

ACIDEZ E BASICIDADE DOS ALCOÓIS E FENÓIS E PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS ALCOÓIS, FENÓIS, ÉTERES E COMPOSTOS DE ENXOFRE

META

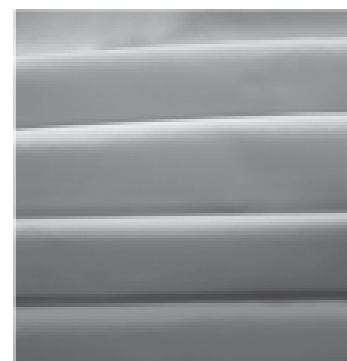
Entender o caráter ácido-base dos alcoóis, entender a acidez dos fenóis e compreender a reatividade química dos alcoóis, fenóis, éteres e compostos de enxofre.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
reconhecer a estrutura e entender a reatividade química;
comparar acidez e basicidade dos alcoóis e fenóis; e
compreender o mecanismo de reação destes compostos.

PRÉ-REQUISITOS

Para essa aula é necessário lembrar os conceitos de:
ressonância, acidez, influência de grupos ativantes e desativantes, substituição nucleofílica e substituição aromática eletrofílica.



O Fenol possui várias aplicações sendo matéria-prima para o ácido salicílico, utilizado em analgésicos, e dos salicilatos que compõem aromas e fragrâncias; nos detergentes industriais e aditivos para óleos lubrificantes; na elaboração de poliamida (nylon), utilizada na fabricação de fios têxteis e industriais, fibras, polímeros e plásticos de engenharia; como fermento químico em formulações de biscoitos ou outras aplicações em panificação (Fonte: <http://www.rhodia-pi.com.br>).

INTRODUÇÃO

Na 6ª aula, foram discutidos as propriedades físicas e os métodos de obtenção dos alcoóis, éteres, fenóis e compostos de enxofre. Nesta aula iremos o caráter anfótero dos alcoóis e sua reatividade química. Os alcoóis e éteres possuem grupos de saída (OH^- , RO^-) que são bases mais fortes que os íons haletos vistos em compostos orgânicos I em reações de substituição e eliminação. Veremos que eles precisam ser ativados antes de sofrerem esses tipos de reações, pois seus grupos de saída são fortemente básicos.

A principal propriedade que diferencia os alcoóis dos fenóis é a acidez, pois estes são bem mais ácidos que aqueles.

Dentre as várias classes de compostos orgânicos, os éteres encontram-se entre os menos reativos. Éteres acíclicos simples são bastante resistentes a ataque por bases e freqüentemente usados como solventes em inúmeras reações orgânicas.

Os tióis que são semelhantes a alcoóis, mas contém enxofre que é maior que o oxigênio, portanto a carga negativa de um íon tiolato se espalha em um espaço maior, tornando-o mais estável que um íon alcóxido. Tióis, porém, são ácidos mais fortes que os alcoóis, e os íons tiolato são bases mais fracas que os íons alcóxido.

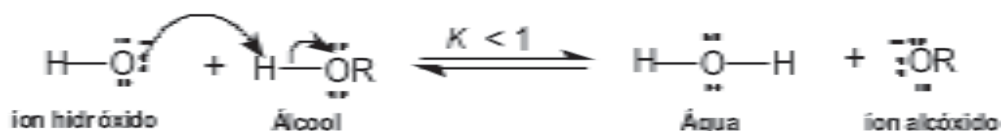


Para evitar a ação do tempo nos alimentos, as indústrias se valem de agentes que preservam a integridade do produto, aumentando a sua data de validade. Os produtos responsáveis pela ação sobre os alimentos são chamados radicais-livres, produzindo compostos responsáveis pelo mau odor e pela rancificação do alimento. Os compostos que reagem com os radicais livres podem reduzir a velocidade da auto-oxidação. Estes antioxidantes incluem os naturais, tais como o **tocoférol (vitamina E)** e os sintéticos, tais como o BHA e BHT, ambos derivado do fenol (Fonte: <http://www.qmc.ufsc.br>).

CONSIDERAÇÕES GERAIS

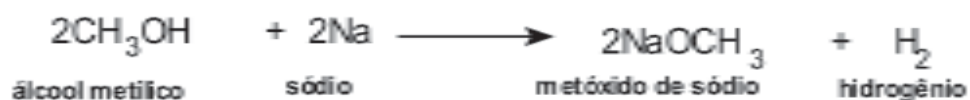
Moléculas, como alcoóis, podem atuar tanto como ácidos quanto como bases são chamadas de anfóteras. A natureza anfotérica do grupo hidroxil caracteriza a reatividade química dos alcoóis.

Alcoóis como ácidos - o oxigênio pode acomodar a carga negativa, tornando o álcool ácido. A base conjugada de um álcool é um íon alcóxido.

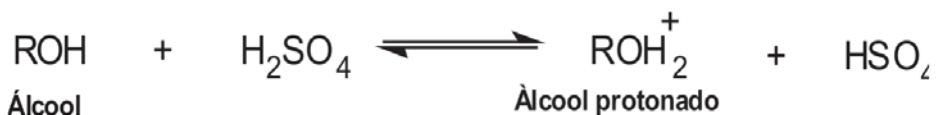


Os alcóxidos são muito úteis tanto como base quanto como nucleófilos.

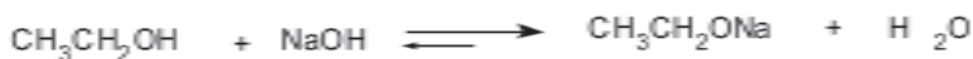
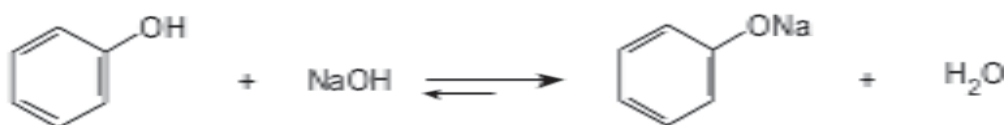
Preparação de alcóxidos:



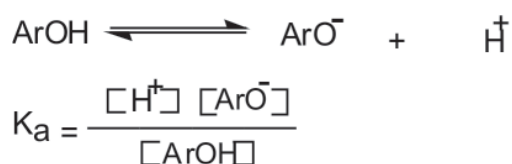
Alcoóis como bases - o oxigênio possui um par de elétrons desemparelhado, tornando o álcool básico. Apenas ácidos fortes podem protonar o grupo OH.



Fenóis como ácidos - apesar de serem estruturalmente semelhantes aos alcoóis, os fenóis são ácidos muito mais fortes.

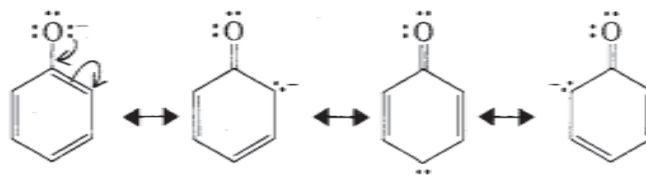


A acidez do composto é medida pelo seu K_a ($\text{p}K_a = -\log K_a$), que sua constante de ionização dada pela expressão:



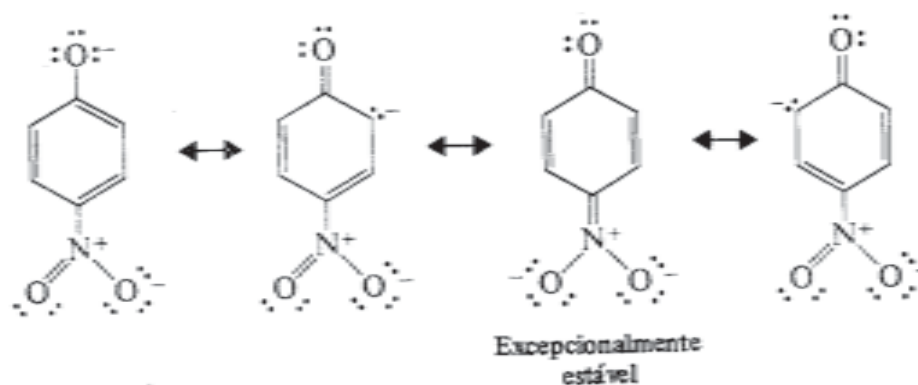
Quanto maior o K_a (menor o pK_a), mais ácido será o composto, ou seja, mais ionizado ele se encontrará em solução. A extensão de ionização de um ácido está intimamente ligado à estabilidade da base conjugada (ArO^-). No caso dos alcoóis, a ionização levaria à formação do alcóxido RO^- , com carga negativa localizada sobre o átomo de oxigênio.

No caso dos fenóis, contudo, a ionização resulta na formação do íon fenóxido, o qual é mais estável que o alcóxido, pois a carga negativa pode ser dispersada sobre o anel aromático.



ESTRUTURA DE RESSONÂNCIA DO ÍON FENÓXIDO

O íon fenóxido será ainda mais estabilizado se houver grupos fortemente eletronegativos ligados ao anel aromático. No caso de grupos retiradores de elétrons, como o $-NO_2$, $-C=O$ e $-C^{\circ}N$, o efeito é mais pronunciado quando estes se encontram ligados nas posições *orto* e *para*, pois a carga negativa pode também localizar-se sobre eles.



A estrutura três é excepcionalmente estável, porque os oxigênios eletronegativos do grupo nitro acomodam toda a carga negativa.

Já a presença de grupos doadores de elétrons no anel aromático desestabiliza o fenóxido, diminuindo, portanto, a acidez do fenol. A tabela abaixo mostra alguns valores de pK_a de alguns fenóis.

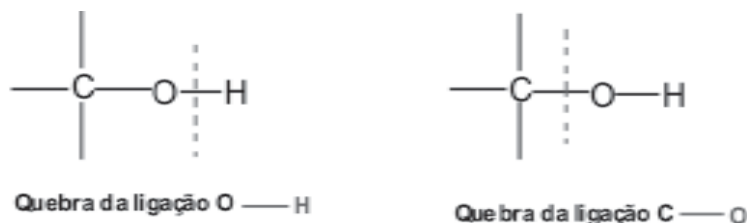
Tabela 1: valores de pK_a de alguns fenóis em solução aquosa a 25°C

Substância	pK_a	Substância	pK_a
ácido acético	4,75	<i>o</i> -bromofenol	8,42
2,4,6-trinitrofenol	0,38	<i>m</i> -bromofenil	8,87
<i>p</i> -nitrofenol	7,15	<i>p</i> -bromofenil	9,26
<i>o</i> -nitrofenol	7,22	<i>o</i> -fluorofenol	8,81
<i>m</i> -nitrofenol	8,39	<i>m</i> -fluorofenol	9,28
<i>p</i> -cianofenol	7,95	<i>p</i> -fluorofenol	9,81
<i>o</i> -clorofenol	8,48	fenol	9,89
<i>m</i> -clorofenol	9,02	<i>o</i> -metilfenol	10,29
<i>p</i> -clorofenol	9,38	<i>m</i> -metilfenol	10,09
<i>o</i> -iodofenol	8,46	<i>p</i> -metilfenol	10,26
<i>m</i> -iodofenol	8,88	etanol	16,00
<i>p</i> -iodofenol	9,20	<i>o</i> -aminofenol	9,70

REAÇÕES

ALCOÓIS

As reações dos alcoóis podem ser classificadas em dois grupos gerais: (a) aquelas reações que se passam com a quebra da ligação O-H, e (b) aquelas que se passam com a quebra da ligação C-O.



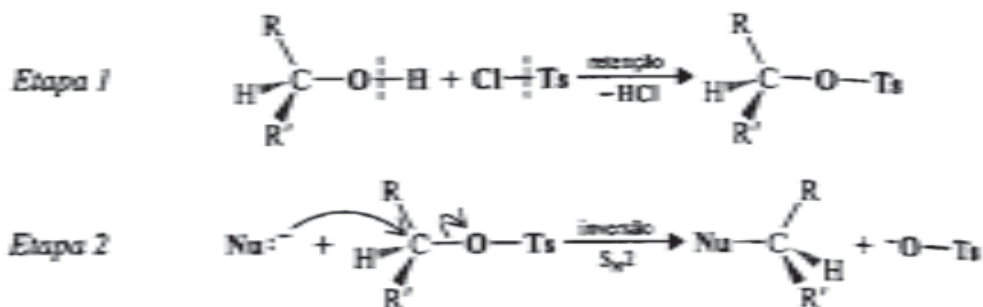
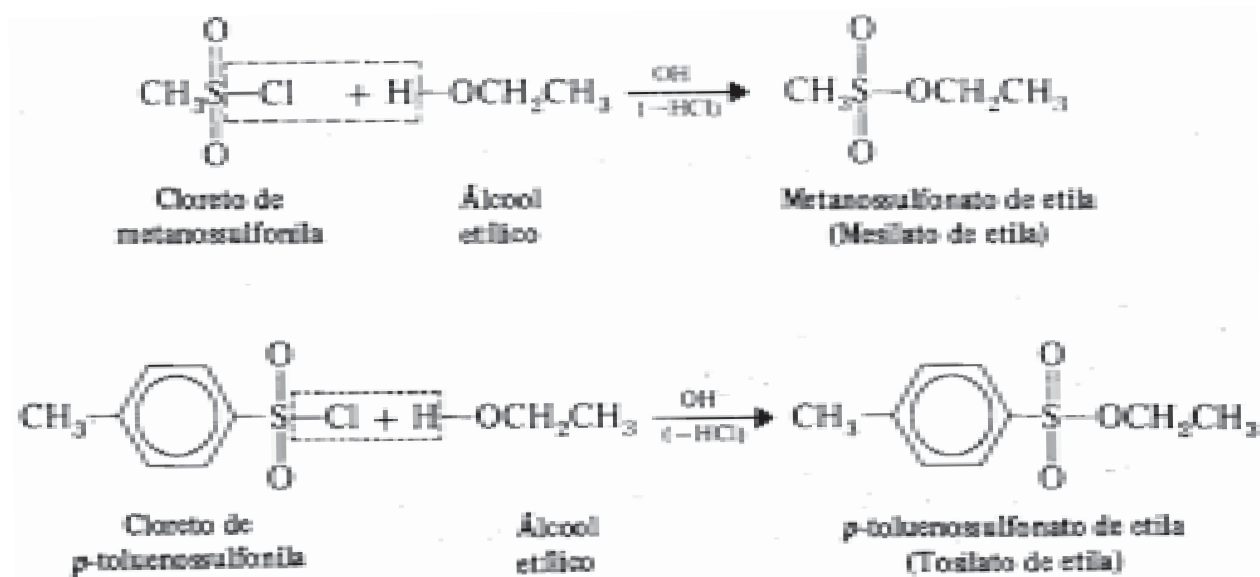
Primeiro vamos começar o estudo das reações em que a ligação O-H sofre quebra.

REAÇÕES ENVOLVENDO A QUEBRA DA LIGAÇÃO O-H

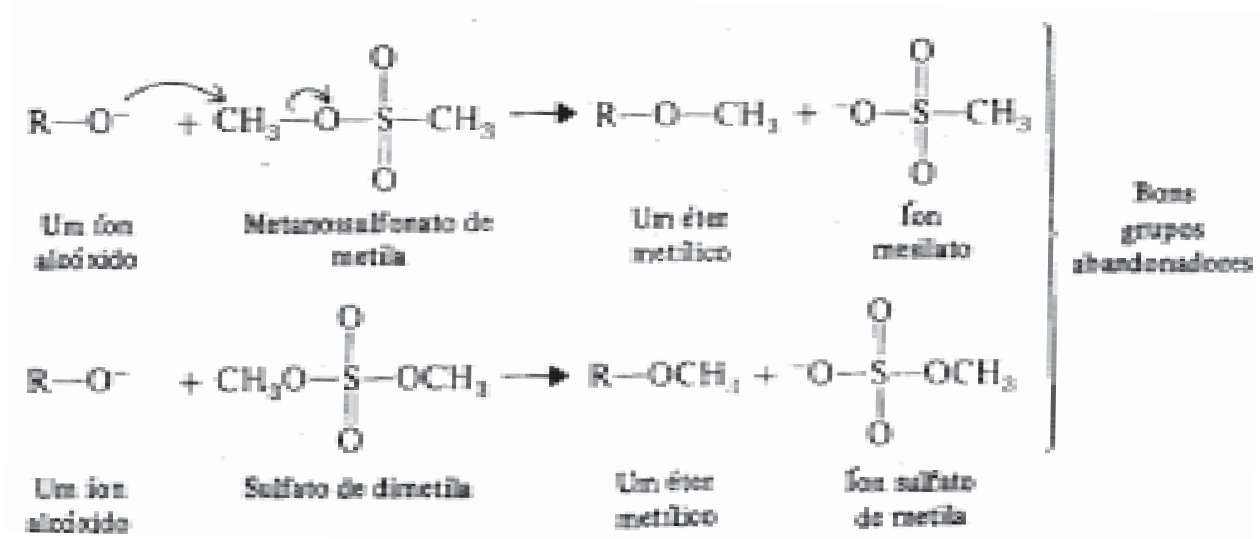
a) Conversão de alcoóis em tosيلاتos

Os alcoóis reagem com o cloreto de *p*-toluenossulfonila (cloreto de tosila, *p*-TosCl) em solução de piridina para formar os tosيلاتos de alquila, ROTos. Os tosيلاتos de alquila resultantes comportam-se de maneira se-

melhante ao haletos de alquila, sofrendo reações de substituição SN_1 e SN_2 . Os sulfonatos de alquila fornecem um método indireto de executar reações de substituição nucleofílica com os alcoóis, com controle na estereoquímica do produto.



Exemplos:

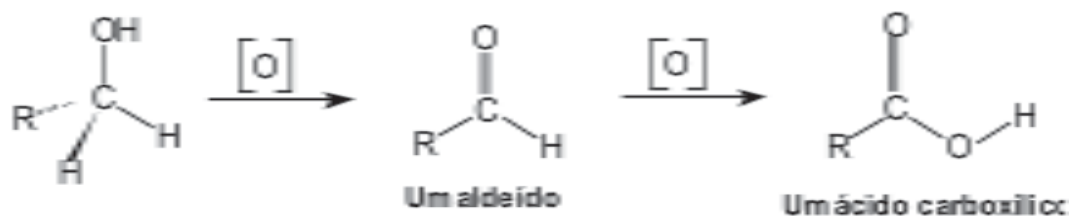
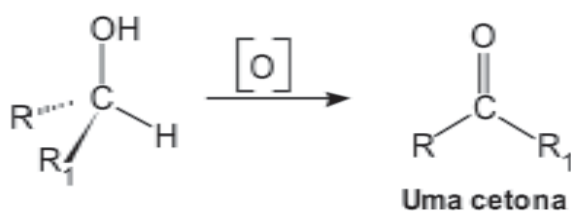
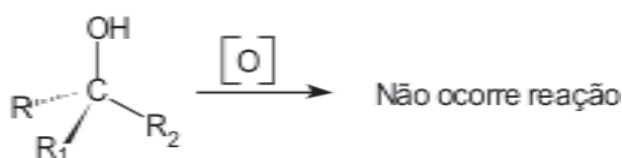


b) Oxidação dos alcoóis

Uma das reações mais importantes dos alcoóis é a reação de oxidação para preparar compostos carbonílicos, a reação oposta redução de um composto carbonílico para formar os alcoóis:

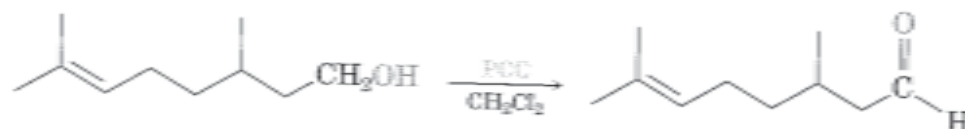


Os alcoóis primários reagem para formar os aldeídos ou os ácidos carboxílicos, os alcoóis secundários para dar origem às cetonas, porém os alcoóis terciários normalmente não reagem com a maioria dos agentes oxidantes.

Álcool primário**Álcool secundário****Álcool terciário**

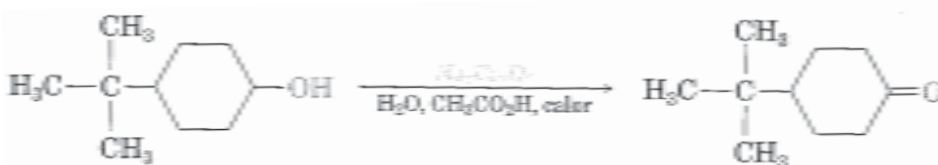
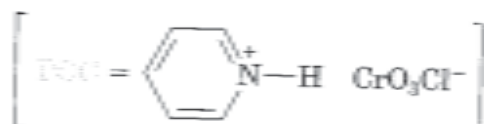
Os agentes oxidantes, mais usados são KMnO_4 , CrO_3 e NaCr_2O_7 na oxidação de álcool primário ou secundário. Qual reagente usar em determinada ocasião específica vai depender de alguns fatores como custo, conveniência, rendimento da reação e sensibilidade do álcool. Os alcoóis primários são oxidados a aldeídos ou a ácidos carboxílicos, dependendo dos reagentes escolhidos e das condições empregadas. Um dos melhores métodos de preparação de aldeídos a partir de um álcool primário em laboratório é empregar o clorocromato de piridínio ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+\text{CrO}_3\text{Cl}^-$) (PCC) em diclorometano como solvente.

Exemplos:



Citronelol (óleo extraído das rosas)

Citronelal (82%)

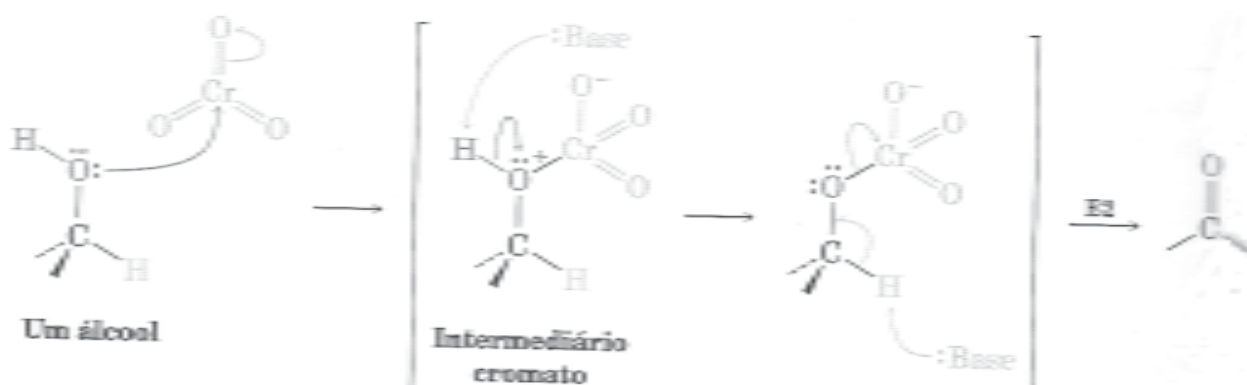


4-*tert*-Butilciclo-hexanol

4-*tert*-Butilciclo-hexanona (91%)

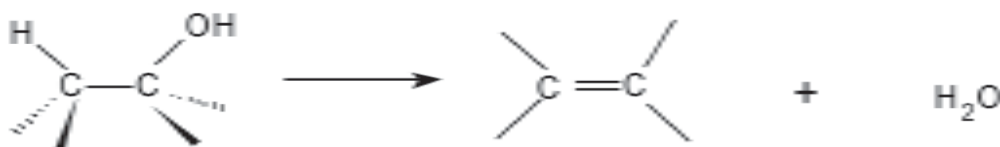
Todas essas oxidações ocorrem por um mecanismo muito semelhante ao de uma reação de eliminação E_2 .

Mecanismo



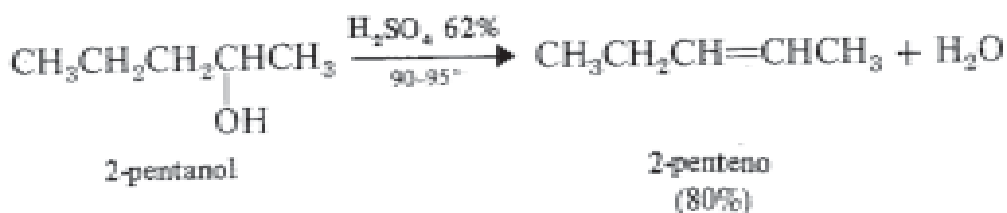
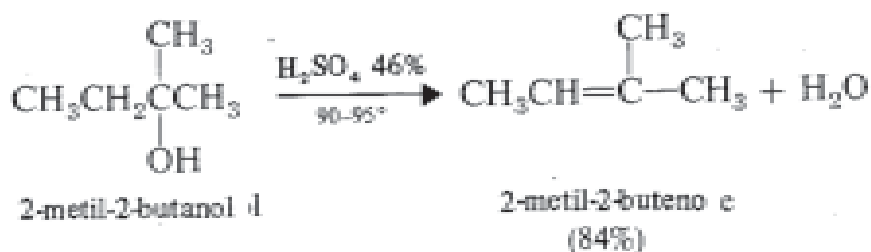
REAÇÕES ENVOLVENDO A QUEBRA DA LIGAÇÃO C-O

a-**Desidratação dos alcoóis:** Quando os alcoóis são aquecidos com ácidos fortes, eles sofrem eliminação de água (desidratação) e formam os alcenos.

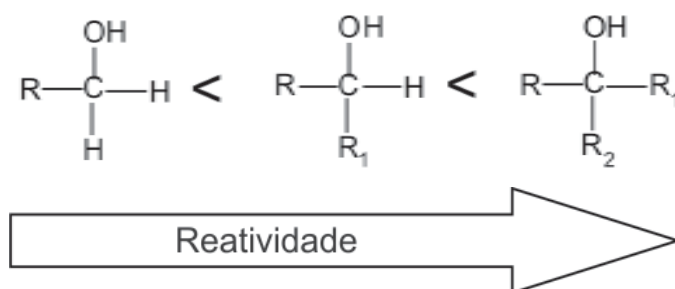


As desidratações catalisadas por ácido leva à formação do alceno mais estável como produto majoritário.

Exemplo:

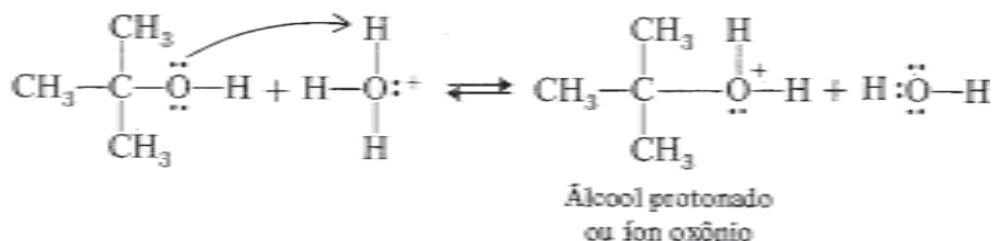


A ordem de reatividade para as desidratações catalisadas por ácido é:

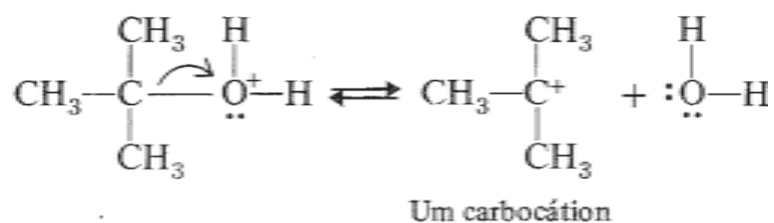


Mecanismo:

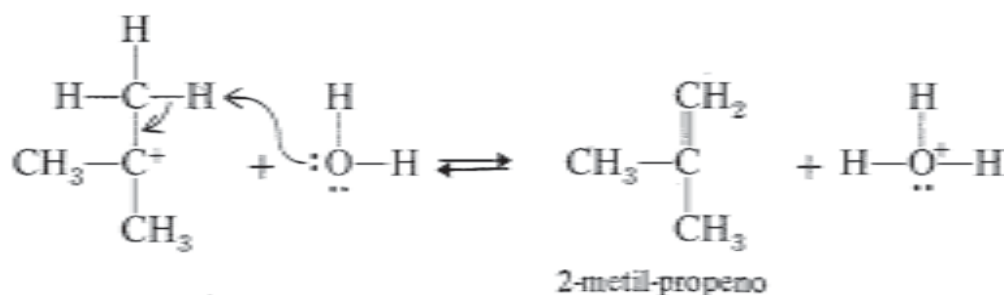
1ª Etapa: Uma reação ácido-base, envolve a transferência de um próton do ácido para um dos pares de elétrons livres do álcool.



2ª Etapa: A ligação carbono-oxigênio se quebra



3ª Etapa: O carbocátion se estabiliza, transferindo um próton para uma molécula de água. O resultado é a formação do íon hidrônio e de um alceno.



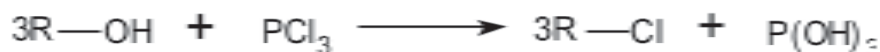
b) **Reação com haletos de hidrogênio:** os alcoóis reagem com os haletos de hidrogênio (HI, HBr e HCl) para formar os haletos de alquila. Esta reação também envolve a quebra da ligação carbono-oxigênio do álcool.



A ordem de reatividade dos haletos de hidrogênio é $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ (o HF é, em geral, não reativo) e a ordem de reatividade dos alcoóis é benzílico e alílico $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$.

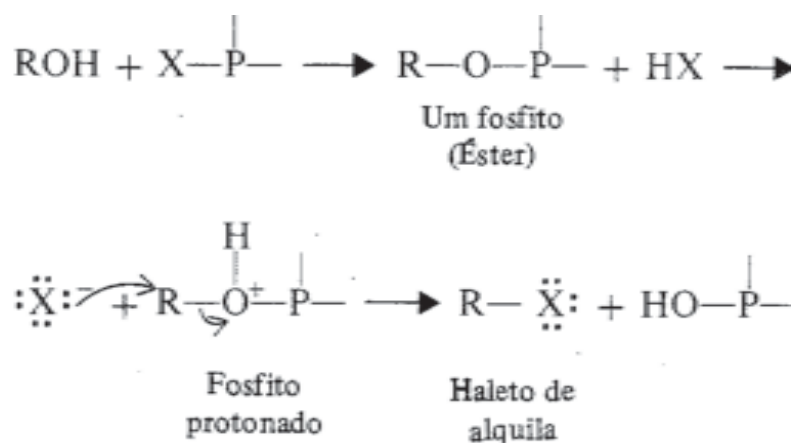
A reação é catalisada por ácido; ela só se processa, a uma velocidade apreciável, quando um ácido forte está presente.

c- Reações com os haletos de fósforo e com cloreto de tionila



Ambas estas reações se passam com a quebra da ligação carbono-oxigênio do álcool. Entretanto, diferentemente das reações dos alcoóis com os ácidos, estas reações com os haletos de fósforo normalmente não envolvem a formação de carbocátions e também não ocorrem com rearranjo do esqueleto carbônico. Por esta razão, os haletos de fósforo são, muitas vezes, os reagentes preferidos para transformar os alcoóis nos haletos de alquila correspondentes. Nestas reações de alcoóis com haletos de fósforo, a ligação carbono-oxigênio fica enfraquecida pela formação de um éster protonado, um fosfito.

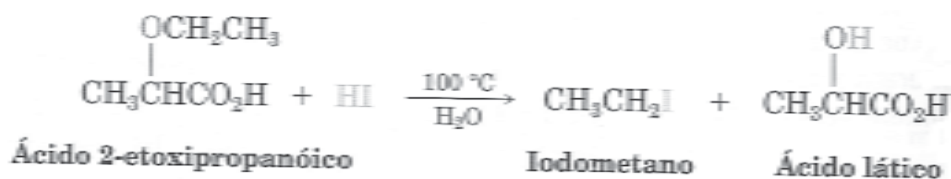
Mecanismo Geral:



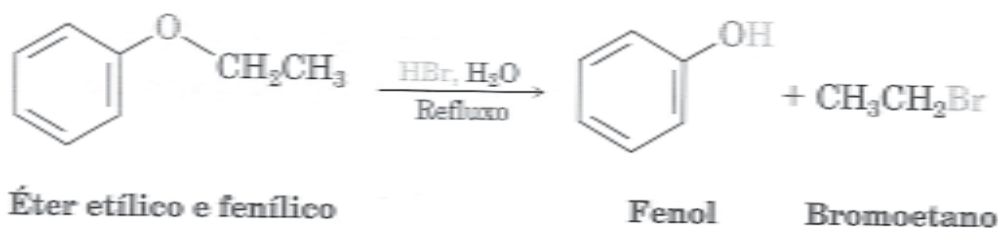
ÉTERES

Os éteres dialquílicos reagem com muito poucos reagentes. Os halogênios, os ácidos diluídos, as bases e os nucleófilos não têm efeito sobre a maioria dos éteres. De fato, os éteres geralmente sofrem apenas um tipo geral de reação – a clivagem sob o tratamento com ácidos fortes.

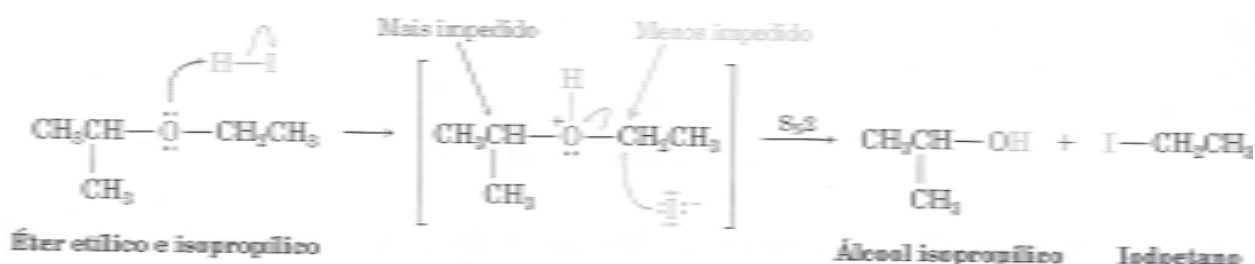
Exemplos:



Além do HI, o HBr aquoso também funciona muito bem, porém o HCl não cliva éteres.



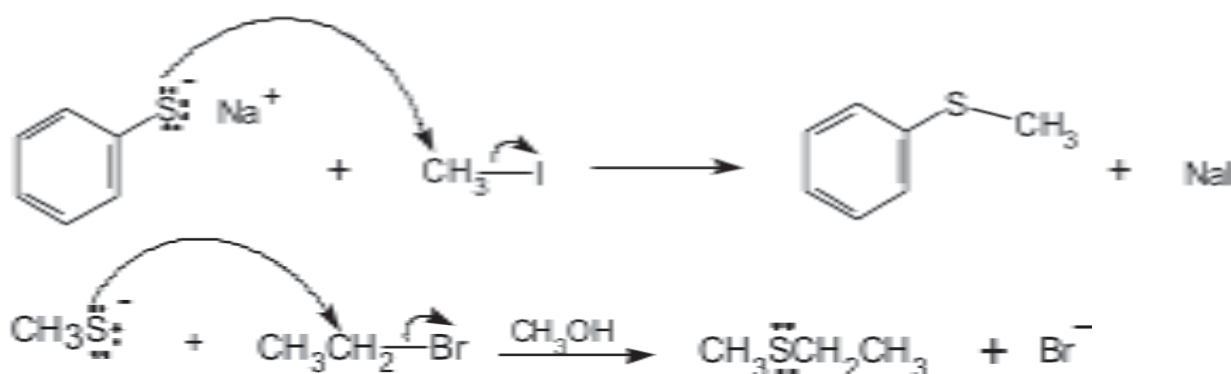
A clivagem ácida de éteres é uma típica reação de substituição nucleofílica. Os éteres com os grupos alquila primário e secundário reagem por um mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, no qual I⁻ ou Br⁻ ataca o éter protonado no local menos impedido.



TIÓIS

O enxofre é maior que o oxigênio, portanto a carga negativa de um íon tiolato se espalha em um espaço maior tornando-o mais estável que um íon alcóxido. Os íons tiolato são melhores nucleófilos que o íon alcóxido.

a) Reação do íon tiolato com haleto de alquila



SULFETOS

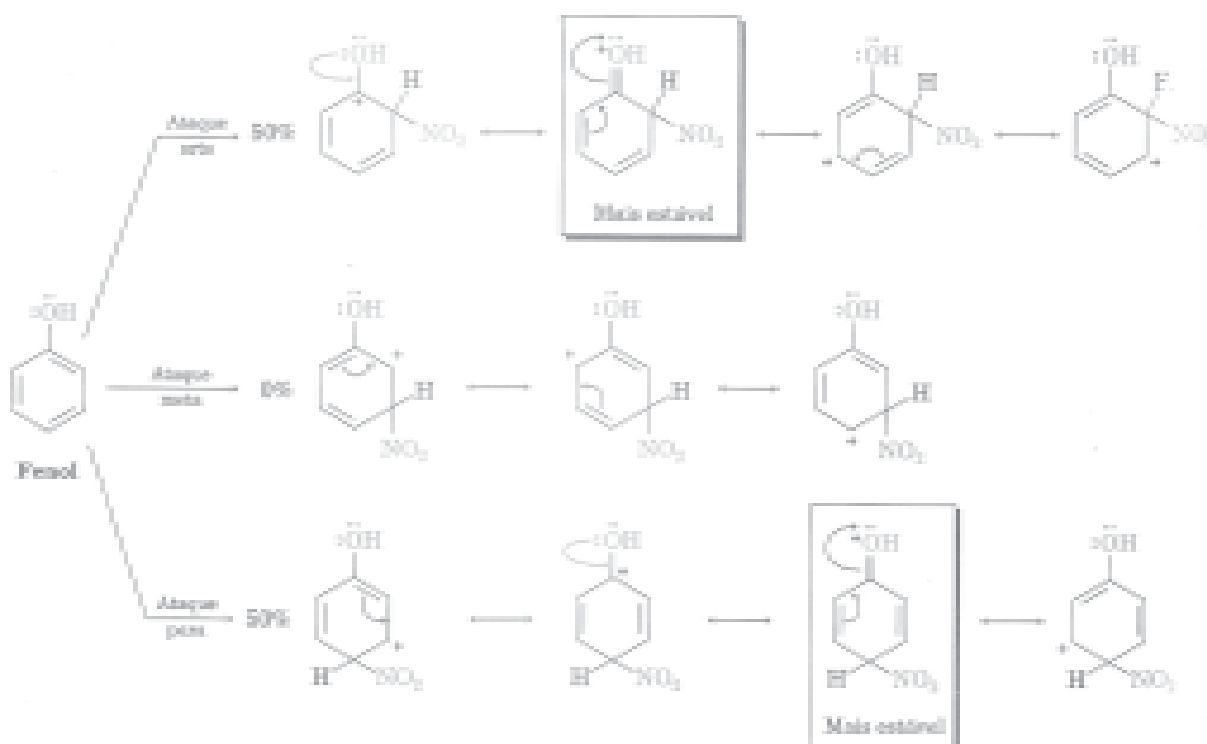
Diferentemente dos éteres dialquílicos, os sulfetos são excelentes nucleófilos e reagem rapidamente com os haletos de alquila primários por um mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ para dar origem aos sais de trialquisulfônico (R_3S^+). Os

sais de trialquil sulfônio são muito úteis como agentes quelantes, uma vez que um nucleófilo pode atacar um dos grupos ligados ao átomo de enxofre carregado positivamente, deslocando um sulfeto neutro como grupo de saída.



FENÓIS

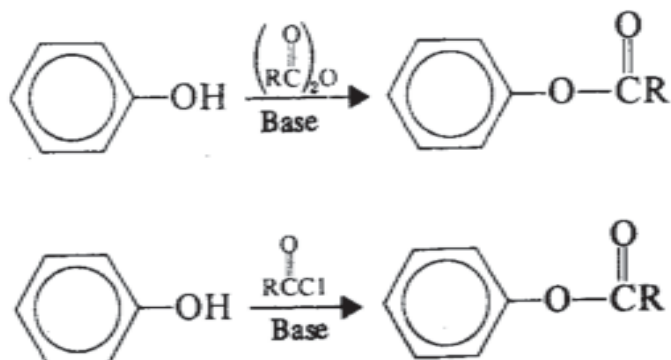
a) **Reação de substituição aromática eletrofílica:** Como vocês já estudaram em compostos orgânicos I, o anel benzênico sofre reação de substituição aromática eletrofílica. Como o fenol é um hidroxibenzeno, onde possui um grupo hidroxila que é um dirigente **orto** e **para**, como resultado são substratos muito reativos nas reações eletrofílicas de halogenação, nitração, sulfonação e de Friedel-Crafts. Vamos exemplificar a nitração do fenol, observando no mecanismo que os intermediários carbocátion na nitração do fenol são mais estáveis na posição **orto** e **para** do que o intermediário **meta** por causa da doação de um par de elétrons do oxigênio por ressonância.



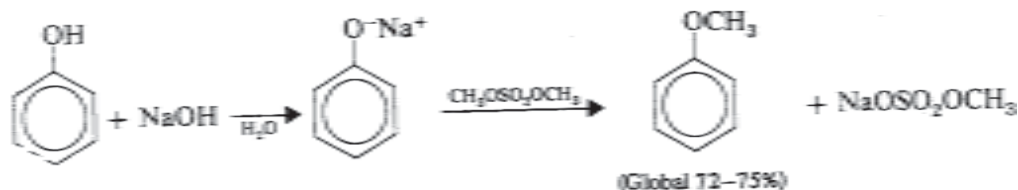
O mecanismo de reação para halogenação, sulfonação e Friedel-Crafts foram vistos em Química dos Compostos Orgânicos I.

b) Acilação e Alquilação

Os fenóis reagem com os anidridos dos ácidos carboxílicos e com os cloretos de acila para formar os ésteres. Estas reações são bastante semelhantes às dos alcoóis.

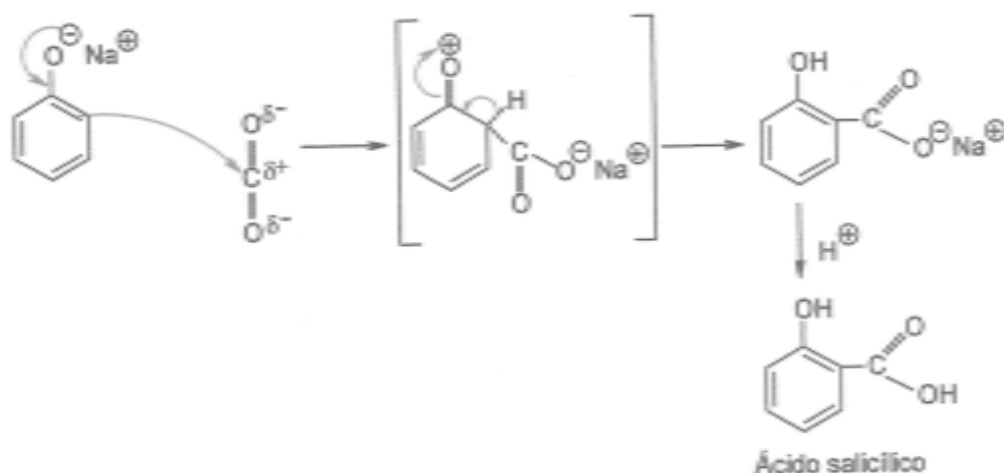


Os fenóis podem ser convertidos nos éteres através da síntese de Williamson. Uma vez que os fenóis são mais ácidos do que os alcoóis, eles podem ser convertidos em fenóxido de sódio, pelo emprego de hidróxido de sódio.

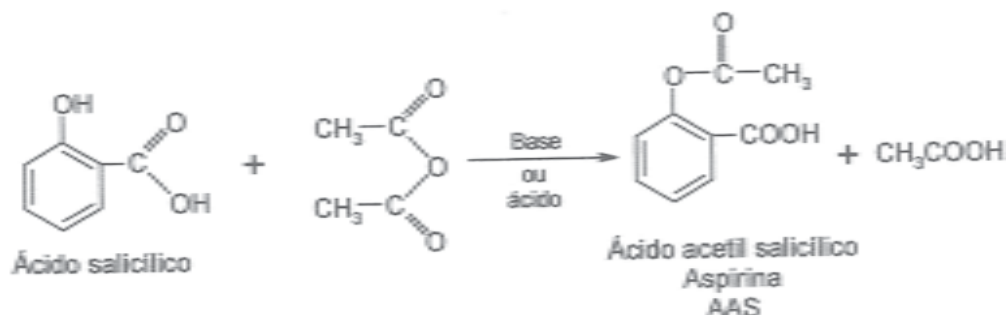


c) Reação de Kolbe

O íon fenóxido é ainda mais susceptível à substituição eletrofílica aromática do que o próprio fenol. Na reação de Kolbe faz-se uso desta reatividade do anel fenóxido. Onde o dióxido de carbono funciona como eletrófilo.



O ácido salicílico reage com o anidrido acético para produzir a aspirina (AAS).



CONCLUSÃO

Nesta aula vimos que os alcoóis são mais reativos do que os éteres e seu análogo sulfurado, onde eles reagem através de dois tipos de reação a quebra da ligação O-H e a quebra da ligação C-OH, enquanto que os éteres só reagem em presença de ácidos fortes. Comparando a acidez dos alcoóis com os fenóis foi visto que os fenóis são mais ácidos do que os alcoóis devidos sua base conjugada ser estabilizada por ressonância. Os fenóis têm reação característica do anel aromático levando em conta que ele é um grupo ativante, onde orienta **orto** e **para**. Além dessa reação tem o seu comportamento como nucleófilo devido ao seu caráter ácido.

RESUMO

Alcoóis e éteres possuem grupos de saída que são bases mais fortes que os íons haleto, sendo menos reativos que os haletos de alquila e tendo de ser ativado antes de sofrer uma reação substituição ou eliminação. Alcoóis primários, secundários e terciários sofrem reações de substituição nucleofílica com HI, HBr e HCl para formar haletos de alquila através de um mecanismo S_N₁ ou S_N₂.

O éteres podem sofrer reações de substituição nucleofílica com HBr ou HI; se a partida do grupo de saída forma um carbocátion relativamente estável, ocorre uma reação S_N₁; caso contrário, ocorre uma reação S_N₂.

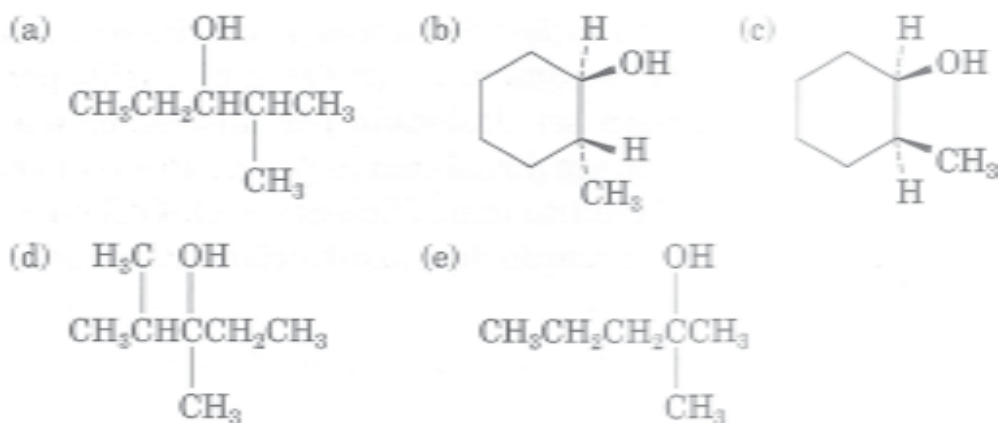
Os tióis são semelhantes à de alcoóis que contêm enxofre. Eles são ácidos mais fortes, conseqüentemente os íons tiolatos são bases mais fracas e melhores nucleófilos que os íons alcóxidos em solventes próticos. Os análogos que contêm enxofre dos éteres são chamados de sulfetos ou tioéteres. Os sulfetos reagem com haletos de alquila para formar sais sulfônio.



Os fenóis são os equivalentes aromáticos dos alcoóis, no entanto, são muito mais ácidos, uma vez que seus ânions fenóxido são estabilizados pela deslocalização da carga negativa no anel aromático. A substituição no anel aromático por um grupo retirador de elétrons aumenta a acidez dos fenóis e a substituição por um grupo doador de elétrons diminui a acidez.

ATIVIDADES

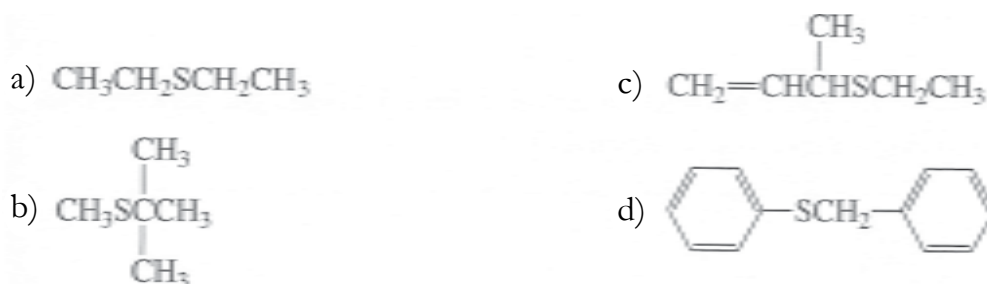
1. Qual (is) produto (s) você esperaria obter a partir da desidratação dos seguintes alcoóis? Indique o produto majoritário em cada caso.



COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Para responder essa questão é necessário que você reveja o mecanismo de desidratação de alcoóis.

2. Usando um haleto de alquila e um tiol como produtos de partida, como você prepararia as seguintes substâncias?





AUTO-AVALIAÇÃO

1. A evidência experimental para a formação dos carbocátions intermediários na reação de desidratação de alcoóis catalisada por ácido pode ser obtida a partir da observação de algumas vezes ocorrem rearranjos. Proponha um mecanismo para explicar a formação do 2,3-dimetil-2-buteno a partir do 3,3-dimetil-2-butanol.
2. O aquecimento de um álcool com ácido sulfúrico é um bom método de preparar um éter simétrico, tal como o éter dietílico. Esse método não é bom para preparar um éter assimétrico, tal como o éter etilpropílico.
 - a) Explique
 - b) Como você sintetizaria o éter etilpropílico?



PRÓXIMA AULA

Iremos estudar as aminas, estrutura, nomenclatura, propriedades físicas, síntese e reações químicas.

REFERÊNCIAS

- ALLINGER, Norman L. et al. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- BRUCE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**, v. 2. São Paulo: Pearson, 2006.
- SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**, v. 2. São Paulo: LTC, 2006.
- MCMURRY, John. **Química Orgânica: Combo**. São Paulo: Thomson Learning, 2005.
- PETER, K.; VOLLHARDT, C; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: estrutura e função**. São Paulo: Bookman, 2004.