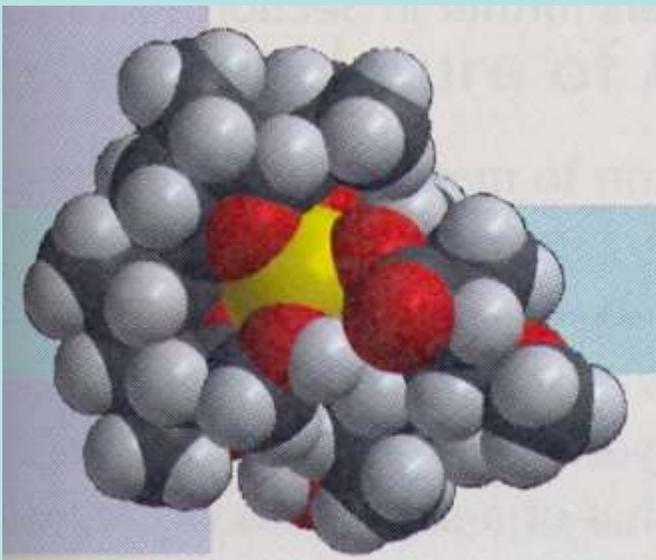
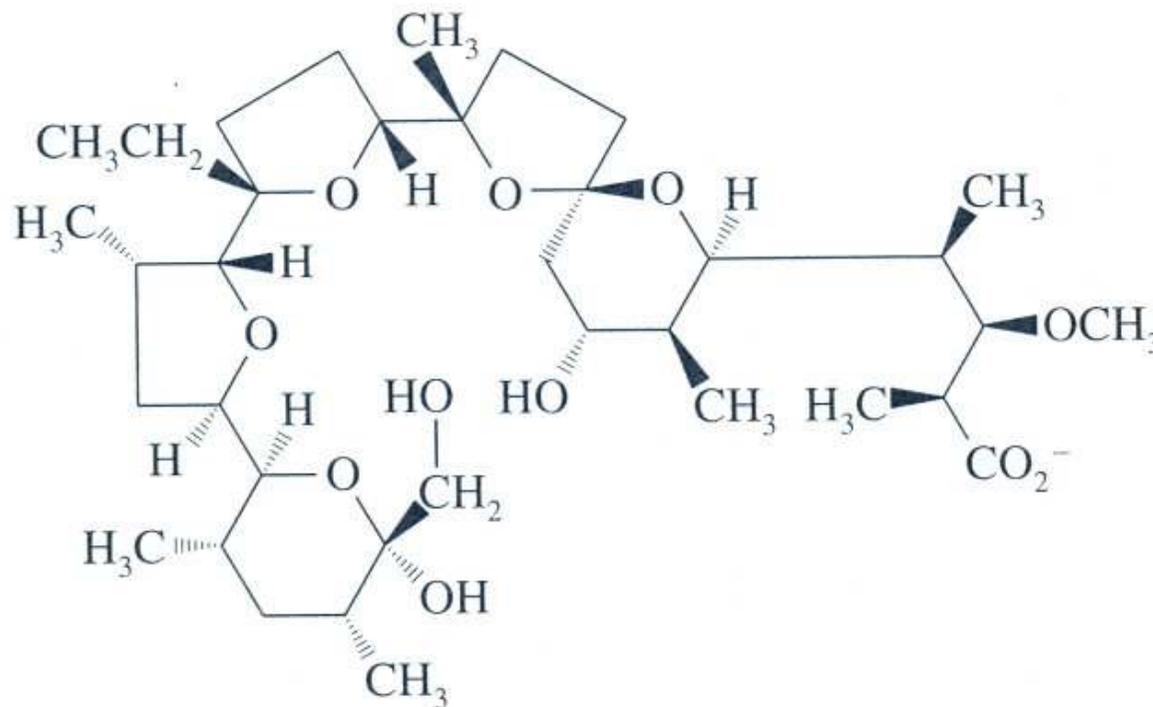


# Álcoois e Éteres

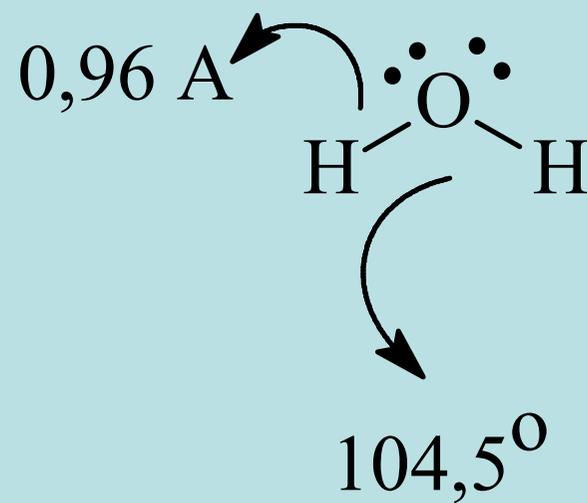
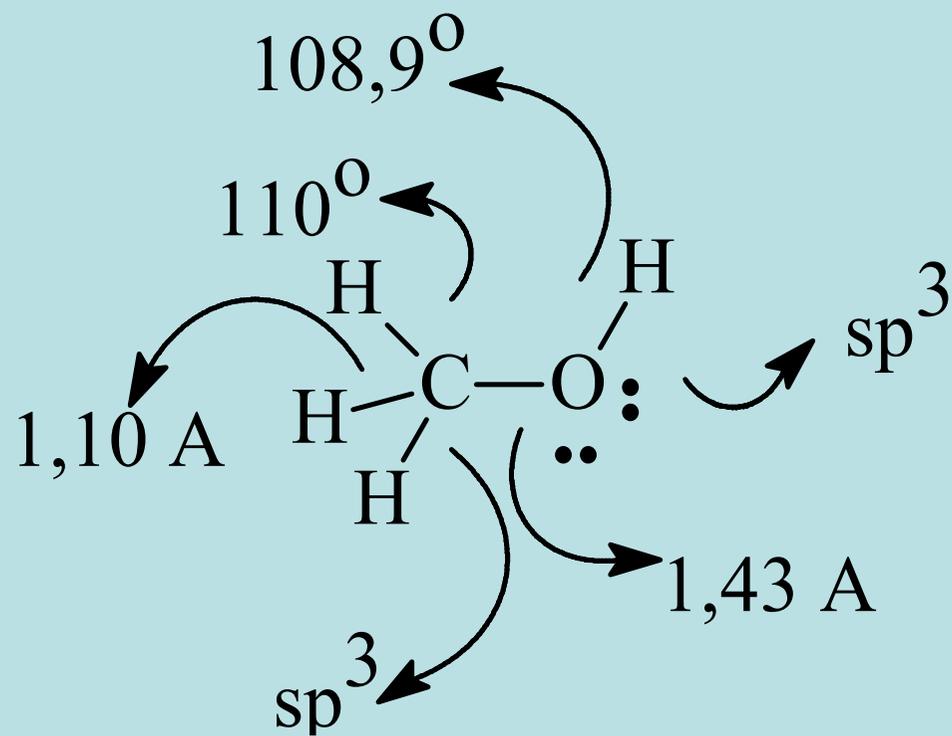
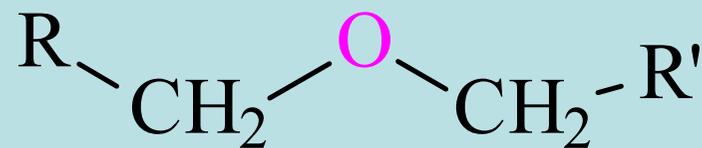
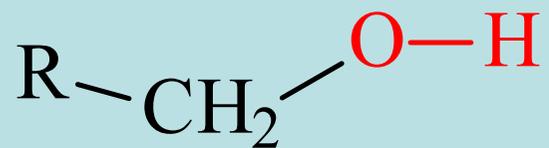
## Aula 14



Monensin é um antibiótico poli-éter que tem a habilidade de transportar íons através da parede celular., é um carregador ionóforo que interage com íons sódio.



**Monensin**



# Álcoois

## Importância dos alcoóis:

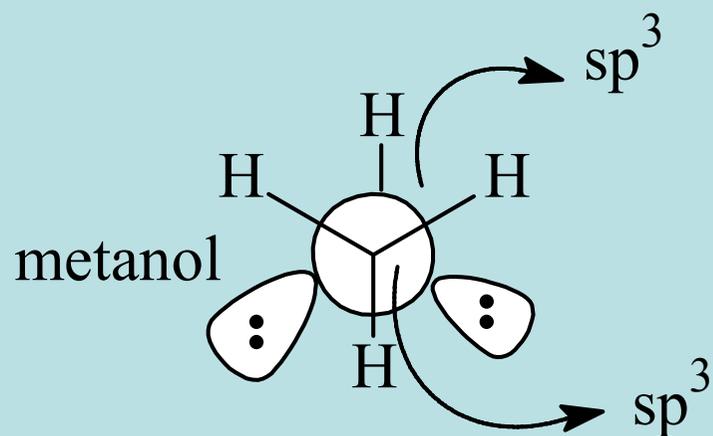
Solventes

Medicamentos

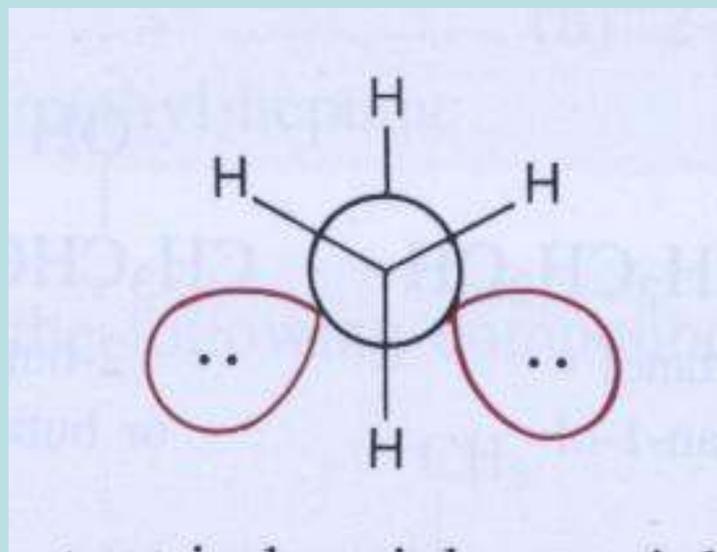
Bebidas

Combustíveis

Alcoóis comuns: metanol, etanol, propanol e butanol



barreira de rotação: 1,1 kcal/mol



## Nomenclatura trivial de alcoóis:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  álcool *n*-butílico

álcool  $\beta$ -cloroetílico

álcool  $\gamma$ -bromobutílico

álcool neopentílico

## Nomenclatura IUPAC

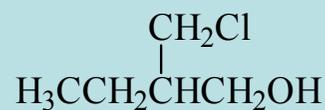
Regra: substituir o "o" do alcano correspondente pelo sufixo "ol", ou seja, alcano → **alcanol**.



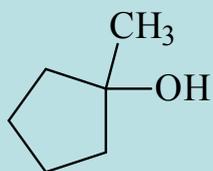
butan-2-ol



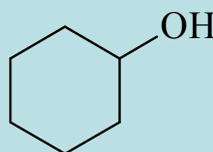
2-cloropropan-1-ol



(2-clorometil)butan-1-ol



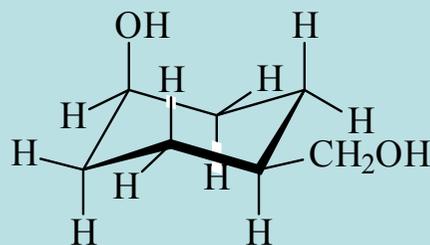
1-metilciclopentanol



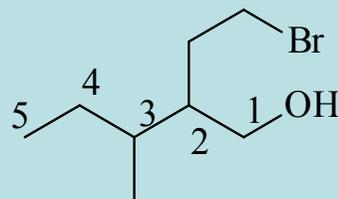
ciclo-hexanol



2-butil-1-heptan-1-ol



*cis*-4-(hidroximetil)ciclo-hexanol  
*cis*-4-(hidroximetil)ciclohexanol



2-(2-bromoetil)-3-metil-pentan-1-ol  
regra da senioridade: álcool  
tem preferência sobre halogênios

Tabela 10.1 Propriedades Físicas de Alcoóis

Composto	Nome IUPAC	p. fusão °C	p. ebulição °C	Densidade $d^{20}$	Solubilidade em água g/100 mL
CH <sub>3</sub> OH	Metanol	-97,8	65	0,791	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	etanol	-114,7	78,5	0,789	∞
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-propanol	-126,5	97,4	0,803	∞
CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	2-propanol	-89,5	82,4	0,786	∞
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-butanol	-89,5	117,3	0,810	8,0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	2-butanol	-114,7	99,5	806	12,5
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	2-metil-1-propanol		107,9	0,802	11,1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	2-metil-2-propamol	25,5	82,2	0,789	∞
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-pentanol	-79	138	0,814	2,2
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	2-pentanol		119,3	0,809	4,9
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHOHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-pentanol		115,6	0,815	5,6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	2,2-dimetil-1-propanol	53	114	0,812	∞
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH	1-hexanol	-46,7	158	0,814	0,7

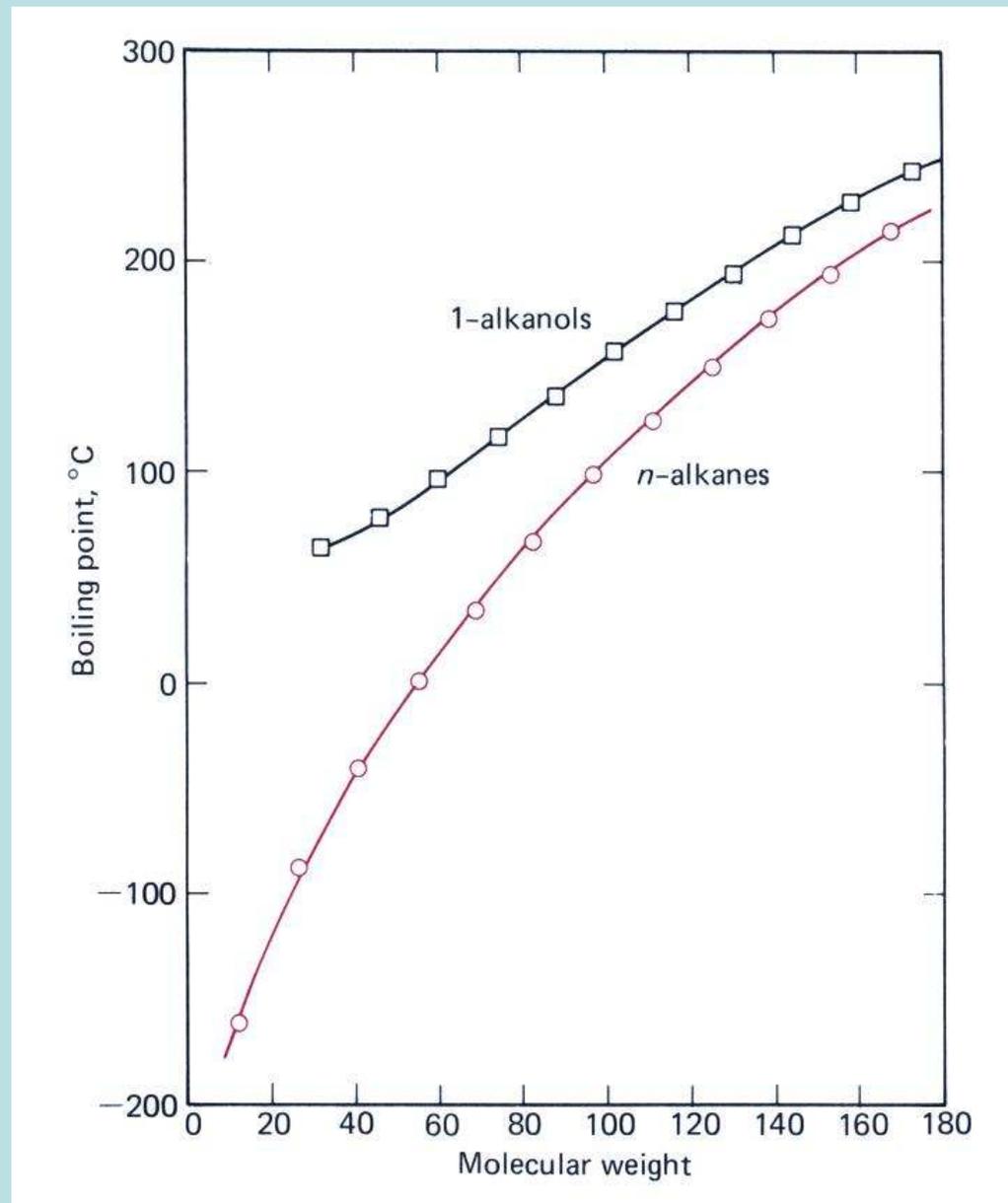
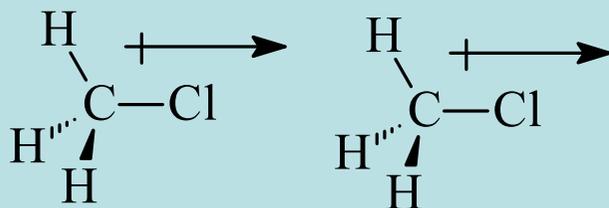
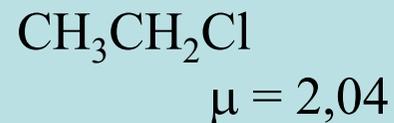
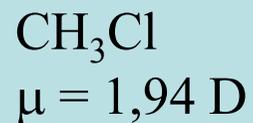
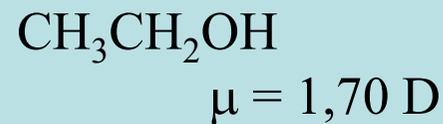
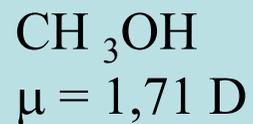
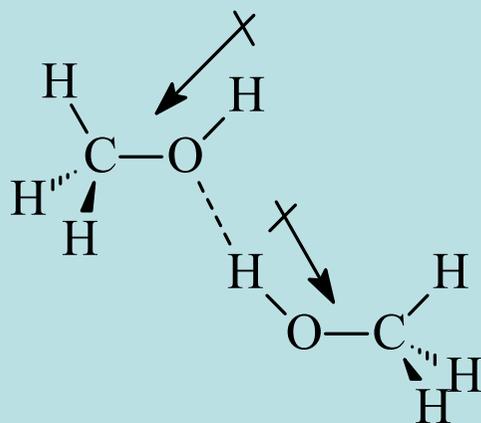


Figura 10.1 Pontos de ebulição de 1-alkanóis em função da massa molecular.

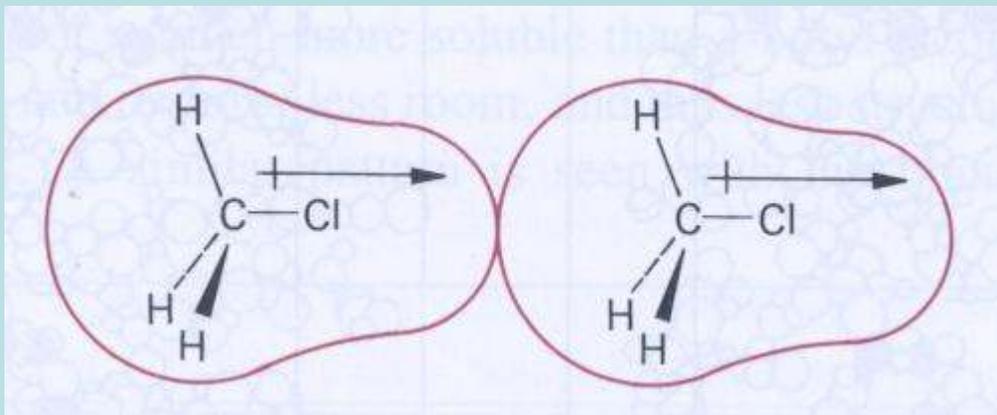
## Momento dipolar:



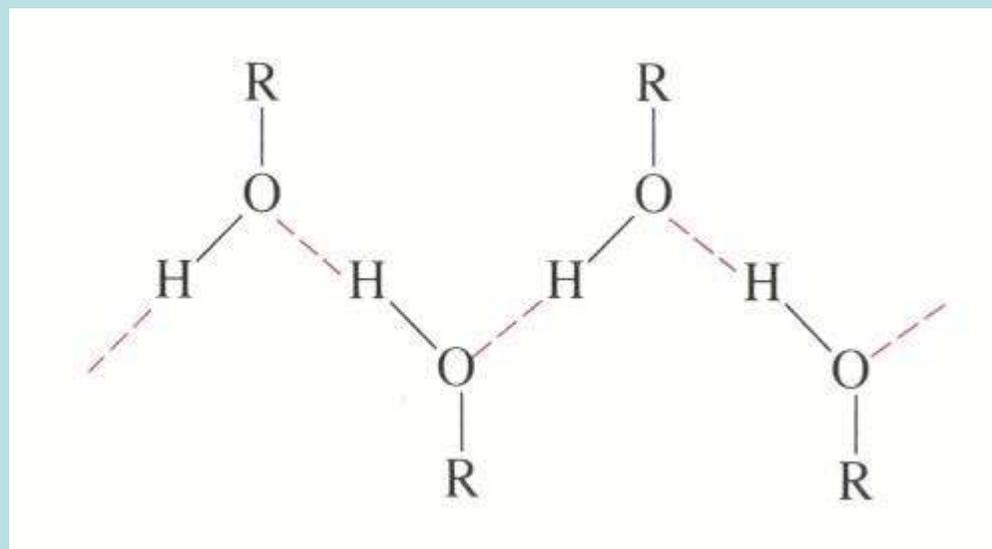
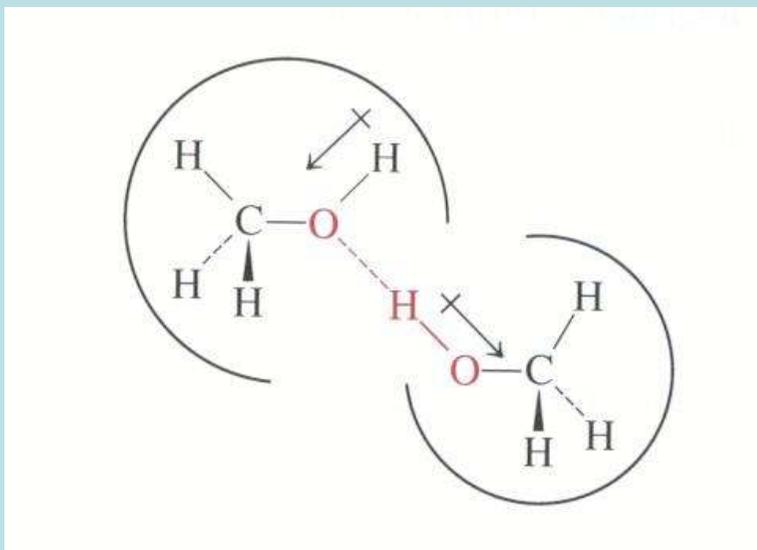
interação eletrostática  
intermolecular  
polo positivo adjacente ao  
polo negativo



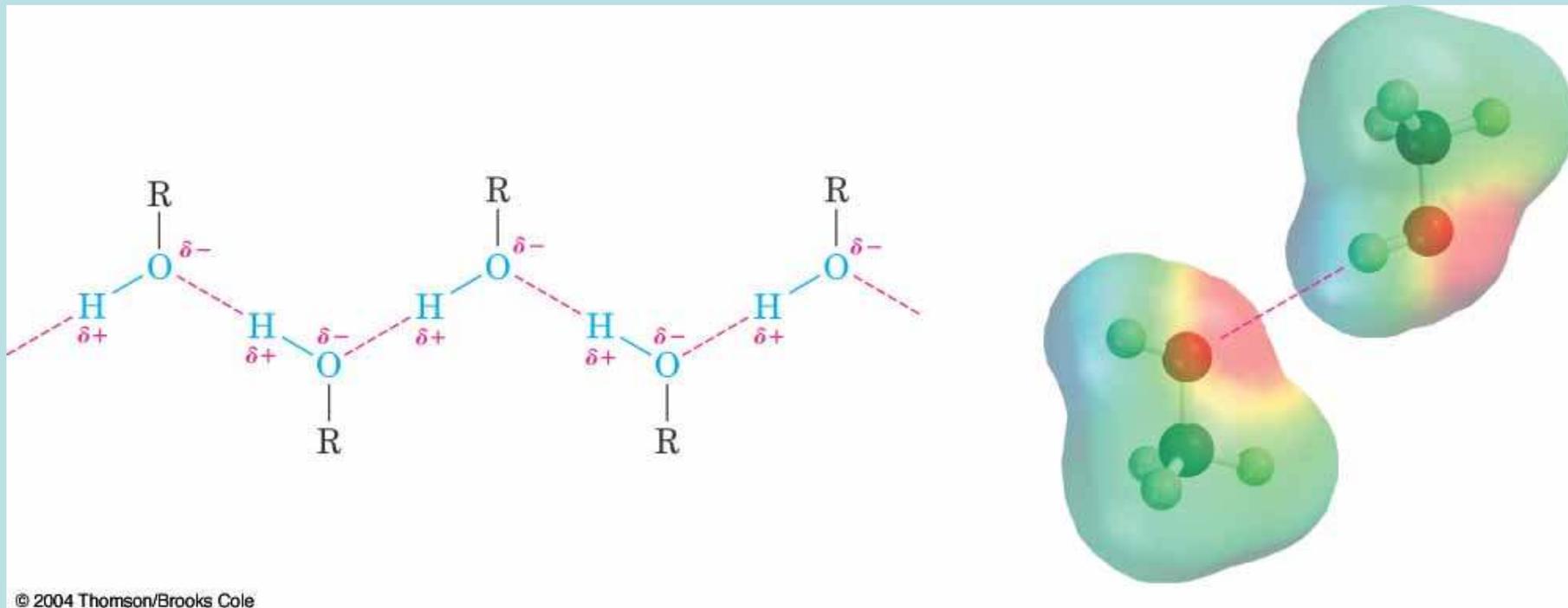
interação intermolecular  
ligação hidrogênio



Devido ao tamanho de *van der Waals* do carbono, o polo negativo e positivo do dipolo não tem uma maior aproximação e a energia eletrostática da atração dipolo-dipolo é relativamente pequena.



Álcoois geram ligações hidrogênicas formando atrações intermoleculares que seguram as moléculas entre si.



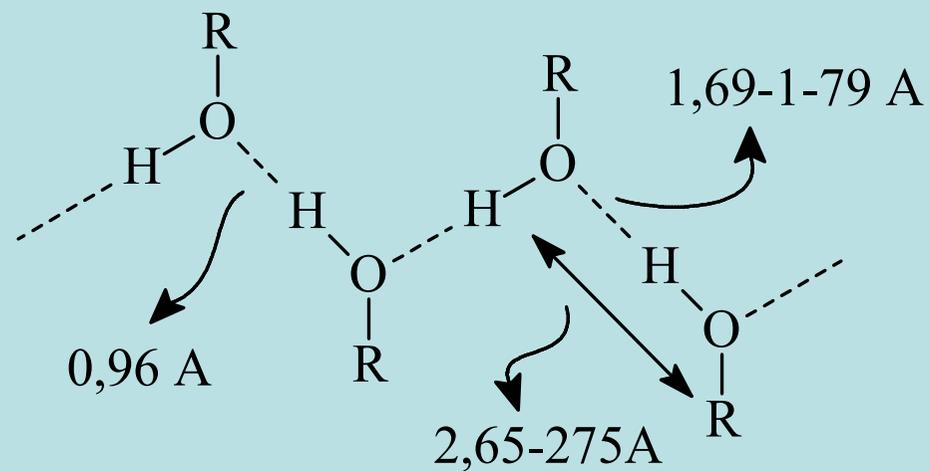


Tabela 10.2 Constantes Dielétricas de Alcoóis

<b>composto</b>	<b>Constante dielétrica</b>	<b>Massa molecular</b>
H <sub>2</sub> O	78,5	18
CH <sub>3</sub> OH	32,6	32
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	24,3	42
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	17,1	56
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	13,9	70
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> OH	6,5	186

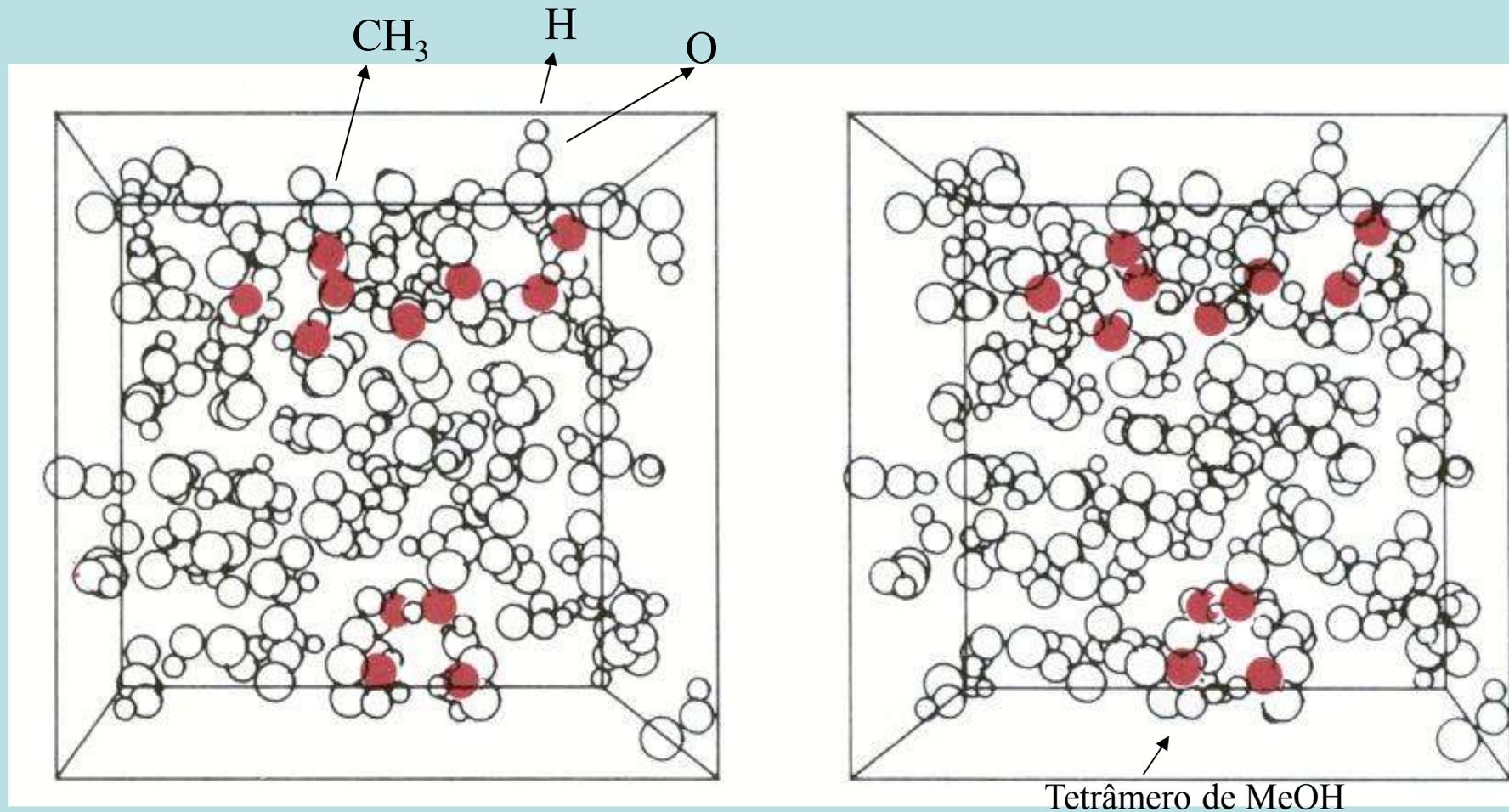
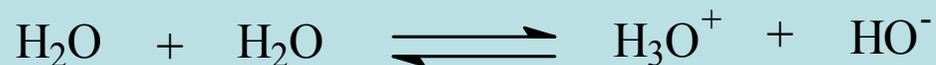


Fig. 10.2 Vista espacial de metanol na forma de um cubo, mostrando as interações hidrogênio. Os círculos maiores representam grupos metilas, os círculos menores são hidrogênios, e os círculo intermediários são oxigênios. Os oxigênios coloridos descrevem uma cadeia e um ciclo de moléculas.

Devido às suas altas polaridades, metanol e etanol são bons solventes para compostos parecidos com sais. Quando a cadeia hidrocarbônica de um álcool torna-se grande ( $> C_{10}$ ), o composto começa a parecer com um alcano.

### Acidez de álcoois: Efeitos Indutivos



$$K_W = [H_3O^+][HO^-] = 1,0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2\text{L}^{-2}$$

$$K = \frac{(10^{-7})(10^{-7})}{(55,5)(55,5)} = 3,25 \times 10^{-18}$$



$$K_{CH_3OH} = [CH_3\overset{+}{O}H_2][CH_3O^-] = 1,2 \times 10^{-17} \text{ M}^2$$



$$K_a = \frac{[H_3O^+][RO^-]}{[ROH]} \quad pK_a = -\log K_a$$

Acidez relativa  $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} > \text{H}_2 > \text{NH}_3 > \text{R-H}$

Basicidade relativa  $\text{R}^- > \text{NH}_2^- > \text{H}^- > \text{RO}^- > \text{HO}^-$

$\text{R-O}^-$  íon alcóxido

Metanol e etanol são tão ácidos quanto a água. Álcoois superiores são menos ácidos.

Tabela.  $pK_a$  de álcoois e de alguns ácidos

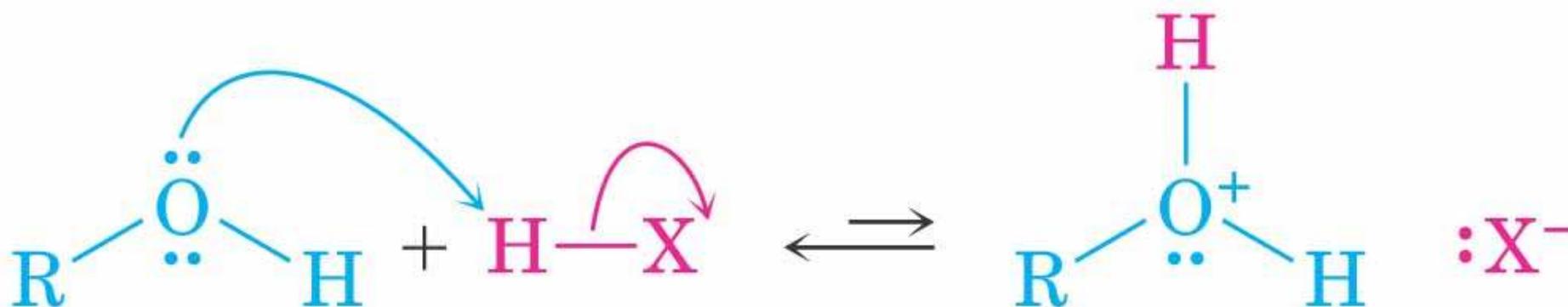
<b>Composto</b>	<b><math>pK_a</math></b>	<b>Composto</b>	<b><math>pK_a</math></b>
$\text{H}_2\text{O}$	15,7	$\text{HCl}$	-2,2
$\text{CH}_3\text{OH}$	15,5	$\text{H}_2\text{SO}_4$	-5
$\text{EtOH}$	15,9	$\text{H}_3\text{PO}_4$	2,15
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18	$\text{HF}$	3,18
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14,3	$\text{H}_2\text{S}$	6,97
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	12,4	$\text{HOCl}$	7,53
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10,0	$\text{H}_2\text{O}_2$	11,64
$\text{CH}_3\text{COOH}$	4,4		

## Acidez e Basicidade de Alcoóis

São fracamente básicos e fracamente ácidos

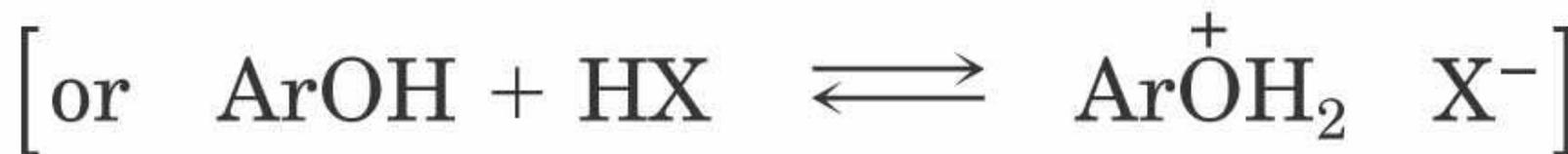
Alcoóis são bases fracas de Bronsted

Alcoóis protonados por ácidos fortes formam íons oxônios,  $\text{ROH}_2^+$



**An alcohol**

**An oxonium ion**



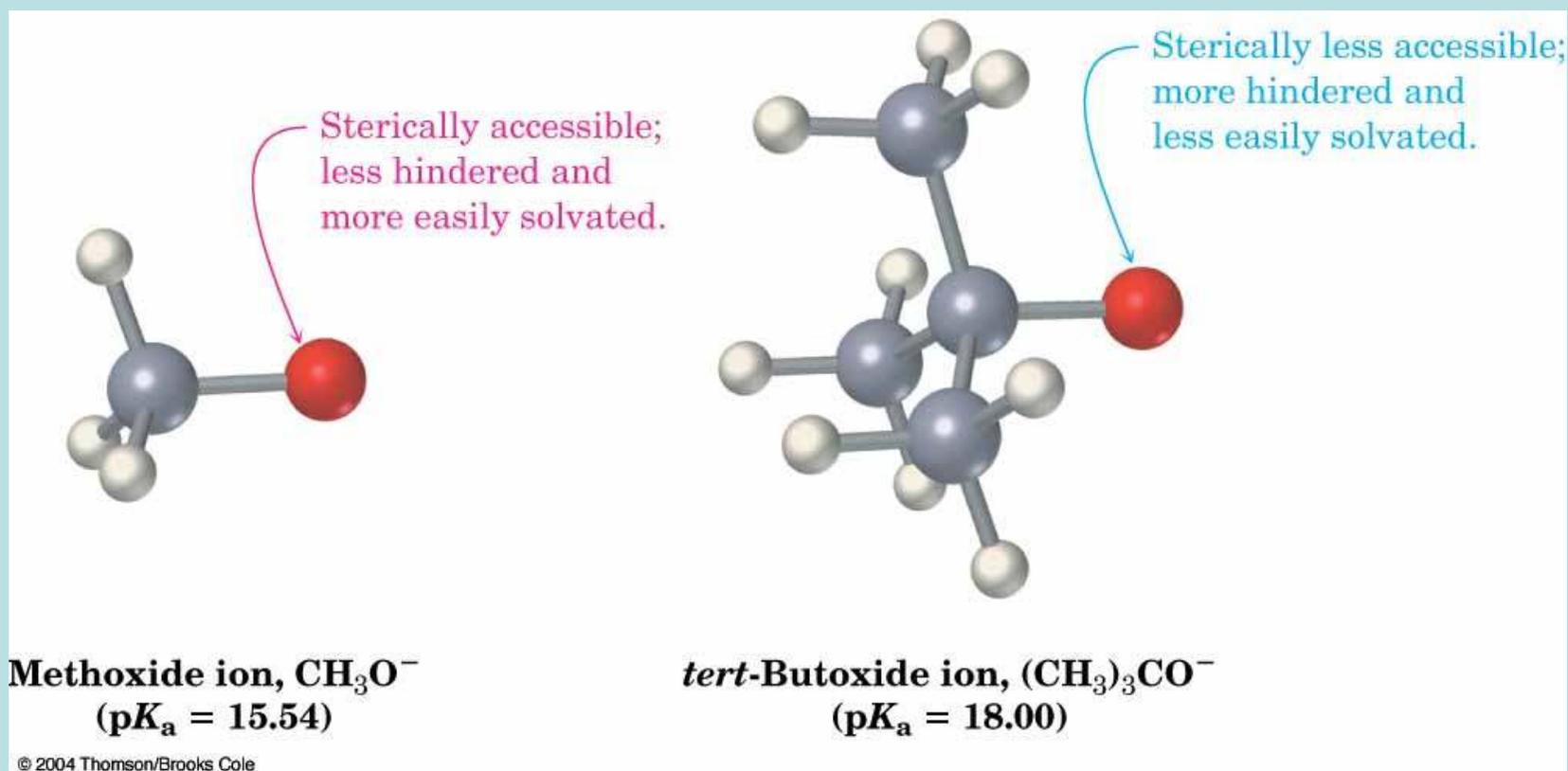
um fenol

Alcoóis simples possuem acidez semelhante a da água

Grupos alquilas tornam a acidez de um álcool mais fraca

Tanto mais facilmente um íon alcóxido for solvatado pela água tanto mais sua formação será energeticamente favorecida

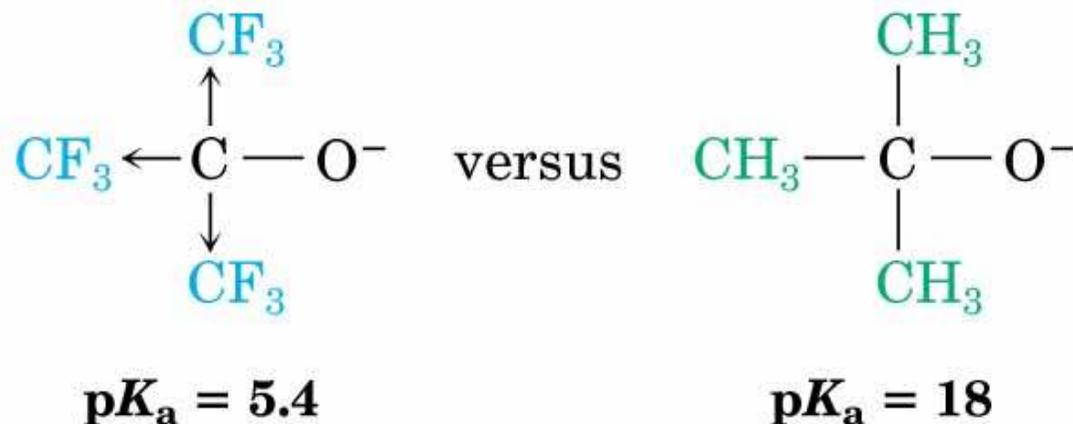
Efeitos estéricos (interação com grupos vizinhos) são importantes



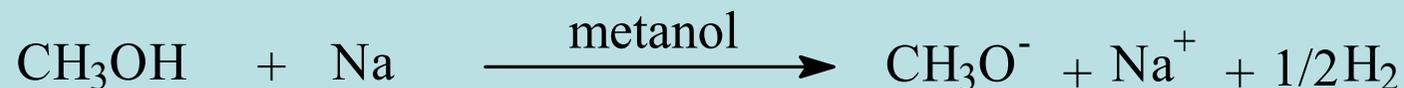
## Efeitos Indutivos

- Grupos retiradores de elétrons tornam um álcool num ácido mais forte pela estabilização de sua base conjugada (alcóxido)

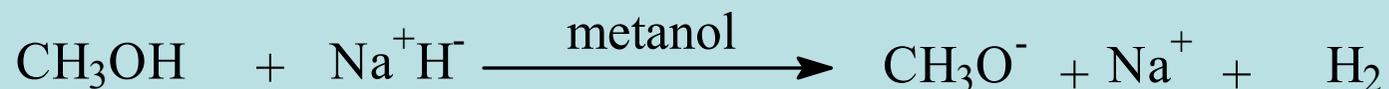
**Electron-withdrawing groups stabilize alkoxide and lower  $pK_a$**



Reações com metais alcalinos: Na ou K



Reações com bases fortes: NaH (hidreto de sódio)



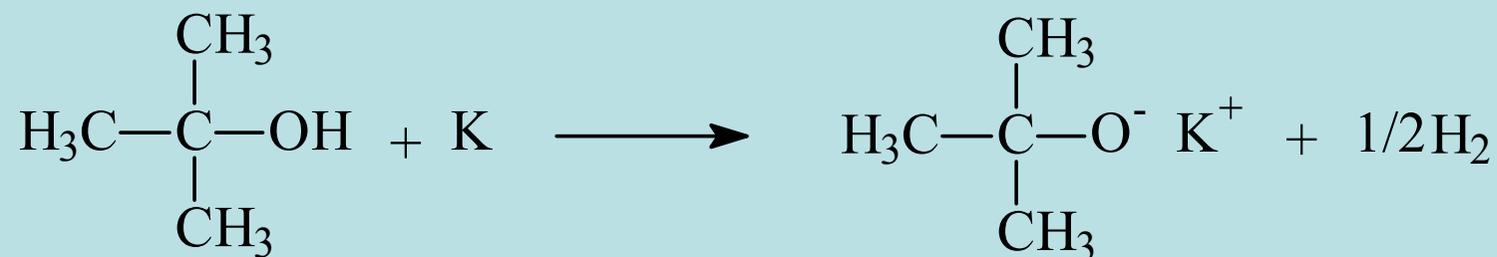
Íons alcóxidos são bases fortes:

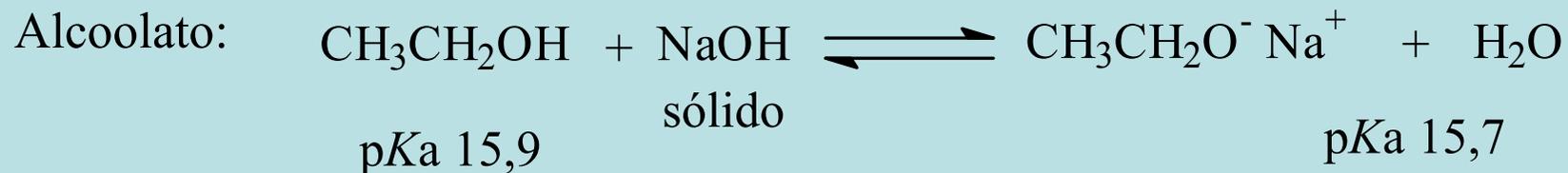
$\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$  metóxido de sódio

alcoolato:  $\text{MeOH} + \text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$  etóxido de sódio

*t*-butóxido de potássio:

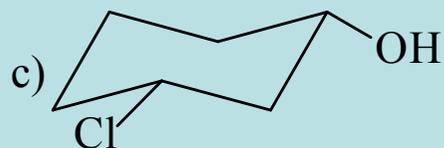




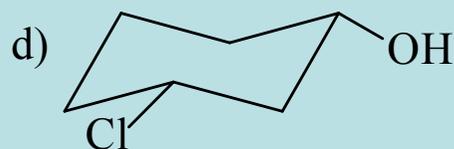
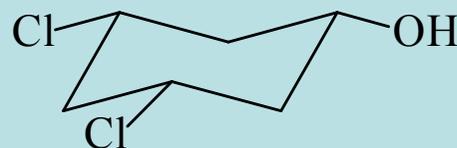
Como a água, alcoóis não são apenas ácidos, mas são também bases.



Exercício 10.5 Para cada um dos pares seguintes, qual é o mais ácido?

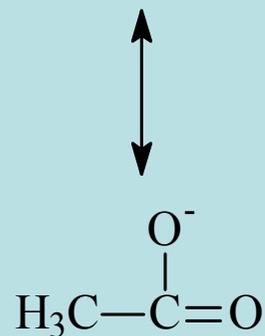
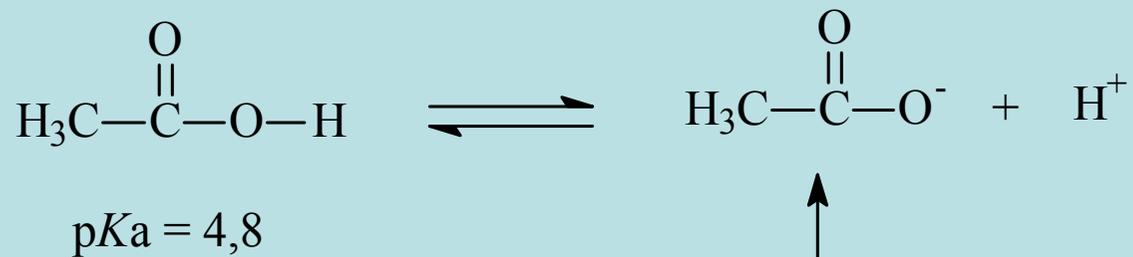
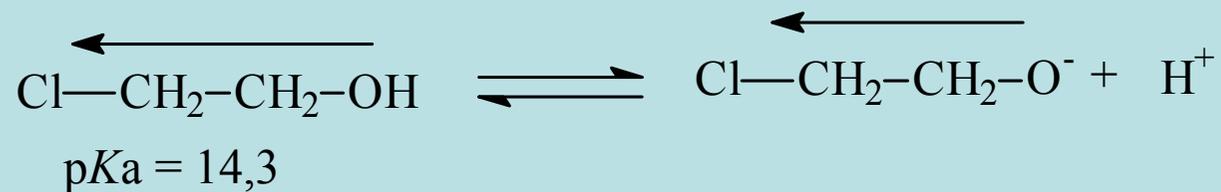
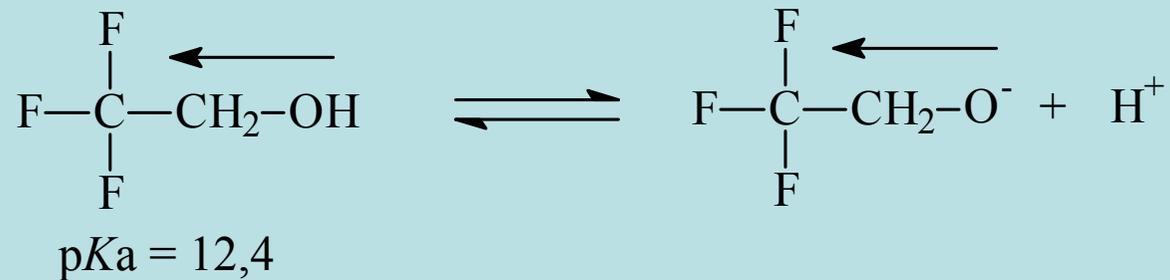


e

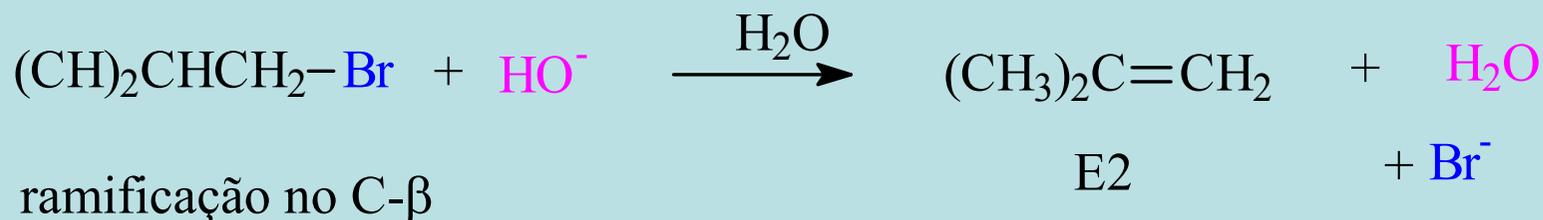
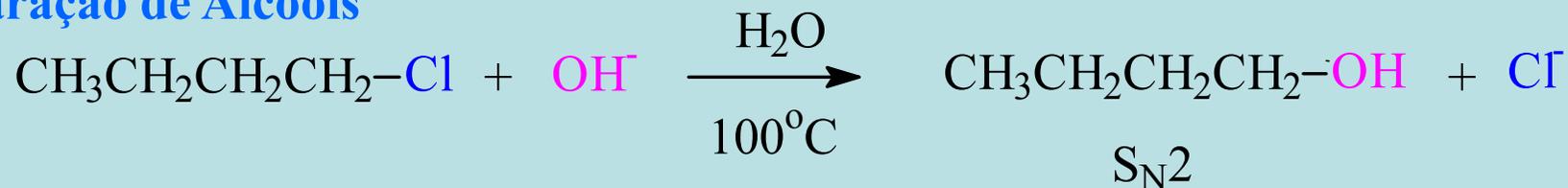


e





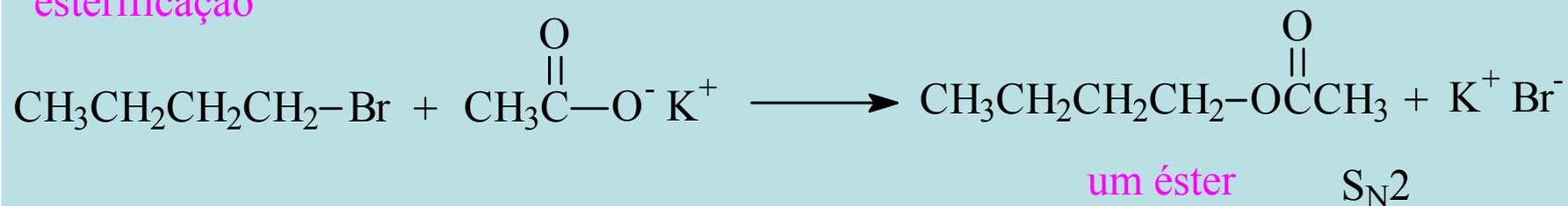
## Preparação de Alcoóis



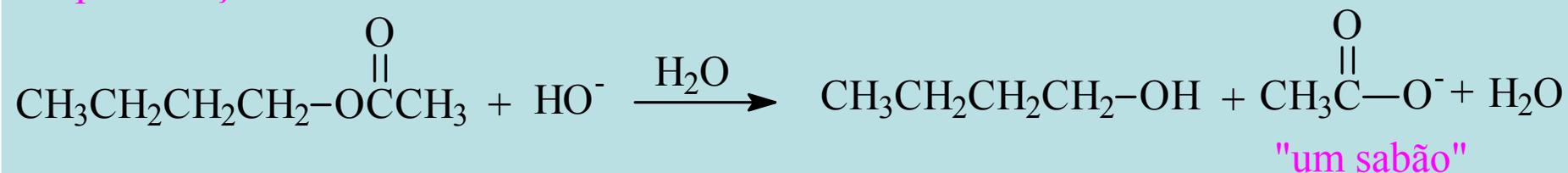
Alternativa para evitar a eliminação concorrente:

Temos um preço a pagar: a reação é em duas etapas

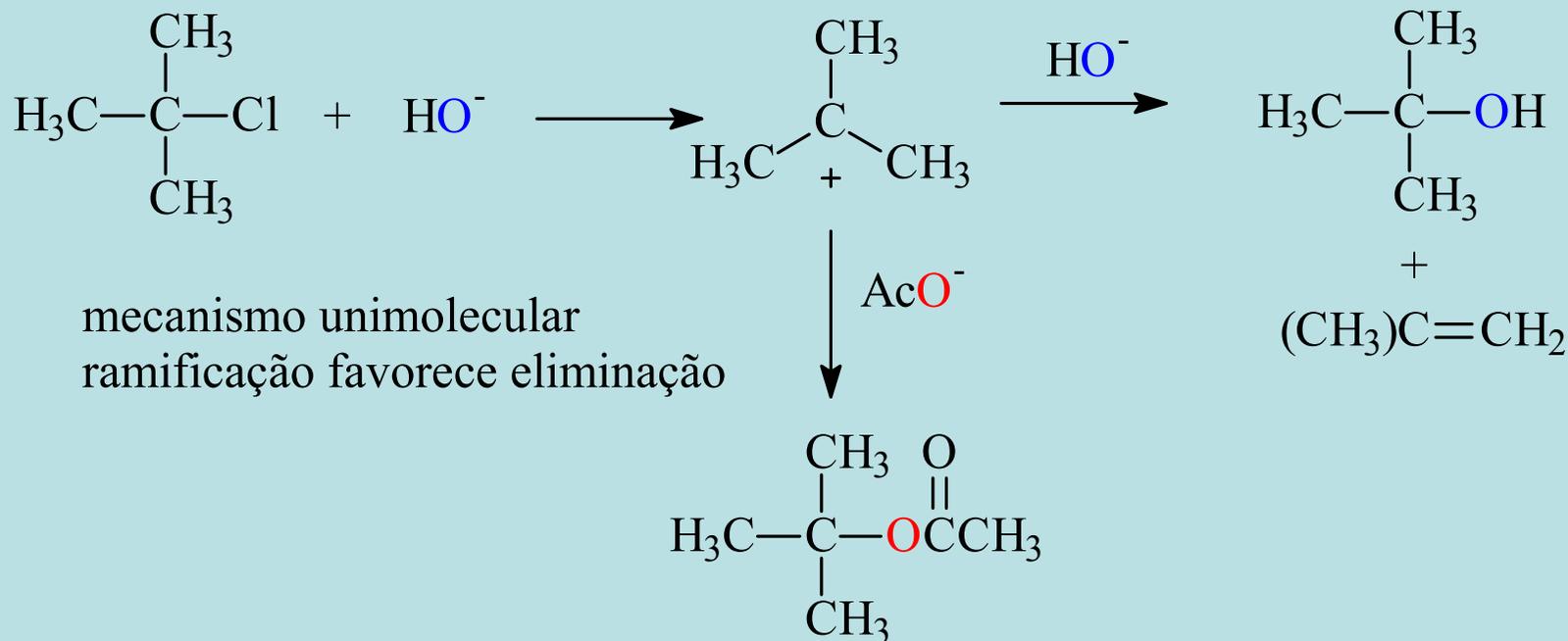
esterificação



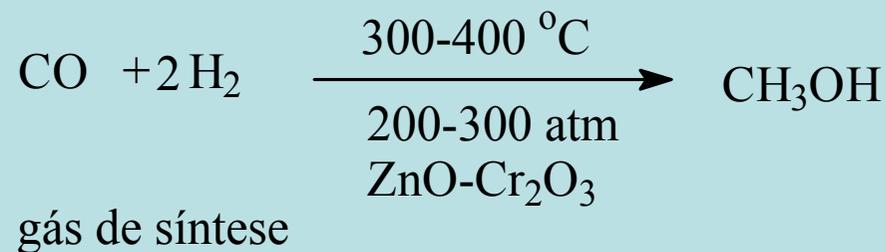
saponificação



Limitação do uso de haletos de alquila para preparação de alcoóis:  
*Em geral haletos de alquilas são preparados a partir de alcoóis!*

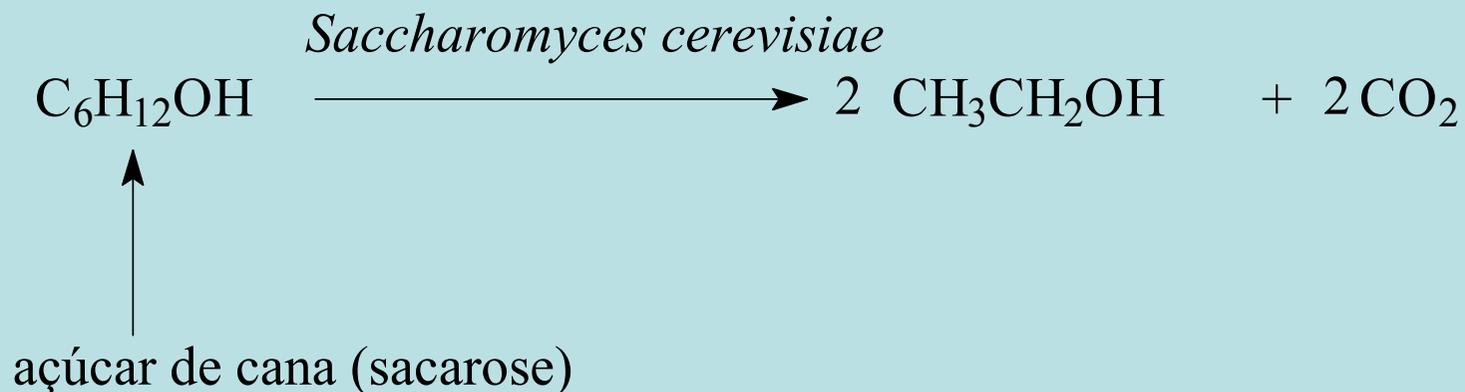


Preparação de metanol “álcool de madeira”: destilação seca de madeira  
 Metanol é tóxico! Importante solvente



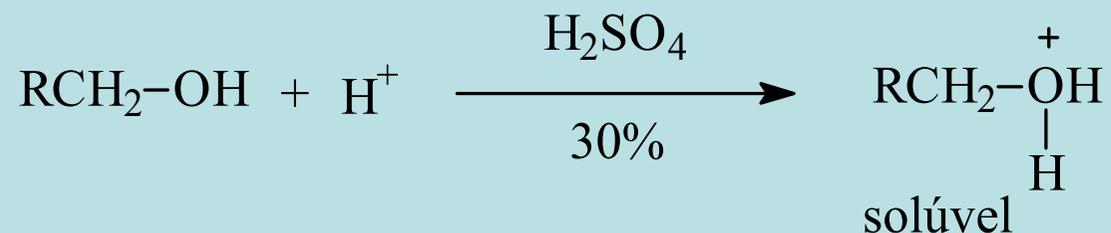
Etanol: fermentação de sacarose, hidratação de etileno ou eteno

Etanol é tóxico em grandes quantidades, uso como solvente e combustível

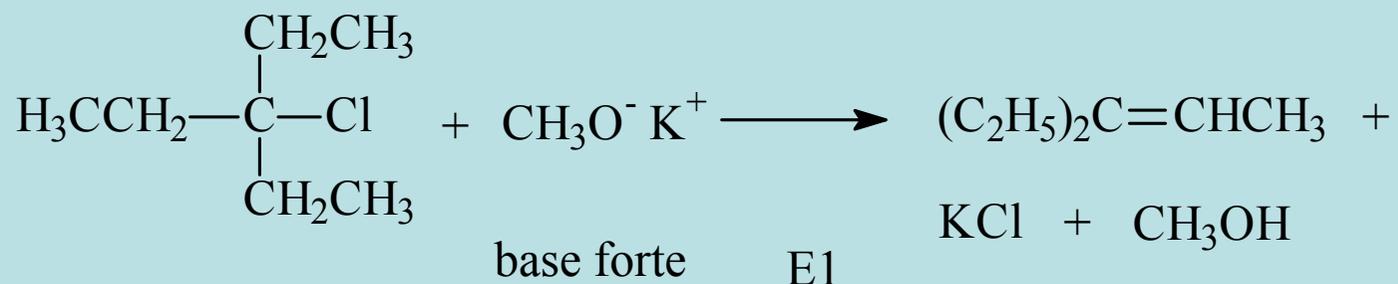
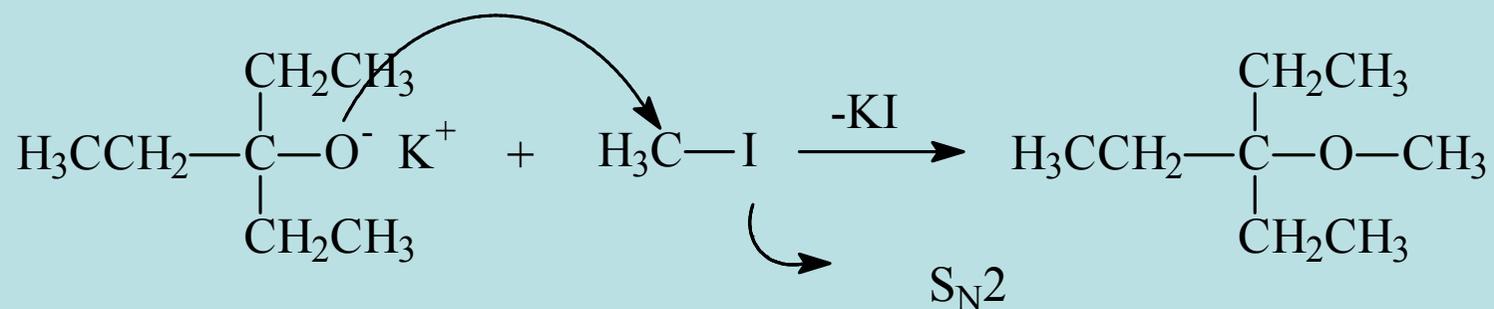
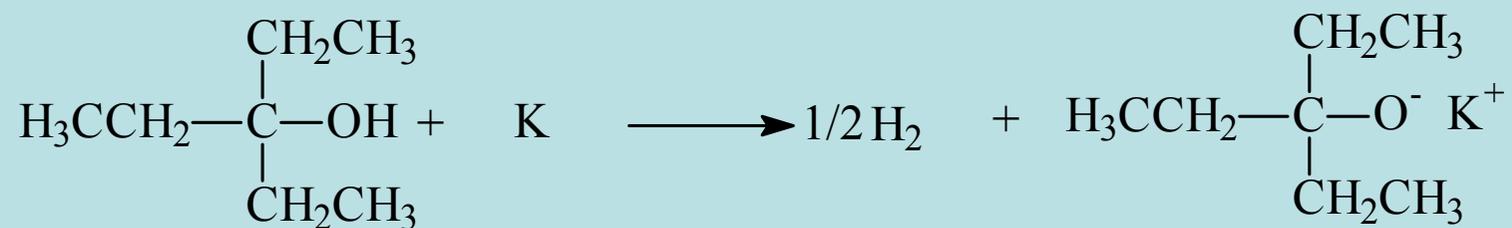


## Reações de Alcoóis

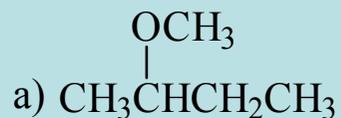
Solubilização de meio ácido sulfúrico



## Reações de alcóxidos com haletos de alquila



Exercício 10.7 Quais dos seguintes éteres podem ser preparados a partir de um álcool e de um haleto de alquila?



### Conversões de alcoóis em haletos de alquila



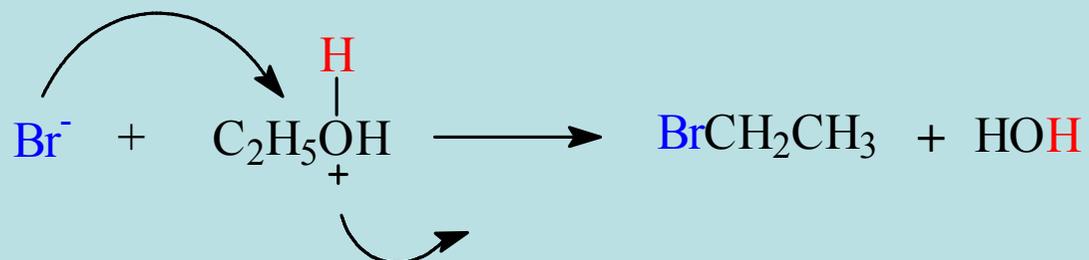
$$K = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][\text{HO}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{Br}^-]} = 10^{-19}$$

adicionando um pouco de  $\text{H}_2\text{SO}_4$



$$K = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{HBr}]} = 10^2$$

Qual é a função do ácido?

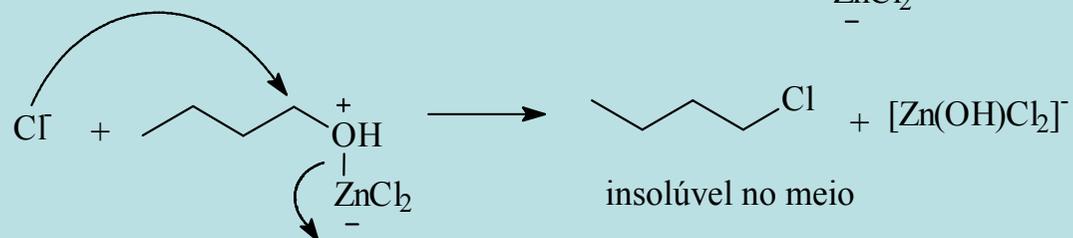
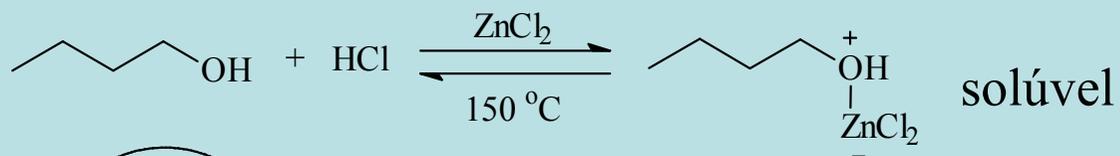


excelente grupo abandonador

### Teste de com reagente de Lucas

Como distinguir quimicamente um álcool 1° de um 2° e de um 3°?

Reagente de Lucas: HCl conc. + ZnCl<sub>2</sub> (sal anidro)



Obs.: reação pelo método precedente funciona bem para álcoois 1°. e 2°, e o mec. é S<sub>N</sub>2; com álcoois 3°. a S<sub>N</sub> é lenta e predomina a eliminação.

Exercício 10.11 Qual produto é formado, quando cada um dos álcoois seguintes, é esperado converter no correspondente brometo de alquila pelo método de deslocamento com sulfonato?

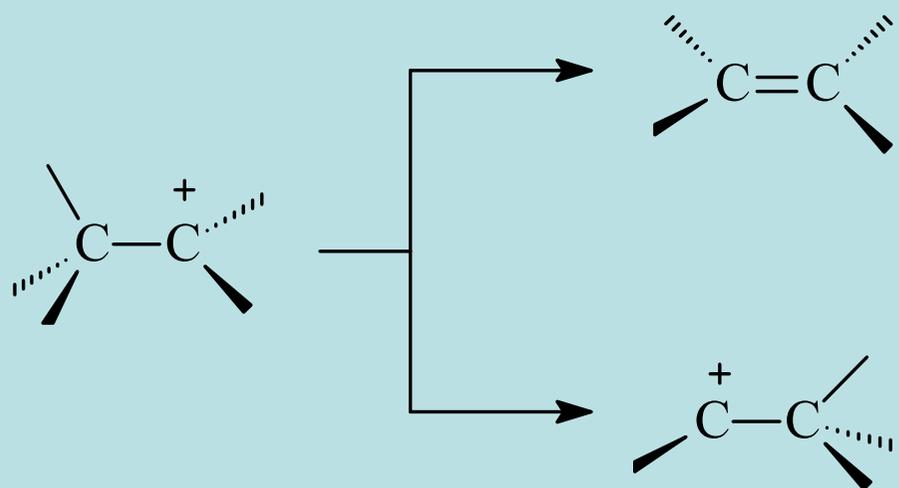
a) (*S*)-2-pentanol

b) *cis*-4-metilciclo-hexanol

## Rearranjos de carbocátions

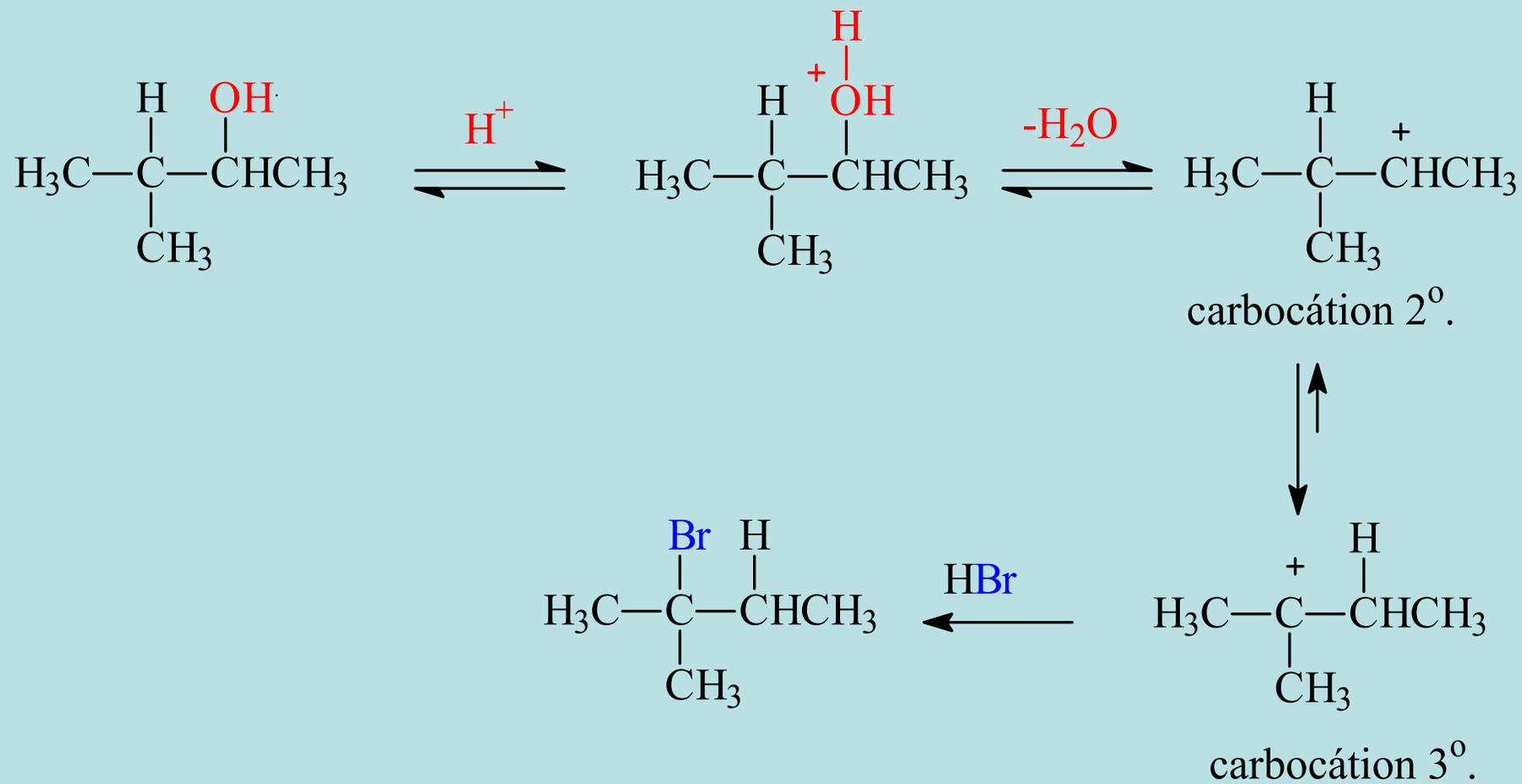
Álcoois secundários podem reagir pelo mecanismo S<sub>N</sub>2, S<sub>N</sub>1, ou ambos simultaneamente. Álcoois em meio ácido facilmente formam carbocátions (reações, com HBr, HCl-ZnCl<sub>2</sub>) e a S<sub>N</sub> é unimolecular.

Reações possíveis de carbocátions:

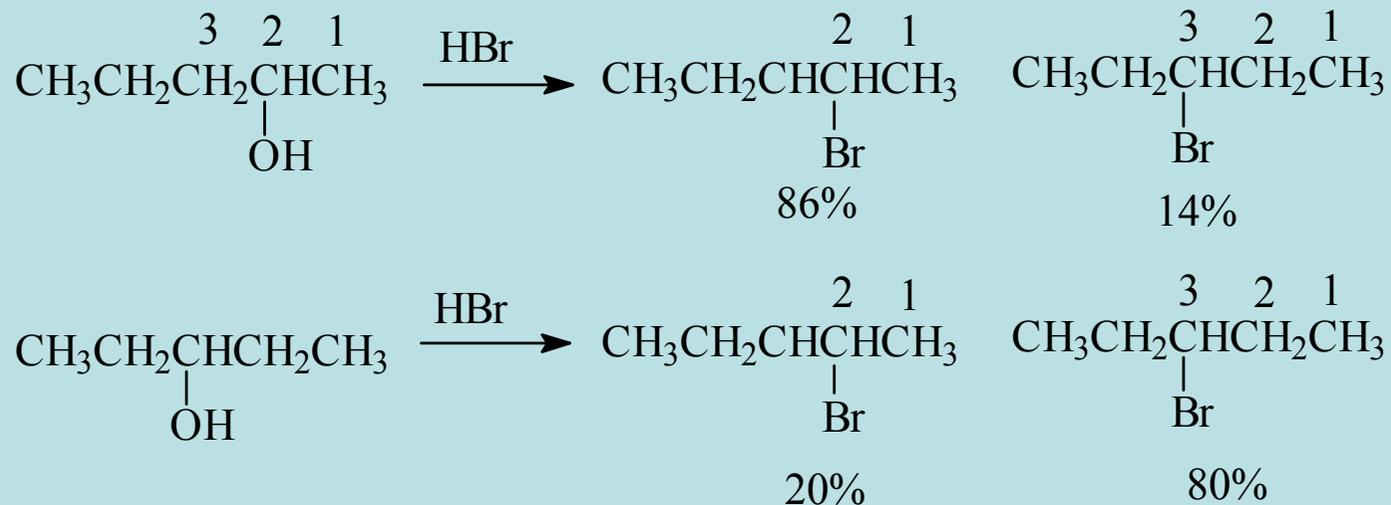


rearranjo intermolecularar  
um novo carbocátion

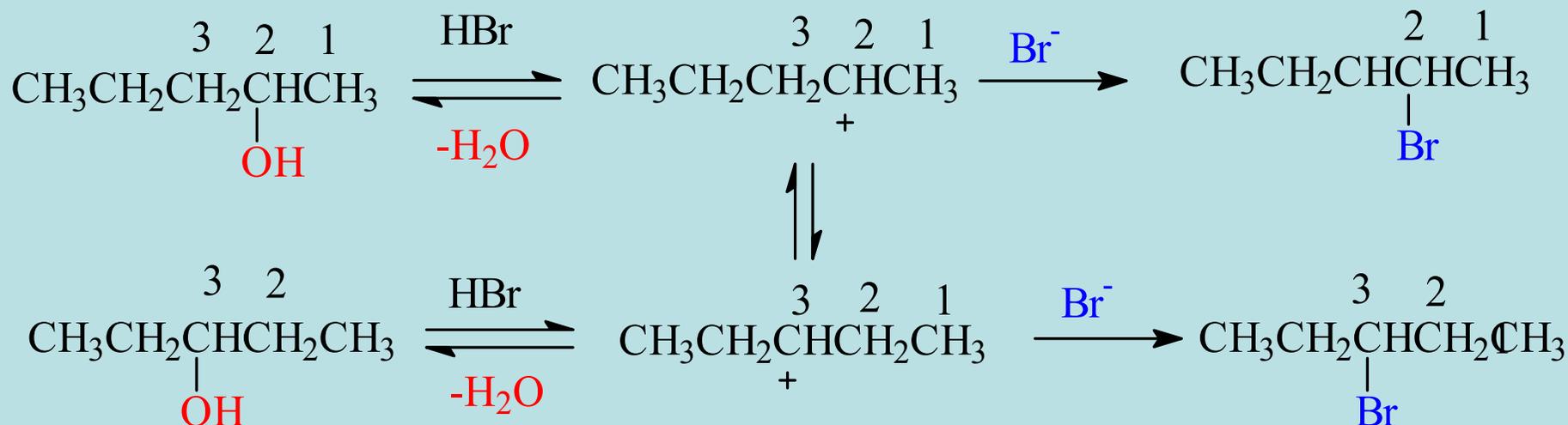
Força motriz para o rearranjo formando um novo carbocátion: o novo carbocátion formado é mais estável que o precedente.



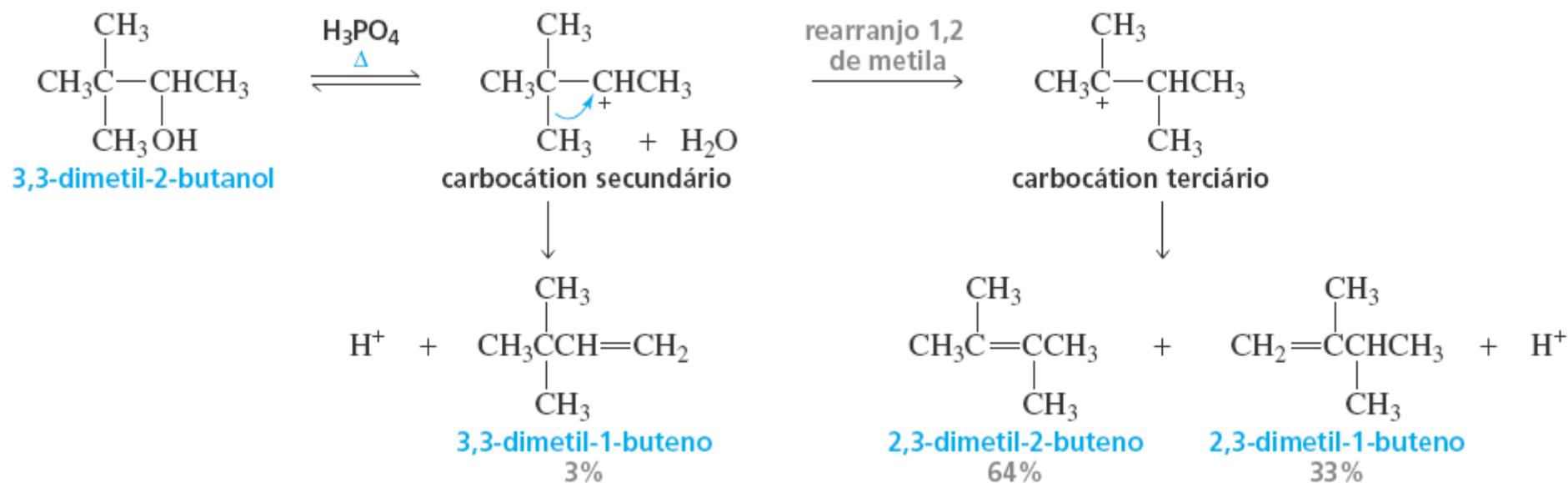
A ramificação do C- $\beta$  dificulta uma reação  $S_N2$ , como o meio é ácido, prevalece a formação do intermediário carbocátion, que sofre rearranjo para o cátion mais estável.



Mecanismo:



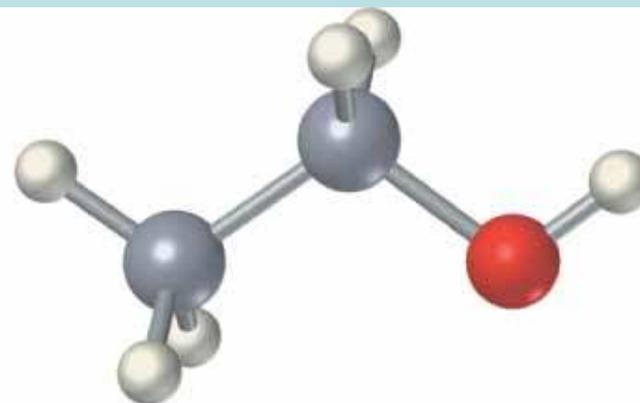
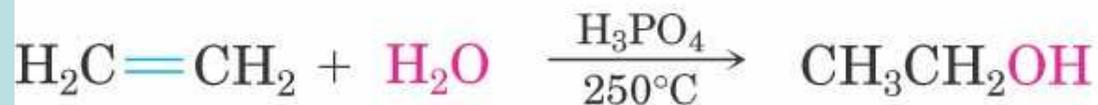
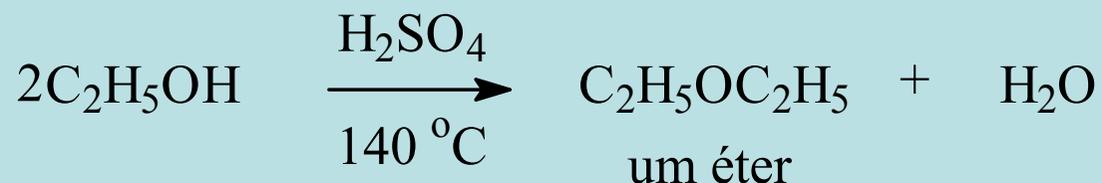
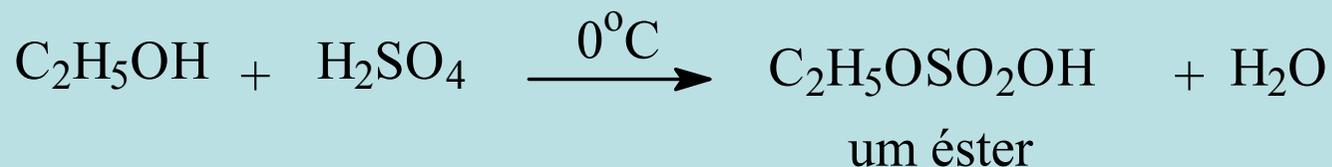
## Observe o rearranjo do carbocátion



Exercício 10.14 Sugira um método de preparação para cada um dos seguintes haletos de alquila, a partir de um álcool.

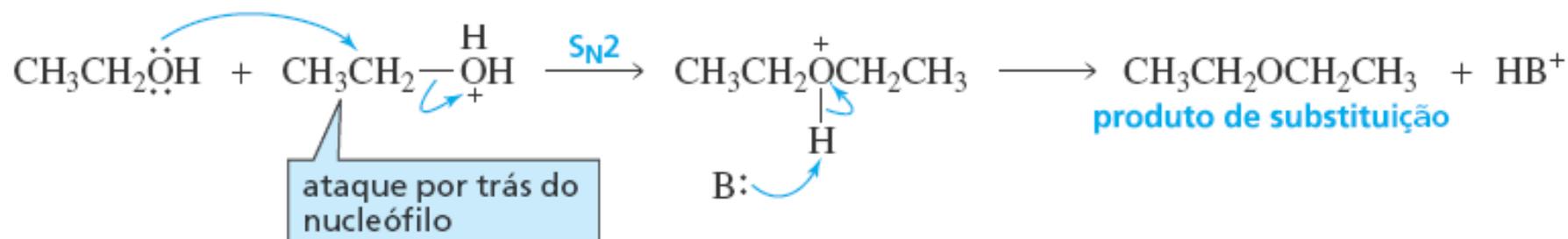
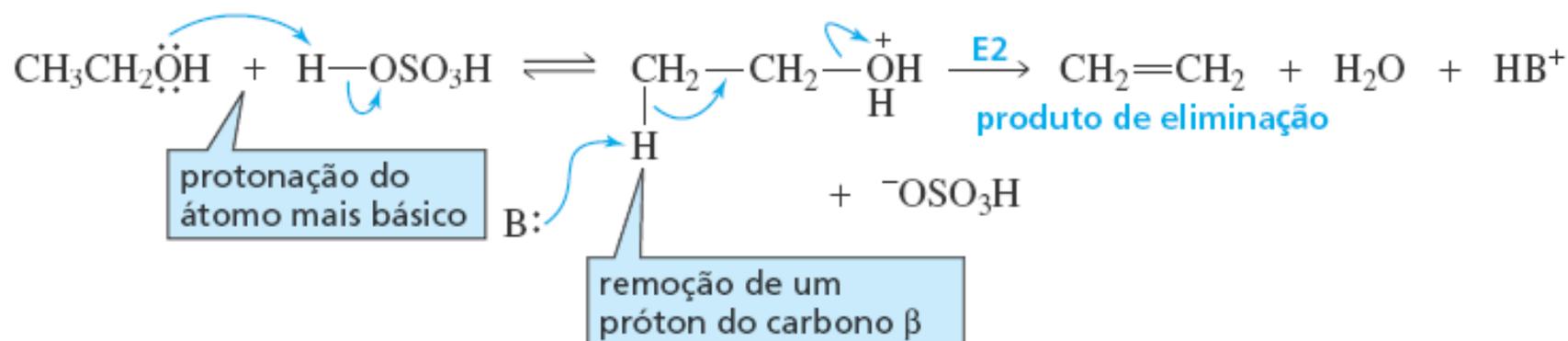
- a) 3-cloro-3-etilpentano
- b) 1-cloropentano
- c) 3-(bromometil)pentano
- d) (*S*)-2-bromo-octano
- e) *trans*-1-cloro-3-metilciclo-hexano

### Desidratação de alcoóis: formação de éteres e alquenos

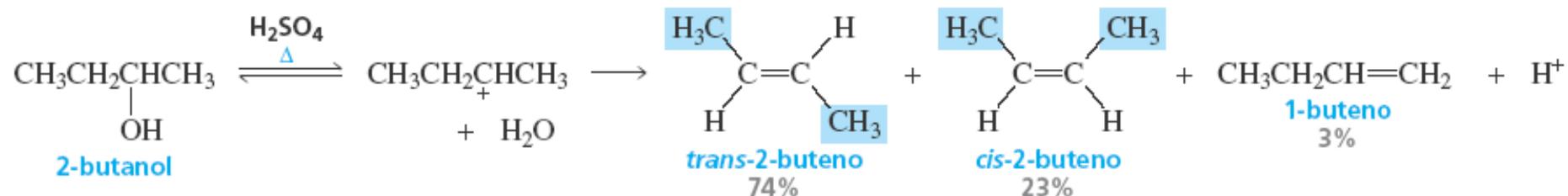


# Alcoóis Primários Sofrem Desidratação por Mecanismo E2

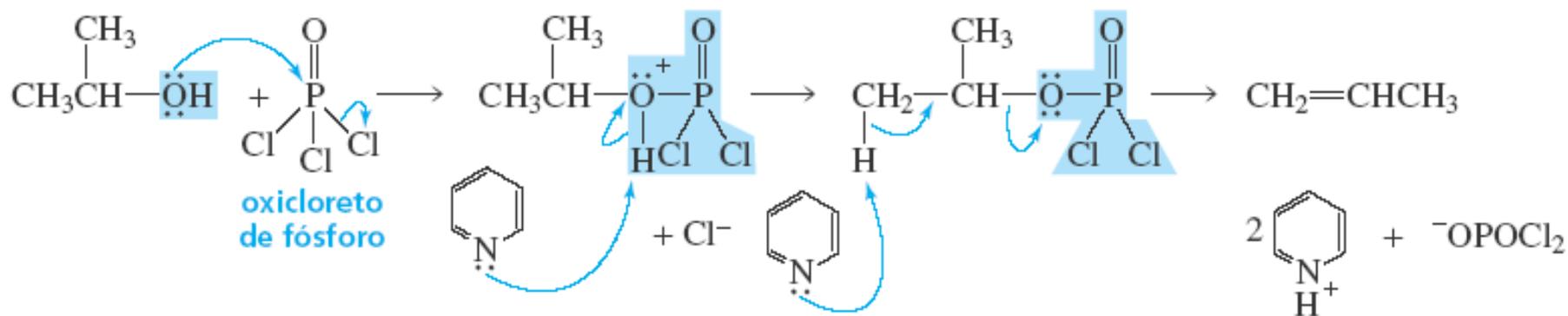
mecanismo de desidratação (E2) e substituição competitiva (S<sub>N</sub>2)

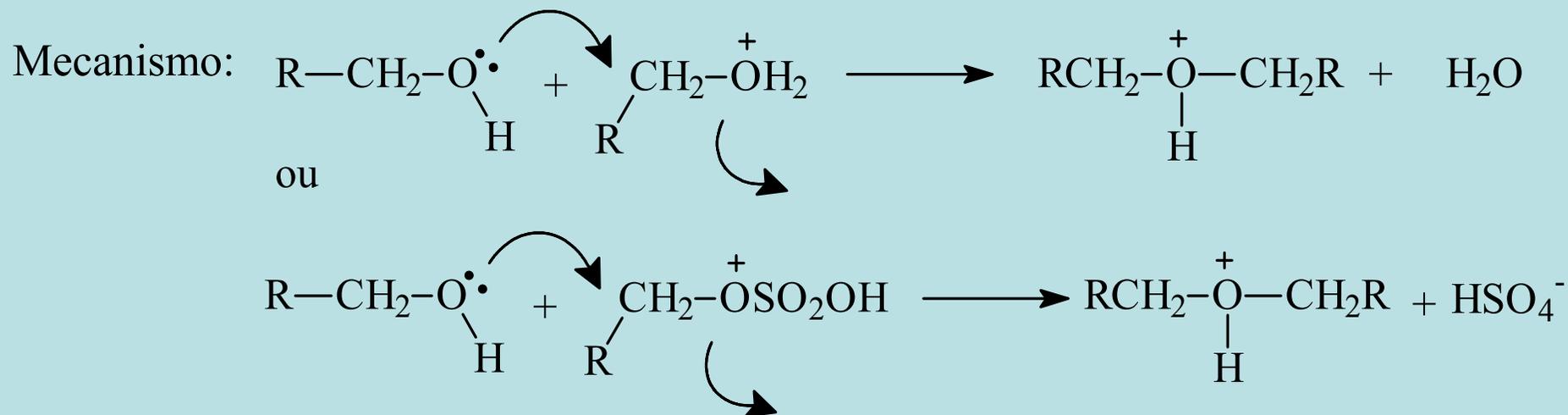


## O Resultado Estereoquímico da Desidratação E1:



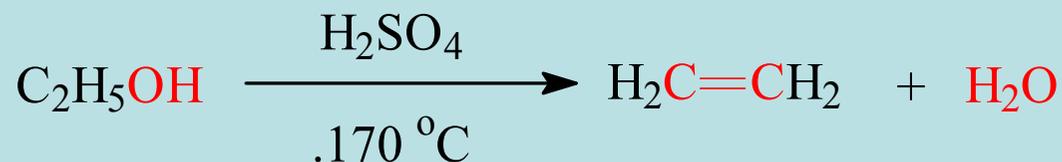
## Uma Condição mais branda para Desidratar um Álcool



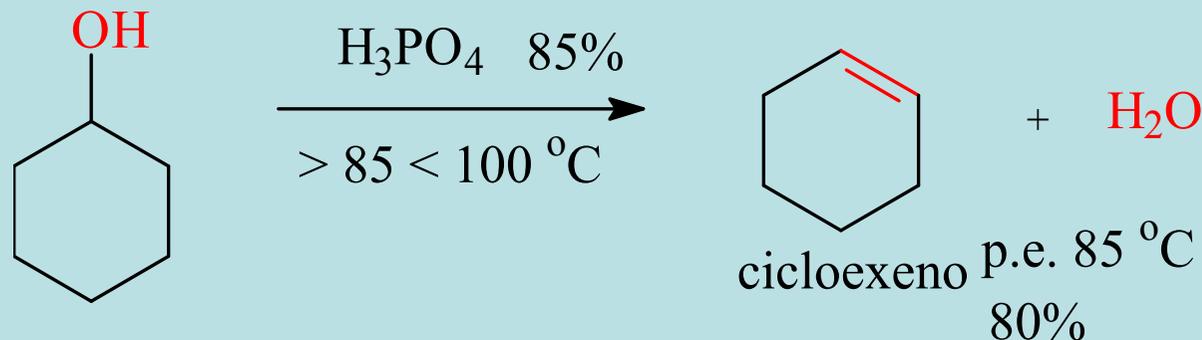


Funciona bem para álcoois primários.

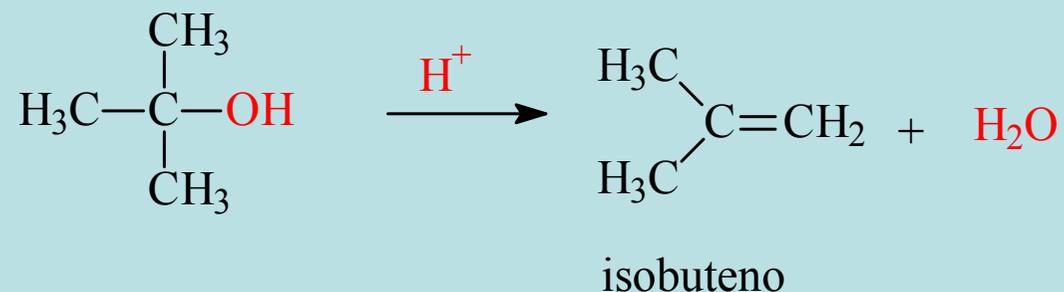
Em temperaturas elevadas pode ocorrer eliminação:



Com álcoois secundários e terciários pode ocorrer eliminação em temperaturas não tão elevadas:

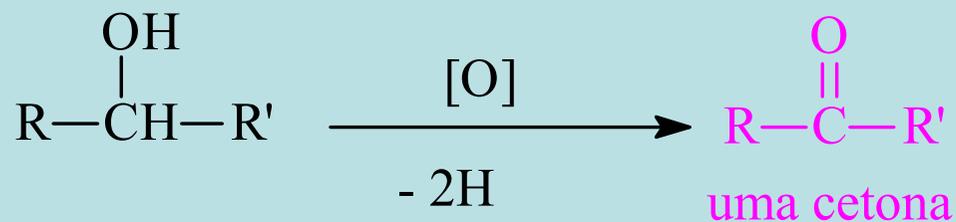
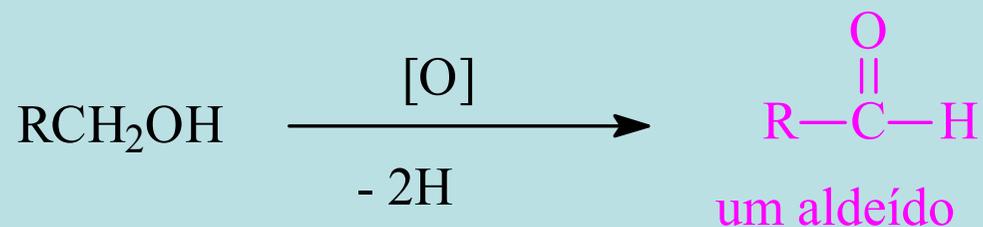


Álcoois terciários eliminam H<sub>2</sub>O facilmente:



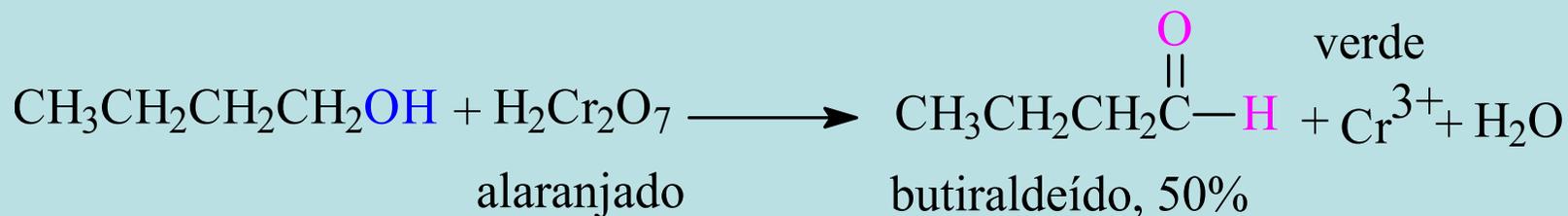
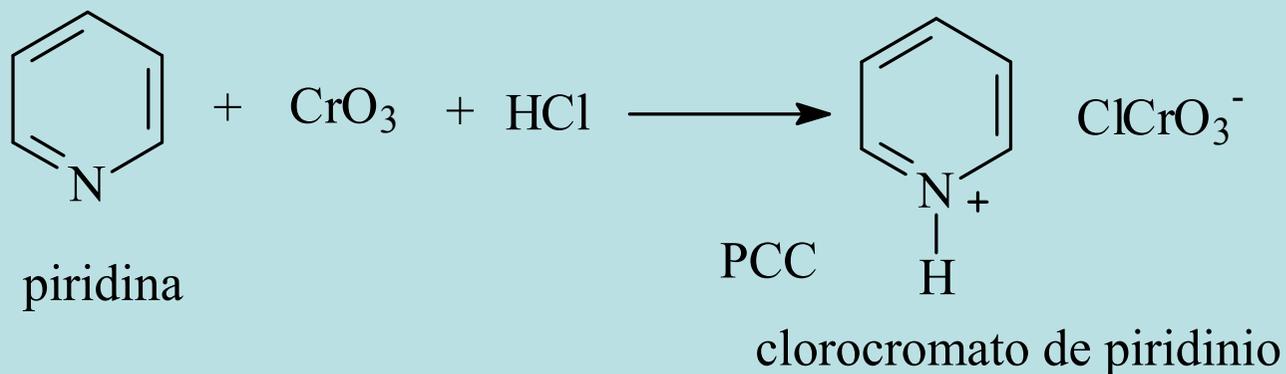
Exercício 10.15 Explique porque a desidratação de um álcool catalisada por ácido não é um método desejado para a preparação de 1-buteno.

### Oxidação de alcoóis. Formação de aldeídos e cetonas



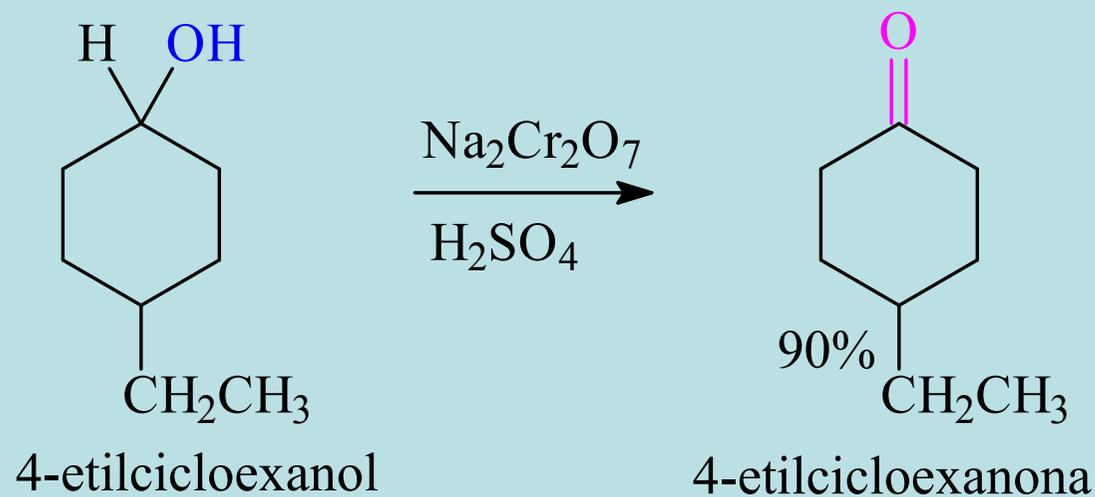
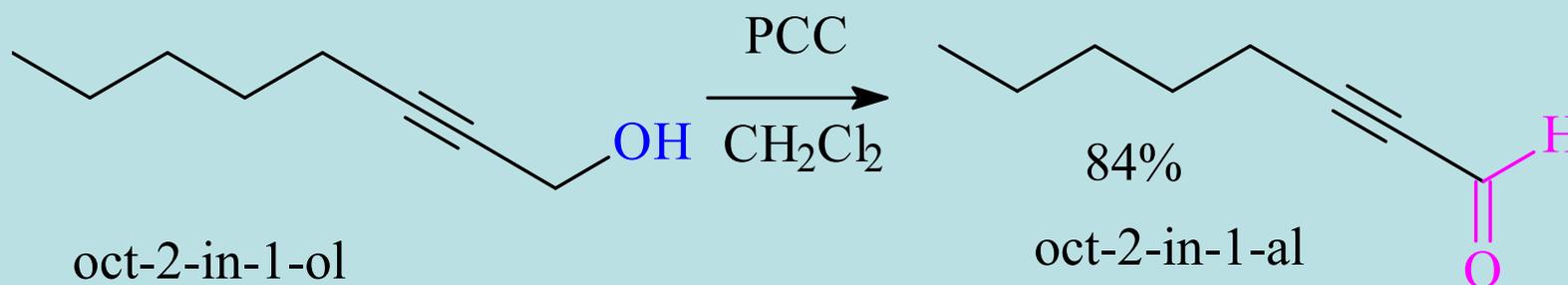
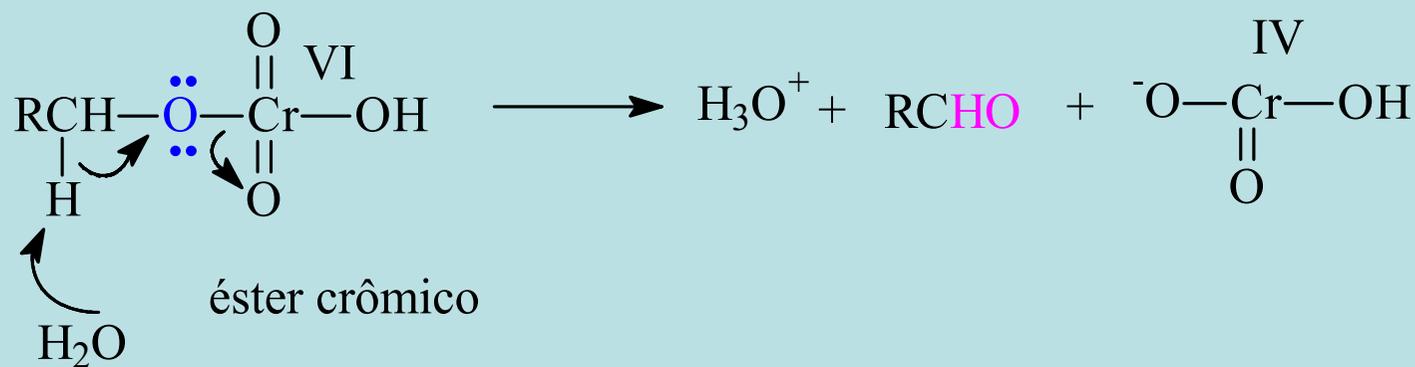
Oxidantes usuais: Cr(VI) colorido → Cr(III) levemente verde

CrO<sub>3</sub> anidrido crômico (solúvel em H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

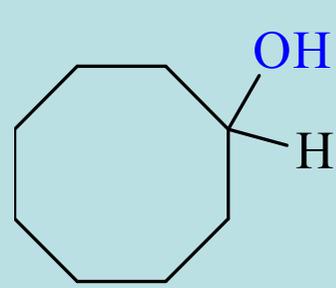


deve ser destilado imediatamente para evitar a sobre-oxidação

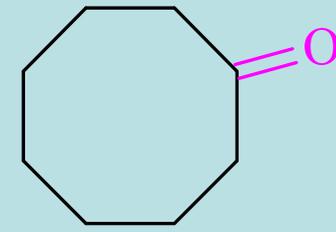
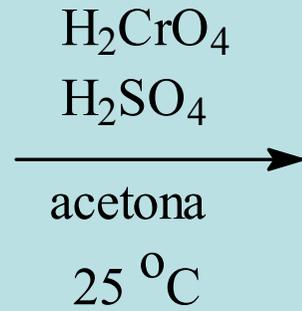




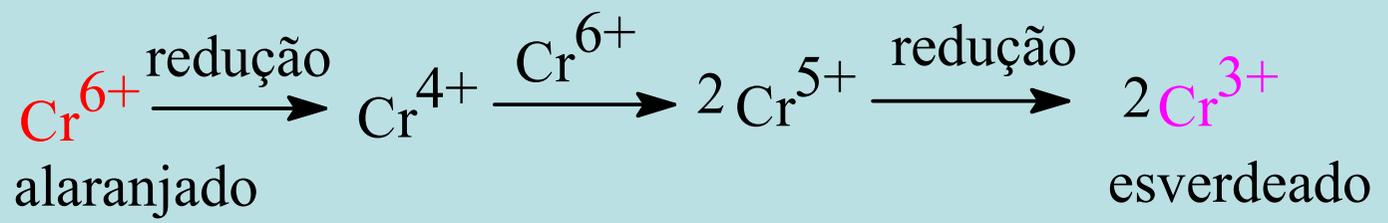
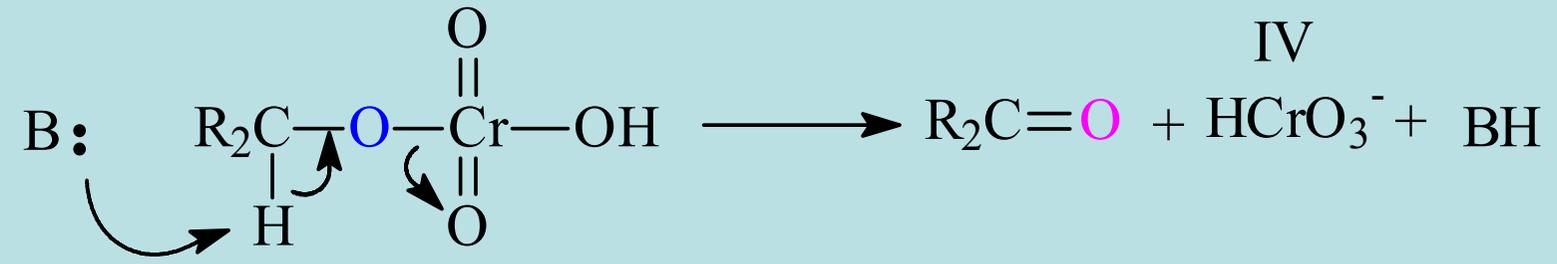
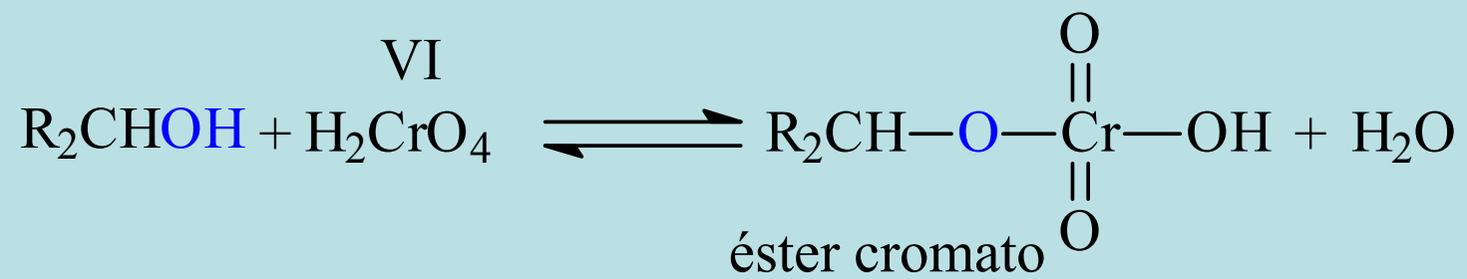
Reagente de Jones:



ciclooctanol



95%  
ciclooctanona



# Éteres

**Aplicações:** solventes  
Medicamentos

## Propriedades físicas:

Éter dimetílico é um gás a temperatura ambiente. Éter etílico (p.e. 34 °C) é um importante solvente e já foi usado como anestésico local.

Tabela 10.4 Propriedades físicas de éteres

Composto	P. fusão, °C	P. ebulição, °C
Éter dimetílico	-138,5	-23
Éter etílico metílico		10,8
Éter dietílico	-116,6	34,5
Éter etílico propílico	-79	63,6
Éter dipropílico	-122	91
Éter di-isopropílico	-86	68
Éter dibutílico	-95	142

Solubilidade: éteres contendo mais do que 4 carbonos por oxigênio são solúveis em água.

Solventes importantes: tetra-hidrofurano (THF, solúvel em água) e éter dietílico (pouco solúvel em água, 10g em 100 g de H<sub>2</sub>O).

Glyme = DME, 1,2-dimetoxietano

Éter metílico *t*-butílico, MTBE

## Nomenclatura



éter etílico metílico



éter *t*-butílico metílico

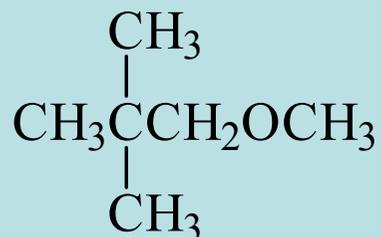


éter dietílico  
ou éter etílico

**IUPAC** : são nomeados como alcoxialcanos:



2-etoxipentano

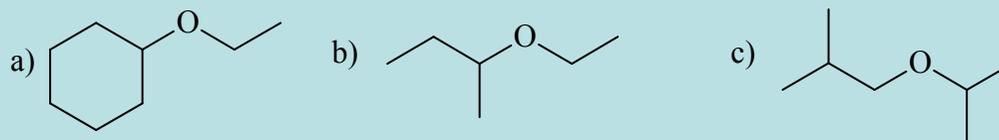


1-metoxi-2,2-dimetilpropano



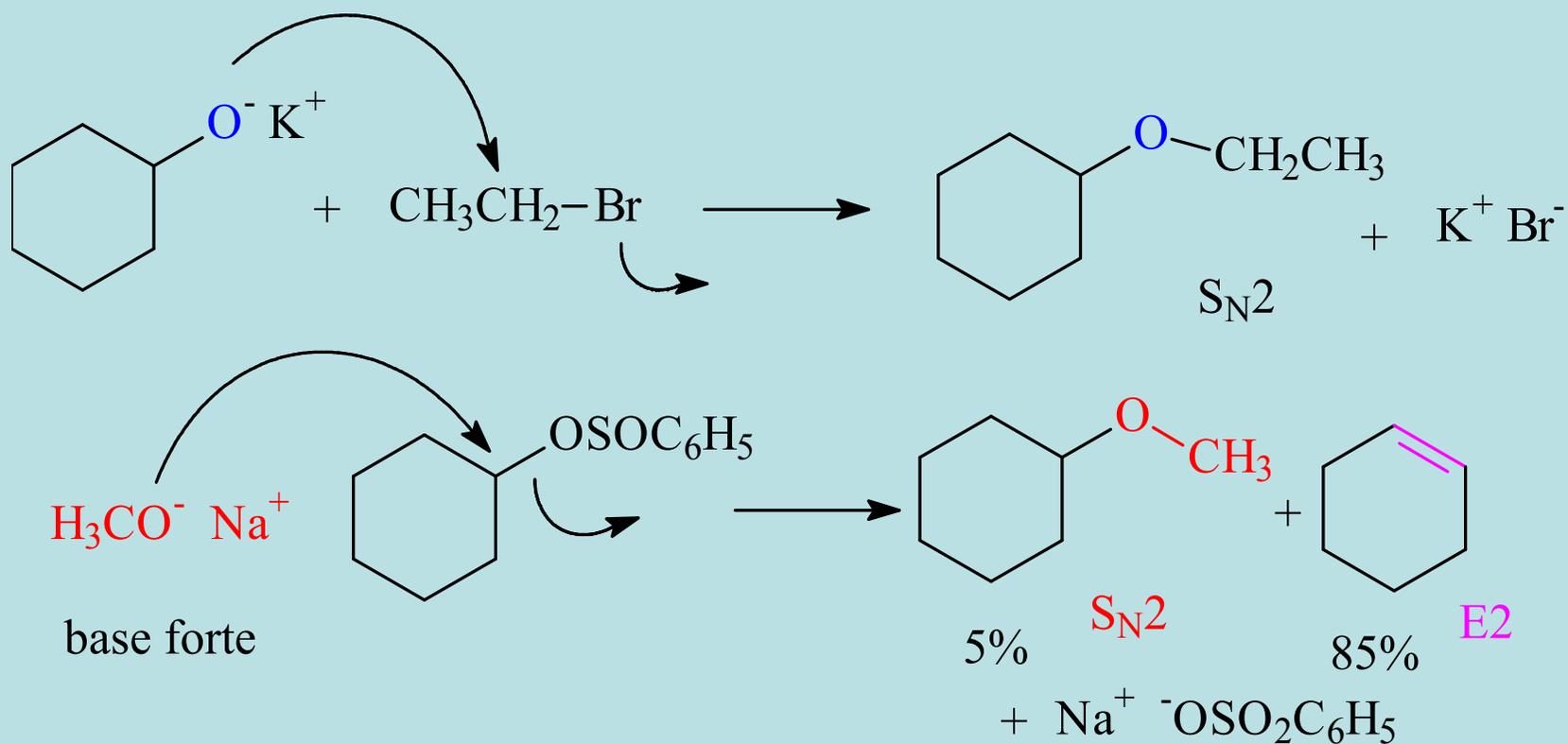
1,2-dimetoxietano

Exercício 10.17 Escreva nomes comuns e IUPAC para os éteres seguintes:

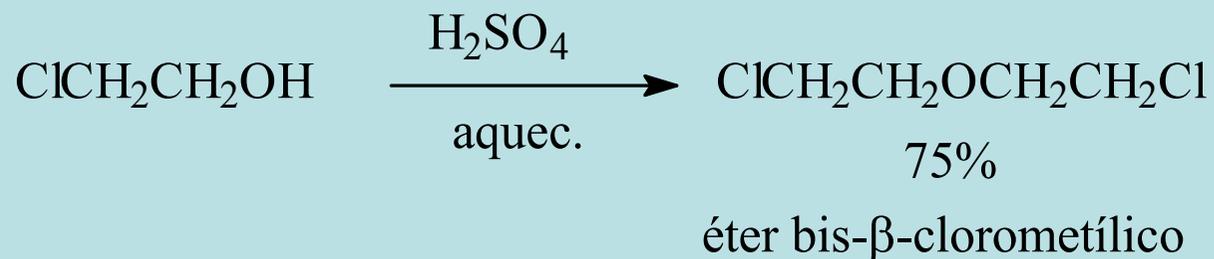


## Preparação de éteres

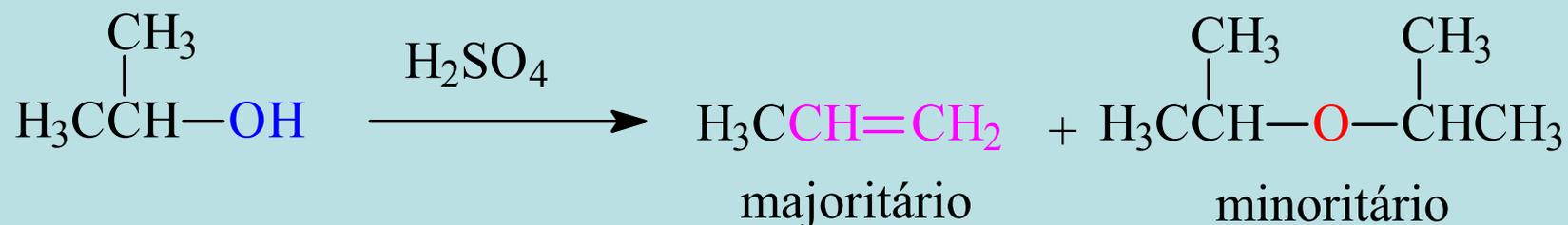
### Síntese de éteres de Williamson:



## Éteres simétricos



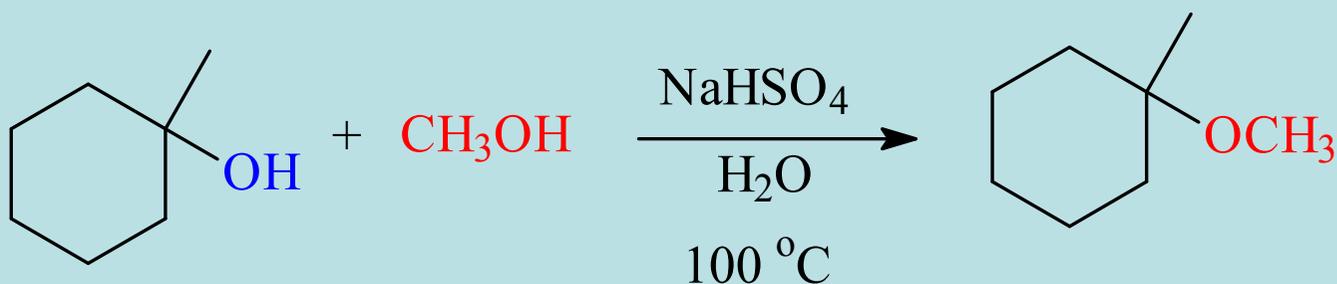
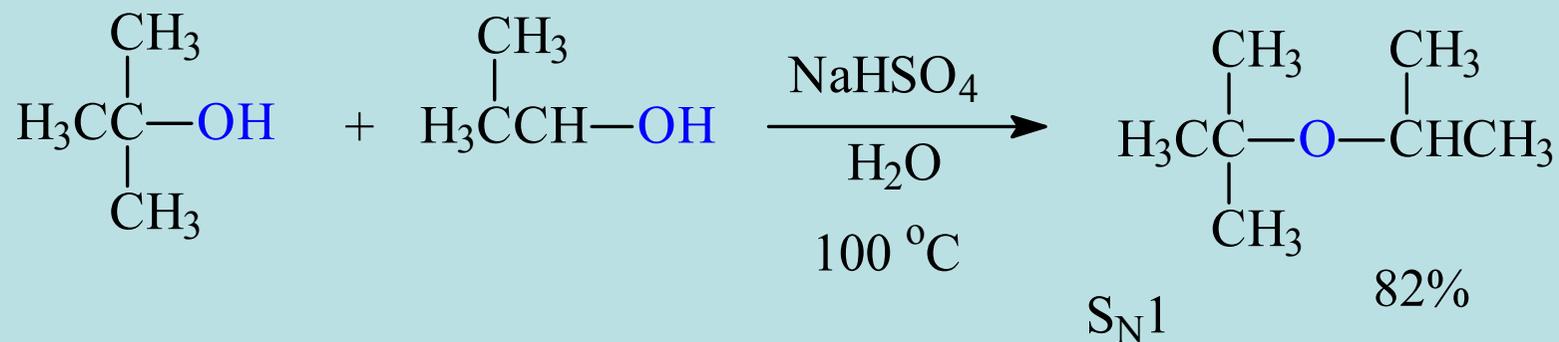
Álcoois secundários e terciários sofrem desidrogenação (eliminação):



**Limitação:** Não serve para preparar éteres não-simétricos:



Exceção: preparação de éteres via mecanismo  $S_N1$  funciona bem.



Exercício 10.19 Mostre como podem ser preparados os éteres seguintes.

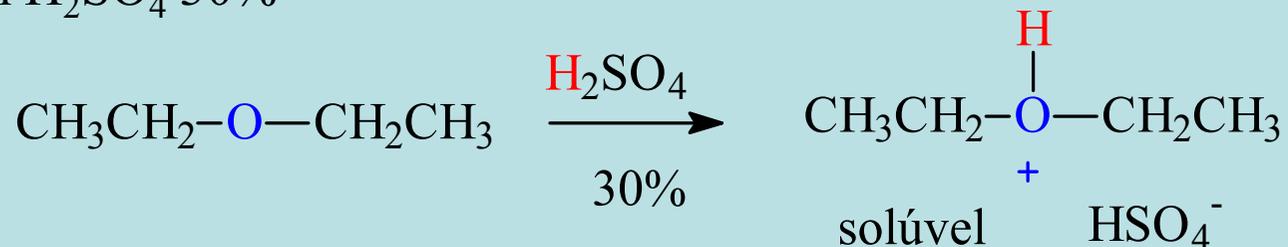
a) 1-metoxi-1-metilciclo-hexano

b) éter di-*n*-butílico

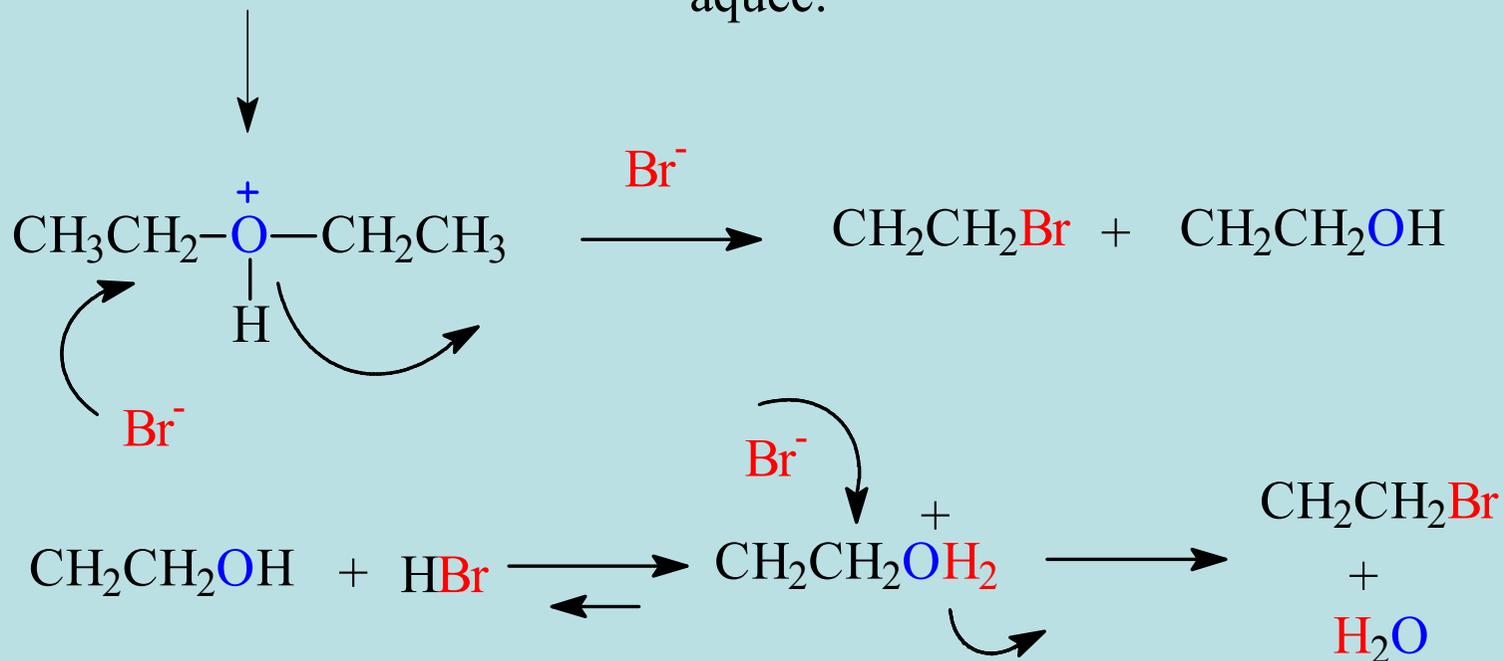
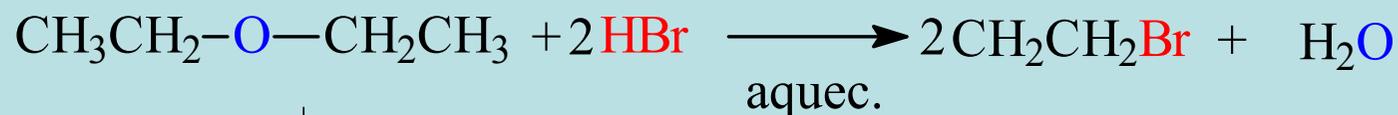
## Reação de éteres

Éteres são relativamente inertes.

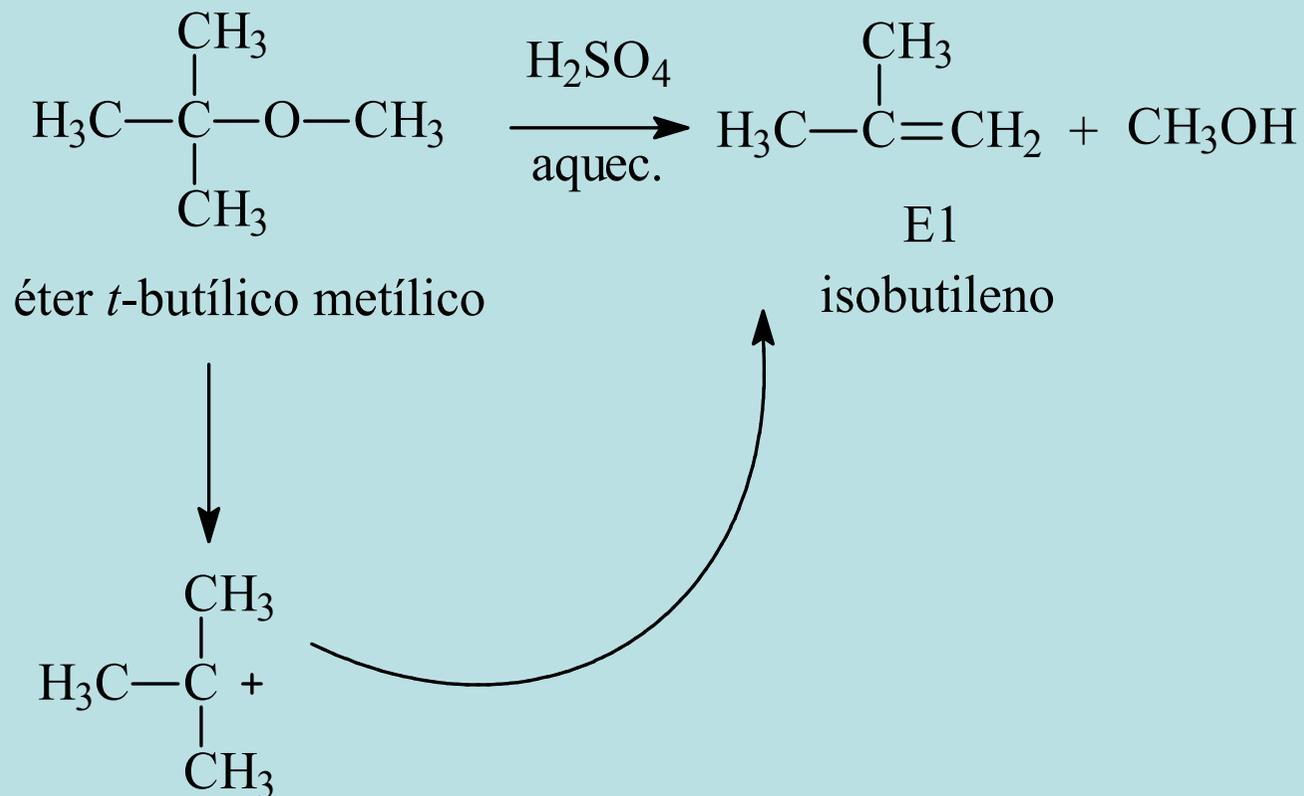
Solubilização em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30%



Decomposição em meio ácido forte com contra-íon nucleofílico: HBr e HI:

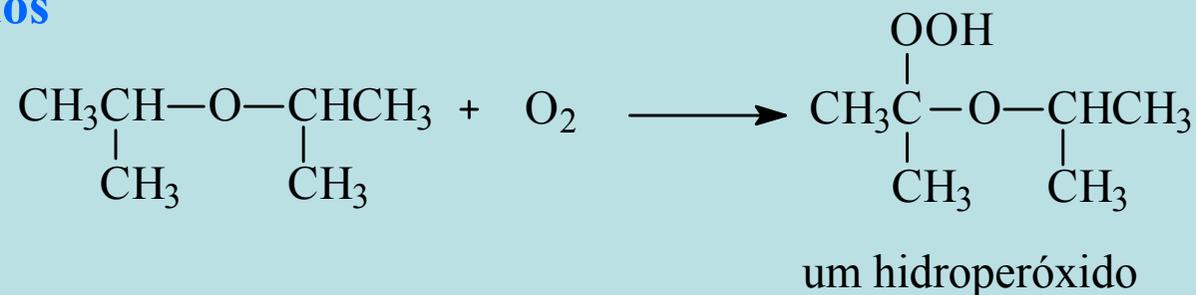


Éteres terciários são facilmente desidratados em meio ácido:

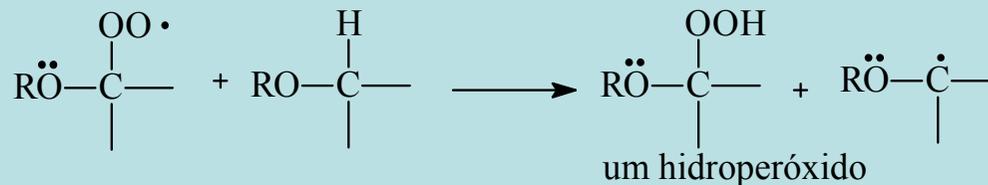
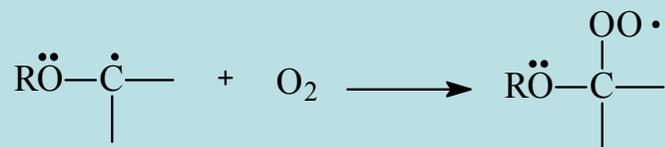
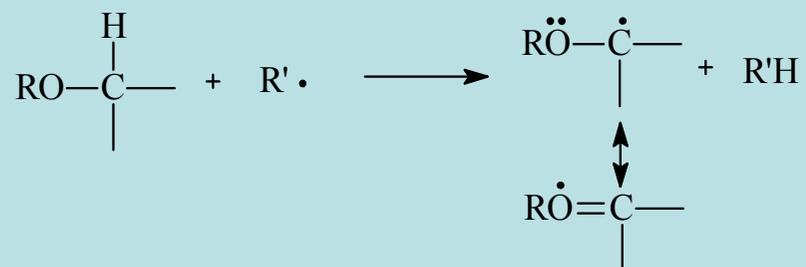


Exercício 10.20 Quando éter metílico neopentílico é tratado com brometo de hidrogênio anidro (HBr), um álcool e um brometo de alquila são produzidos. Quais são?

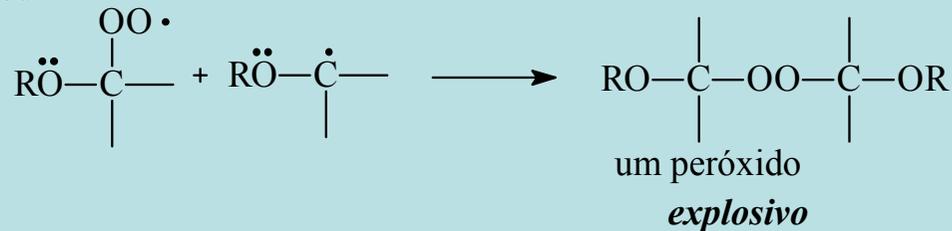
## Formação de peróxidos



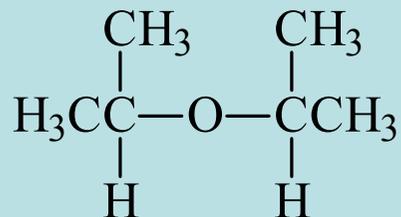
Mecanismo:



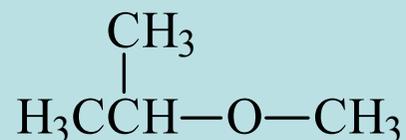
ou



Facilidade de formarem radicais: terciários > secundários >> primários



éter isopropílico



éter isopropílico metílico

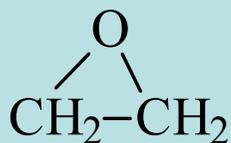
Teste para presença de peróxidos: tratamento com solução aquosa de KI:

Peróxidos oxidam  $\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$  (é identificado com amido)

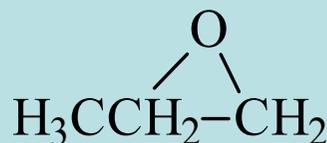
Eliminação de peróxidos: tratamento com solução de sulfato ferroso.

## Éteres cíclicos

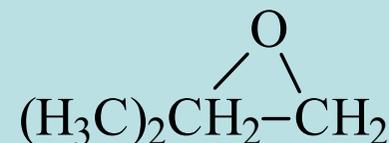
### A. Epóxidos ou oxiranos



óxido de etileno  
oxirano

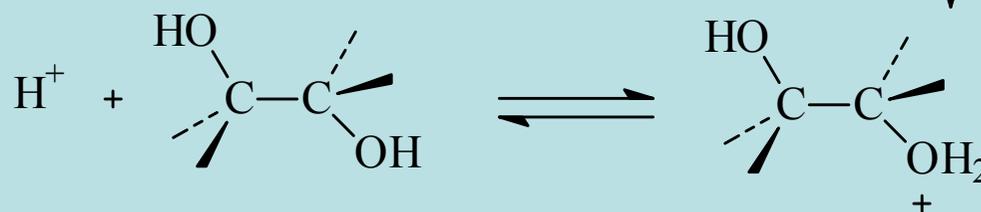
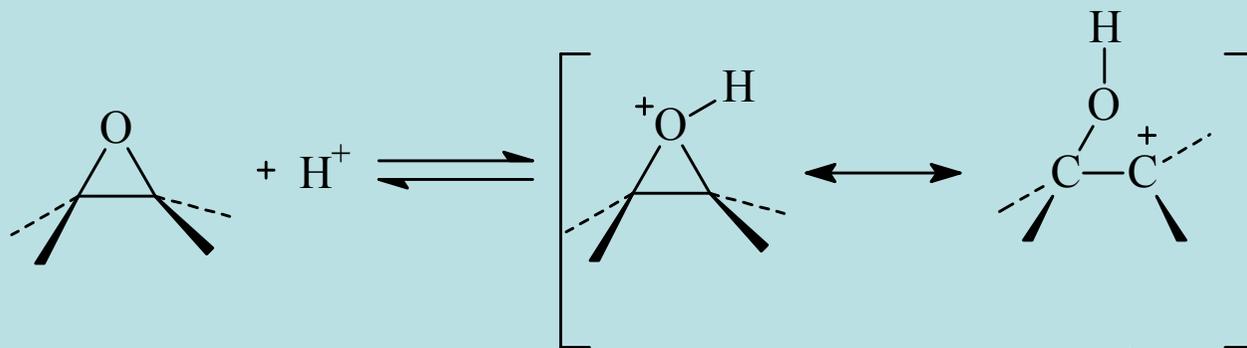


óxido de propileno  
2-metiloxirano



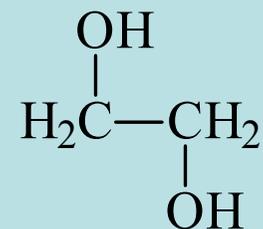
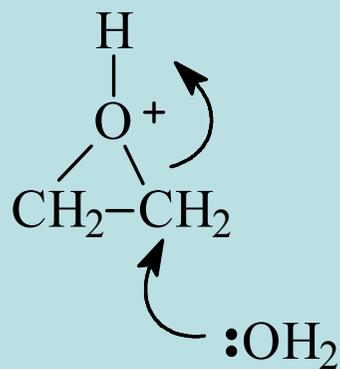
óxido de isobutileno  
2,2-dimetiloxirano

Oxiranos são mais reativos do que os éteres comuns:



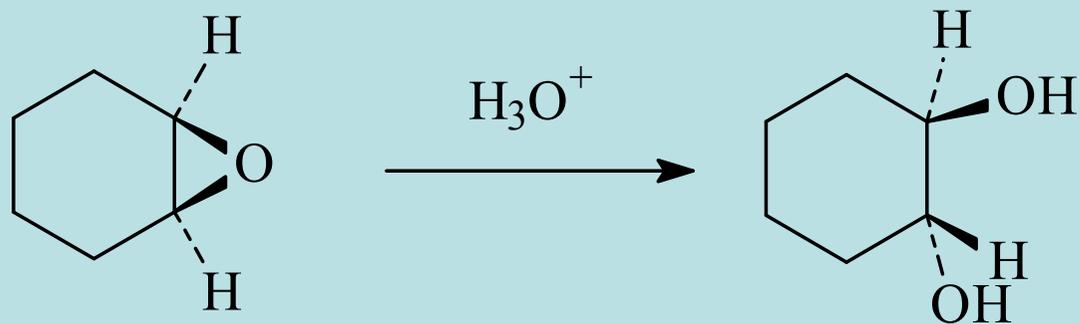
um glicol

**Glicóis**



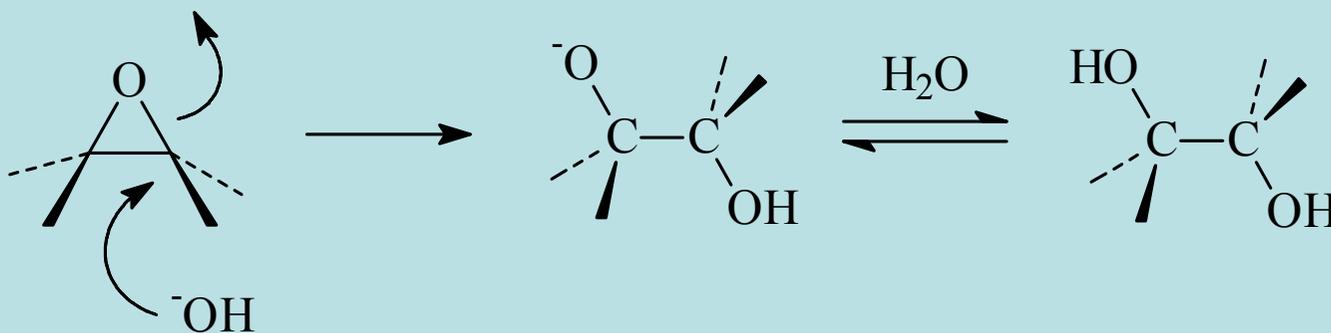
etileno glicol

MEG = mono etileno glicol



abertura esteresseltiva  
glicol *trans*  
*trans*-cicloexano-1,2-diol

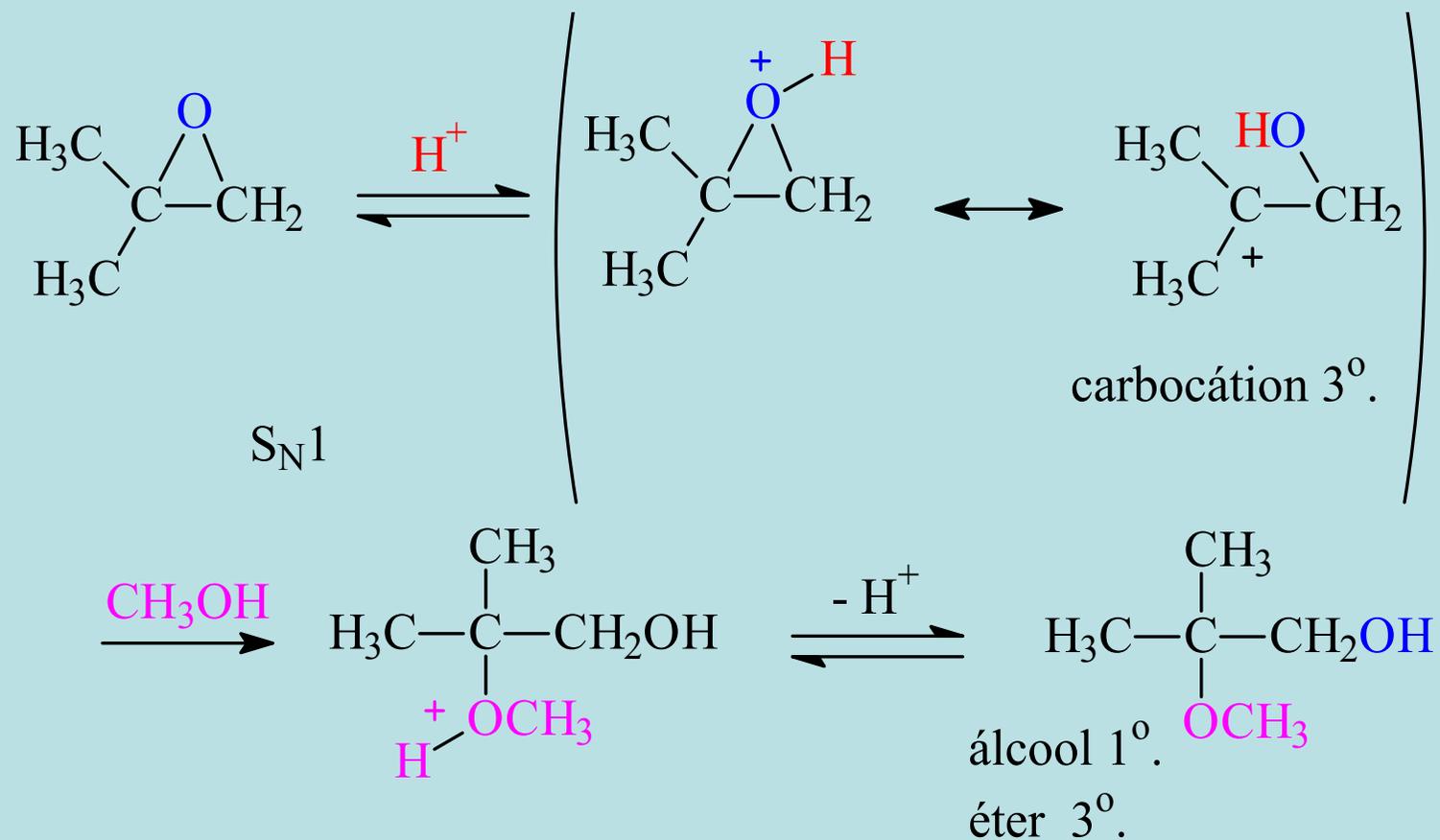
O anel do oxirano é muito tensionado e abre até mesmo com íon hidroxila:



## Abertura preferencial do anel de oxiranos

Existem duas possibilidades dependendo do meio:

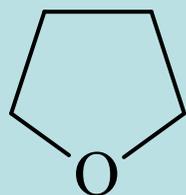
*Condições ácidas*



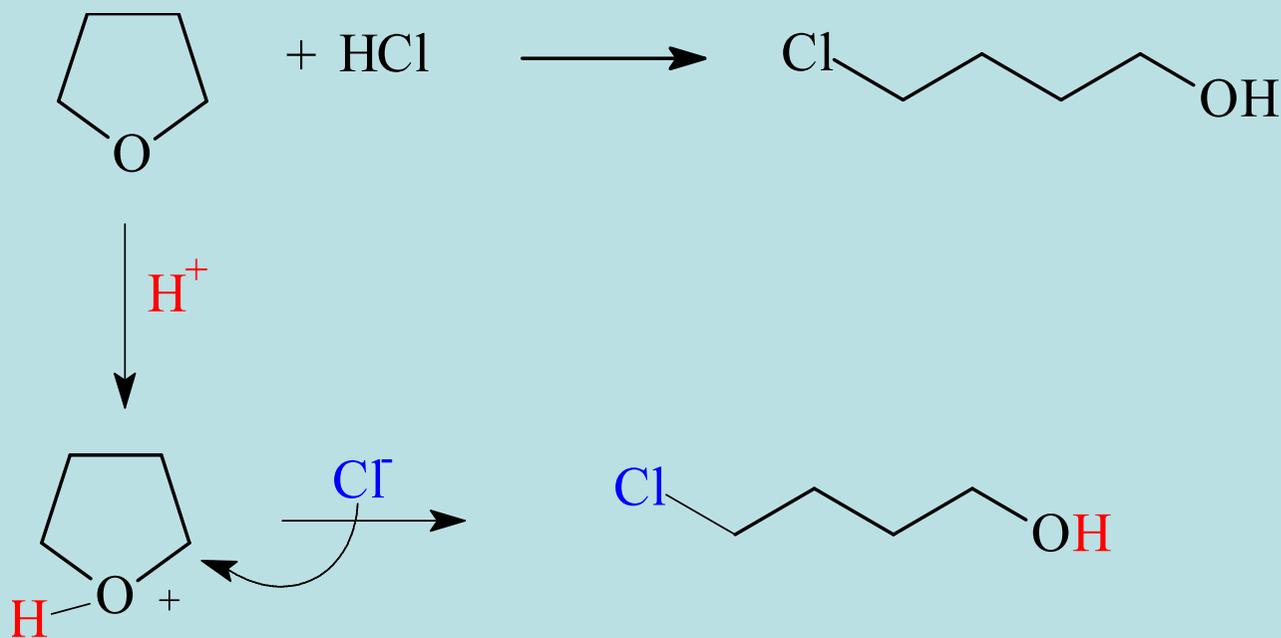


## B. Éteres cíclicos de anéis maiores

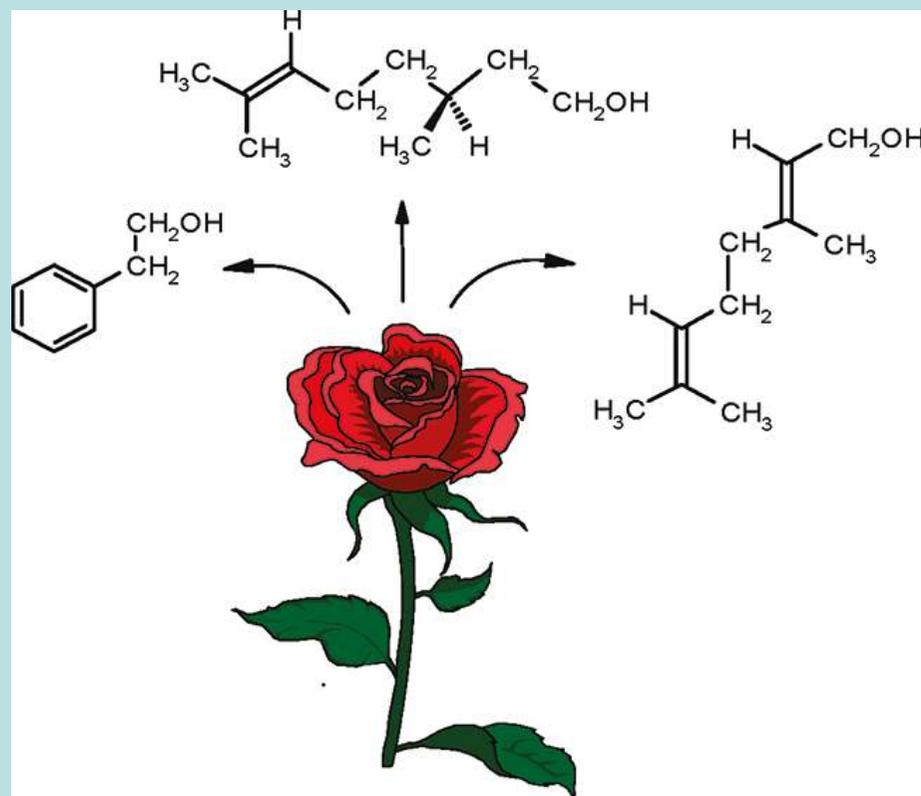
O éter cíclico mais comum é o THF, p.e., 65 °C, que na presença de ar forma peróxidos muito facilmente. É usado como solvente.



tetra-hidrofurano  
THF

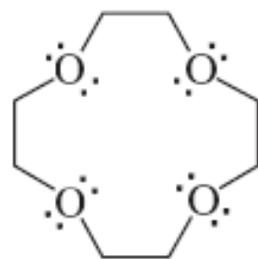


## The Scent of Roses

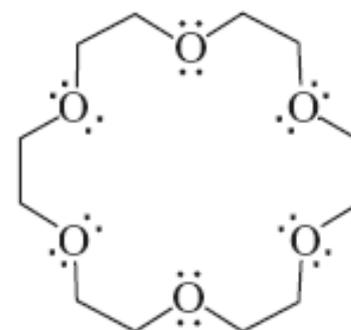


*Rosa damascena* trigintipetala (Damask rose with 30 petals) is cultivated on large scale mainly for the industrial production of rose fragrances.

# Éteres Coroa

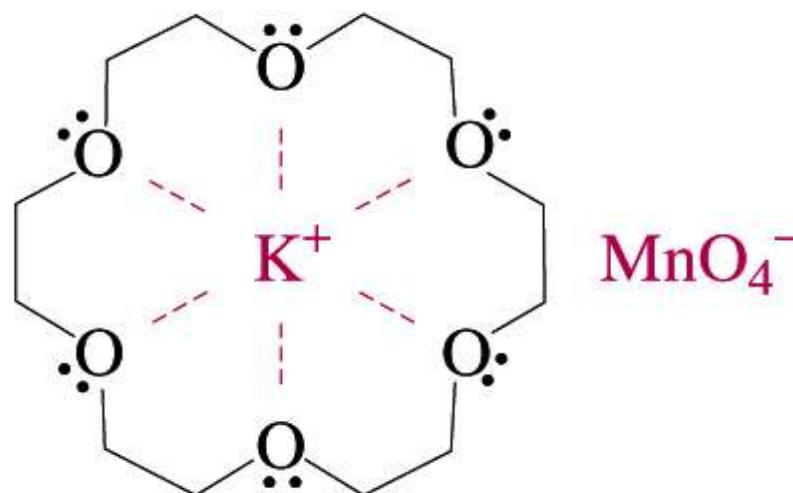


**[12]-coroa-4**  
diâmetro da  
cavidade = 1,2-1,5 Å



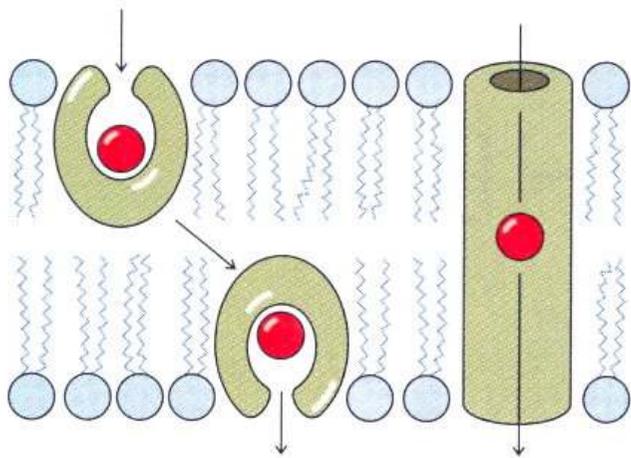
**[18]-coroa-6**  
diâmetro da  
cavidade = 2,6-3,2 Å

Um éter de coroa se liga especificamente a certos íons metálicos ou moléculas orgânicas para formar complexos hospedeiro-hóspede, um exemplo de reconhecimento molecular.



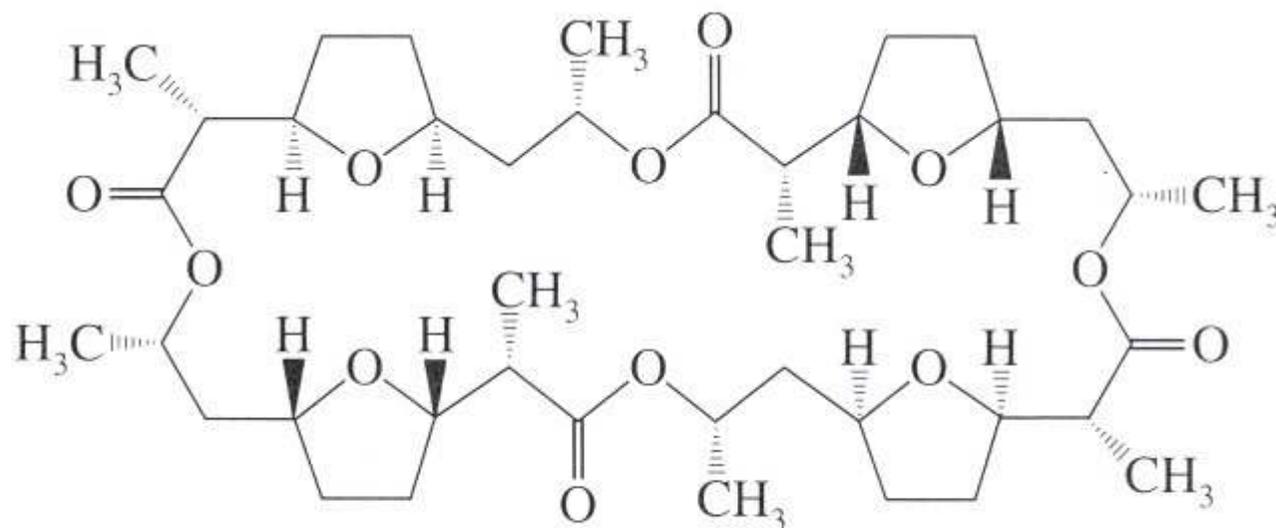
**"purple benzene"**

**the [18]-crown-6-KMnO<sub>4</sub> complex is soluble in benzene**



Carrier (left) and channel-forming modes of transport ionophores. Reprinted with permission of John Wiley & Sons, Inc. from Voet, D. and Voet, J. G. *Biochemistry*, Second Edition. © 1995 Voet, D. and Voet, J. G.

O nonactin é um éter coroa que atua como antibiótico (assim como a valinomycin) ionóforo que coordena com cátions metálicos como sódio e potássio, e o transporta através da parede celular.



**Nonactin**