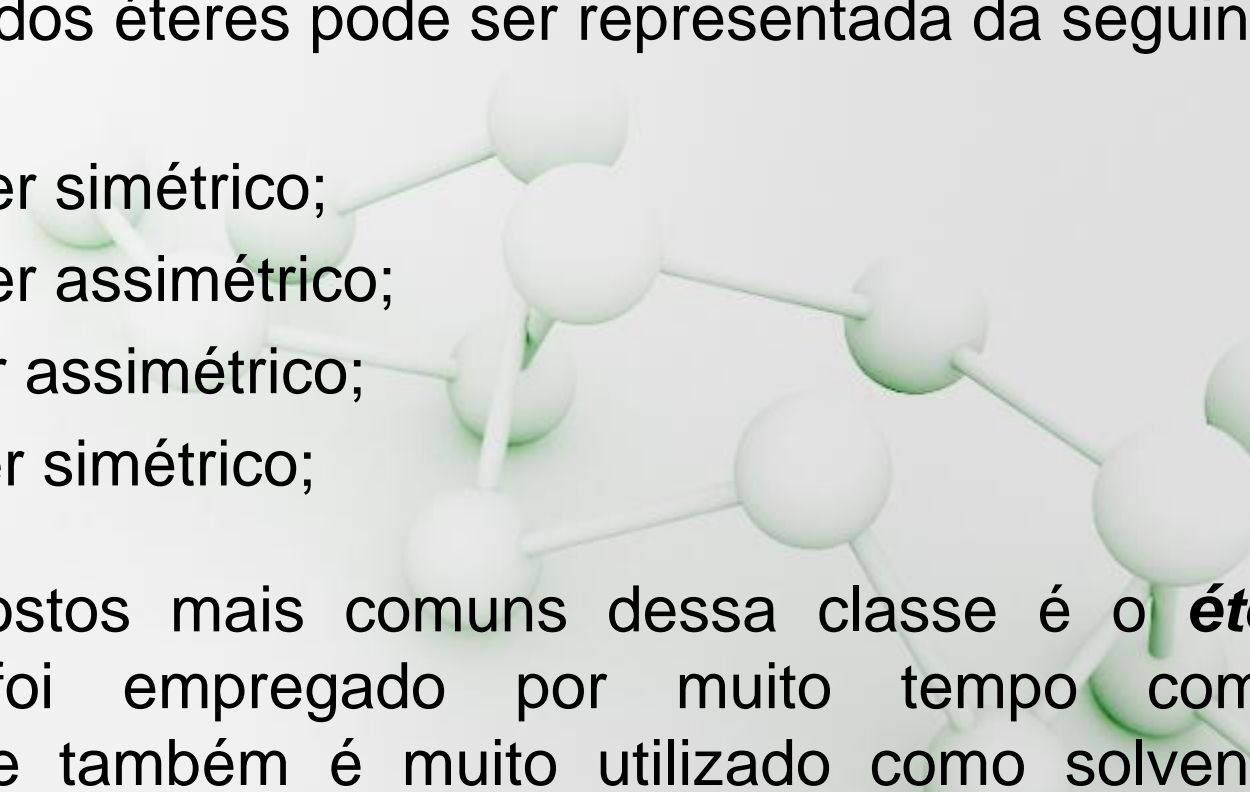


Química Orgânica Ambiental

Aula 12

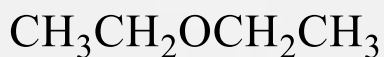
Estudo dos éteres

1. Introdução

- Os éteres são compostos que possuem **um átomo de oxigênio** ligado **a dois átomos de carbono**, independentemente da hibridização;
 - 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;
 - Um dos compostos mais comuns dessa classe é o **éter etílico**, que foi empregado por muito tempo como **anestésico**. Ele também é muito utilizado como solvente lipofílico.
- 

1. Introdução

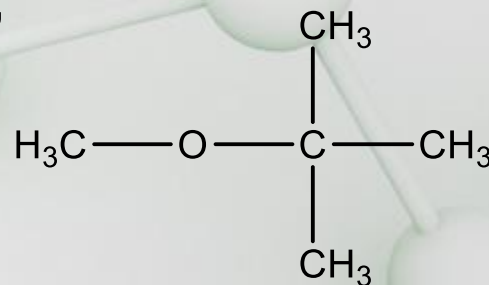
- Os éteres cíclicos que têm anel de três membros são denominados oxiranos, e o principal representante é o óxido de etileno;
- Esse composto tem grande importância industrial, pois é utilizado na produção de fibras sintética, resina, tintas, cosméticos, detergentes, etc;
- O metil *t*-butil éter, conhecido como MTBE, é um aditivo utilizado na gasolina para aumentar a octanagem (melhor eficiência na combustão), o que leva a uma diminuição da produção de CO pelos automóveis;



Éter etílico



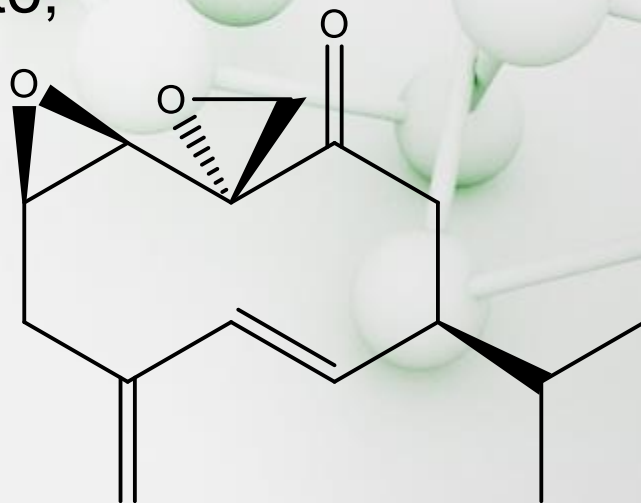
Óxido de etileno



Metil *t*-butil éter

1. Introdução

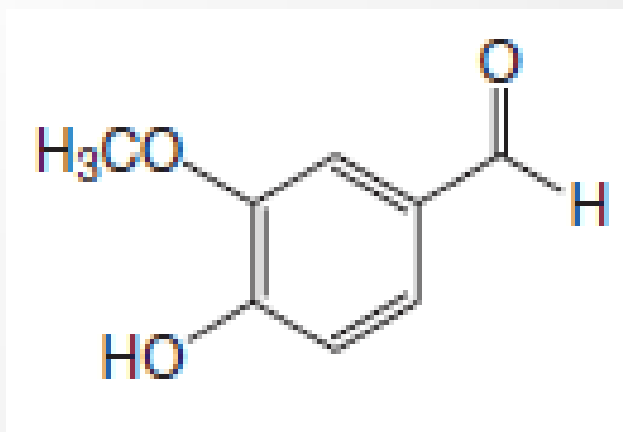
- Os éteres são de expressiva ocorrência natural, uma delas é como feromônios;
- Um deles é a **Periplanona B**, um feromônio sexual das baratas. Este composto é ativo em quantidades muito pequenas, sendo 0,01 g (10 mg) suficiente para atrair 100 bilhões de baratas, o que em peso significa 100 milhões de toneladas do inseto;



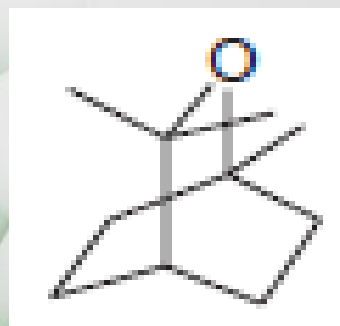
Periplanona B

1. Introdução

- Outros éteres comuns na natureza são a vanilina e o eucaliptol:



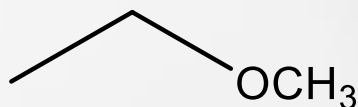
Vanilina



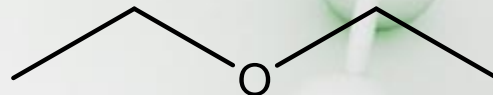
**Eucaliptol
(do Eucalipto)**

2. Nomenclatura

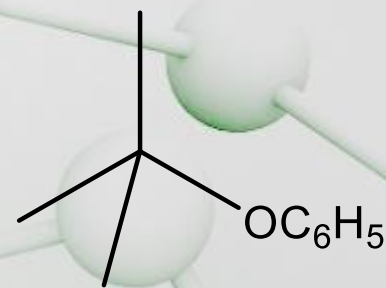
- A Éteres simples são frequentemente dados nomes comuns de classes funcionais;
- Um exemplo simples abaixo lista ambos os grupos, em ordem alfabética, que estão ligados ao átomo de oxigênio e adiciona a palavra éter:



Etil metil éter



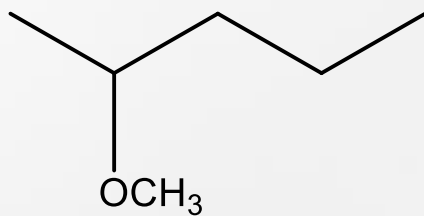
Diethyl éter



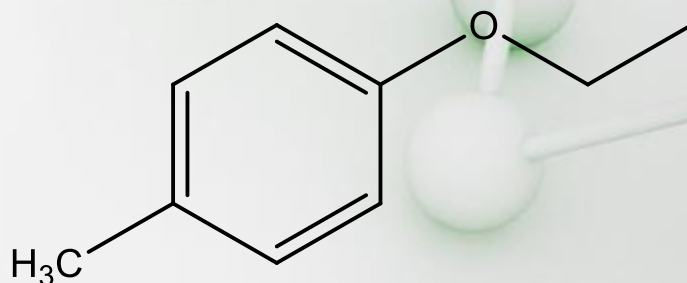
***t*-butil fenil éter**

2. Nomenclatura

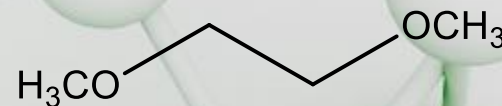
- Contudo, os nomes substitutivos da IUPAC deveriam ser usados para éteres mais complicados e para compostos com mais do que uma ligação éter;
- Neste estilo IUPAC, éteres são nomeados como alcóxialcanos e alcóxialcenos e alcóxiarenos;
- O grupo RO:- é um grupo alcóxi:



2-Metóxipentano



1-Etóxi-4-metilbenzeno



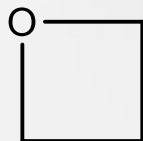
1,2-Dimetóxietano (DME)

2. Nomenclatura

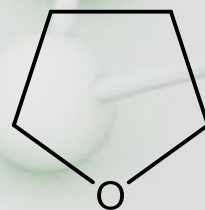
- Os éteres cíclicos podem ser nomeados de várias formas. Uma forma simples é usar a nomenclatura substitutiva, na qual nós relacionamos o éter cíclico ao anel de hidrocarboneto correspondente e usamos o **prefixo oxa** para indicar que um átomo de oxigênio substituiu um grupo CH_2 ;
- Em outro sistema, um éter cíclico de 3 membros é nomeado **oxirano** e um de 4 membros é chamado de **oxetano**.
- Vários éteres cíclicos simples também tem nomes comuns;



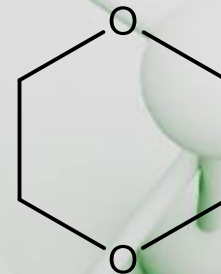
Oxaciclopropano
ou oxirano (óxido
de etileno)



Oxaciclobutano
ou oxetano



Oxaciclopentano
ou tetrahydrofurano (THF)



1,4-Dioxacicloexano
(1,4-dioxano)

3. Propriedades Físicas

- Devido a hibridação sp^3 do oxigênio, a ligação desse átomo com os grupos alquila não é linear, formando um ângulo próximo a 110° ;
- Por isso, o momento dipolo das ligações C-O se somam, e as moléculas dos éteres são fracamente polares;



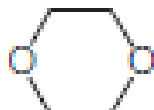


- A fraca polaridade dos éteres determina que esses apresentem temperatura de ebulição ligeiramente superior aos alcanos correspondentes, porém muito inferior aos alcoóis de massa molar similar.

3. Propriedades Físicas

- A solubilidade dos éteres em água é **similar** a dos alcoóis, pois os éteres formam ligações de hidrogênio;
- Entretanto, de forma similar as demais funções, a **solubilidade em água diminui com o aumento do tamanho da cadeia carbônica**;

TABLE 11.2 Physical Properties of Ethers

Name	Formula	mp (°C)	bp (°C) (1 atm)
Dimethyl ether	CH ₃ OCH ₃	-138	-24.9
Ethyl methyl ether	CH ₃ OCH ₂ CH ₃		10.8
Diethyl ether	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	-116	34.6
Dipropyl ether	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ O	-122	90.5
Diisopropyl ether	(CH ₃) ₂ CHOCH(CH ₃) ₂	-86	68
Dibutyl ether	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ O	-97.9	141
1,2-Dimethoxyethane (DME)	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	-68	83
Oxirane		-112	12
Tetrahydrofuran (THF)		-108	65.4
1,4-Dioxane		11	101

4. Reações

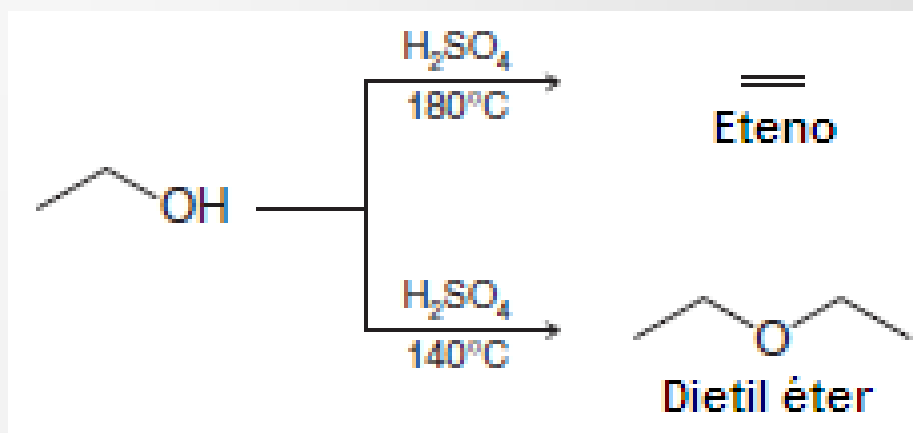
- Considerando as várias funções orgânicas, os éteres encontram-se entre as menos reativas;
- Como os éteres acíclicos são muito resistentes ao ataque de bases, eles são muito usados como solventes em inúmeras reações:



- Esta reação não ocorre quando os nucleófilos são o CH_3O^- , NH_2^- , HO^- , Cl^- , Br^- , I^- , etc). Isto se deve ao fato do etóxido ser um bom nucleófilo e um péssimo grupo abandonador.

4. Reações

- Éteres podem ser obtidos via desidratação de alcoóis:

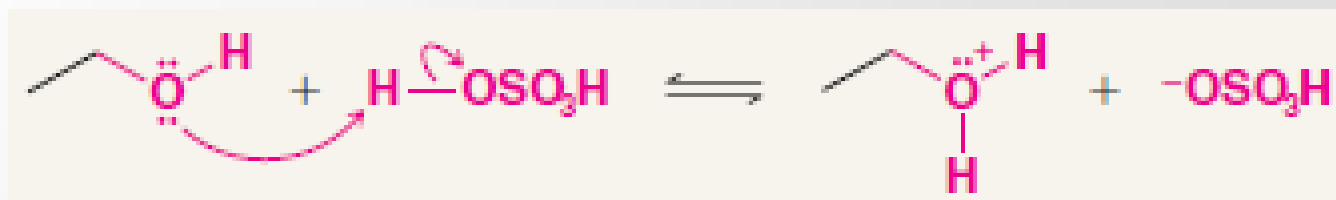


- A formação do éter ocorre via mecanismo S_N2 com uma molécula de álcool agindo como nucleófilo e outra molécula protonada do álcool agindo como substrato;

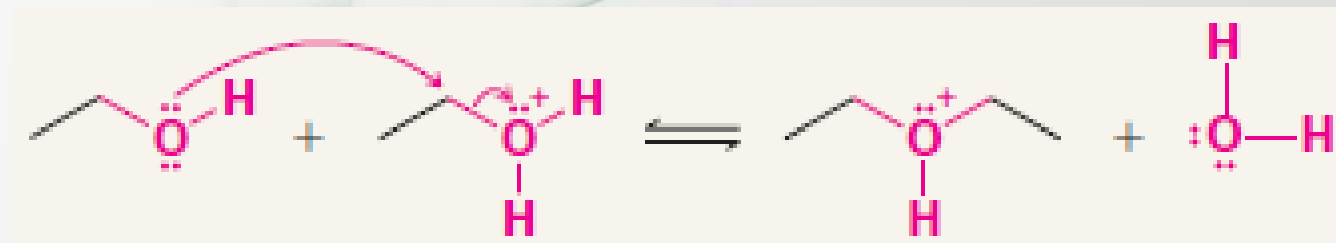
4. Reações

- Mecanismo:

- Etapa 1:



- Etapa 2:



- Etapa 3:



4.1. Clivagem de éteres

- O oxigênio da ligação éter torna os éteres básicos. Éteres podem reagir com doadores de prótons para formar sais oxônio:



Sal oxônio

- Na presença de ácidos fortes, os éteres são facilmente clivados. Por exemplo, tratando-se o dietil éter com HX (X = Cl, Br ou I) ocorre a formação do haleto de etila correspondente, após o consumo do etanol na segunda etapa:

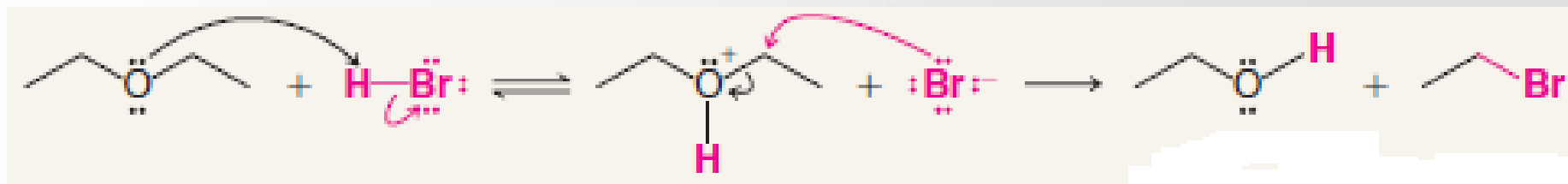
- Reação:



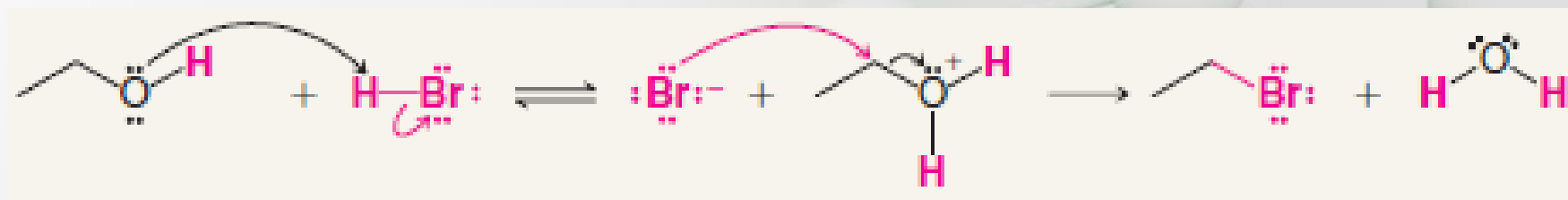
4.1. Clivagem de éteres

- Mecanismo (S_N2):

- Etapa 1:

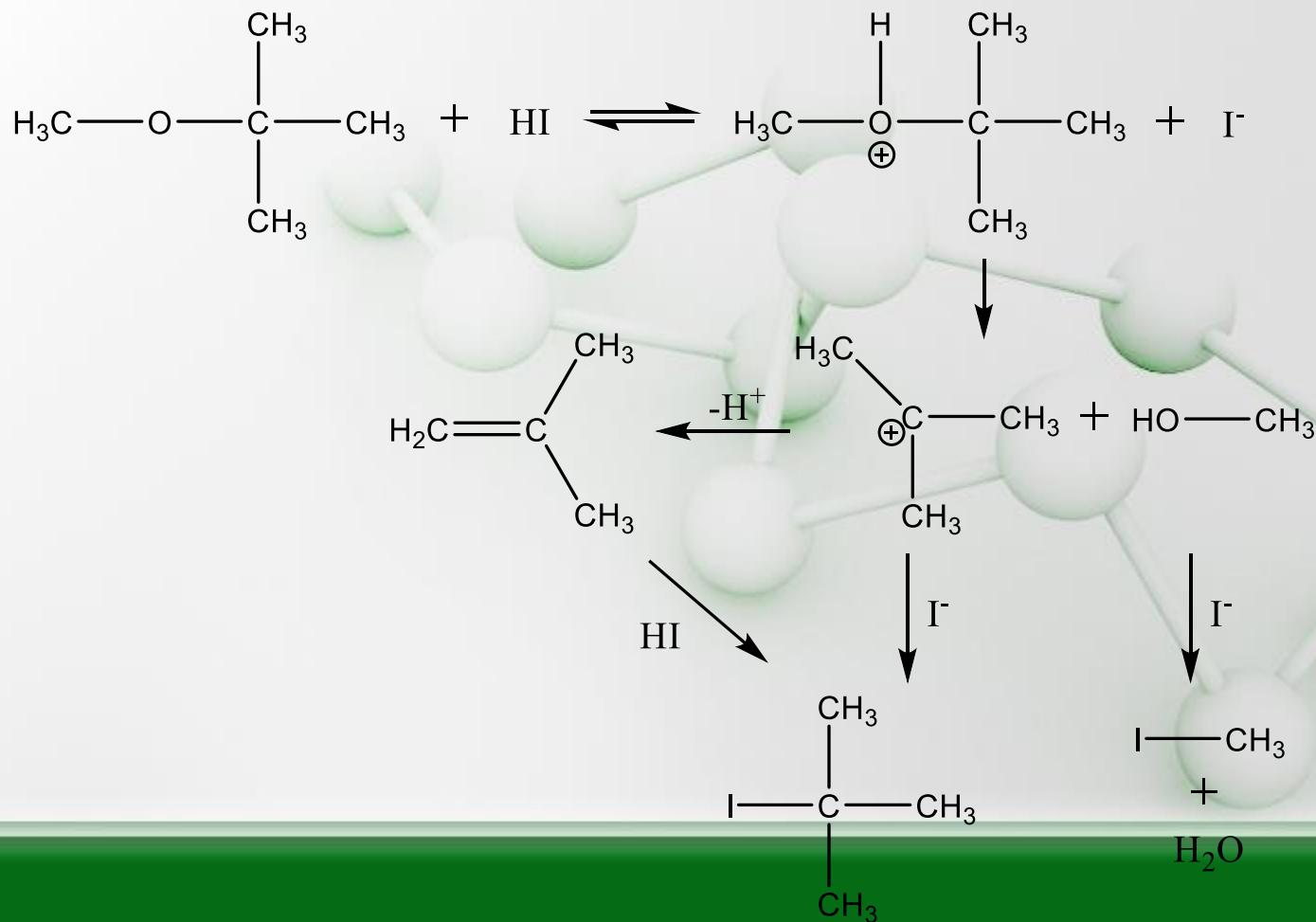


- Etapa 2:



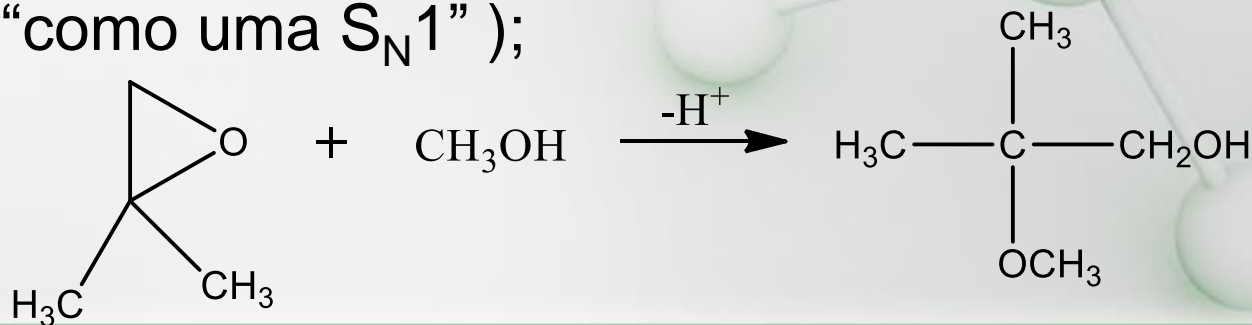
4.1. Clivagem de éteres

- Dependendo da natureza do grupo ligado ao oxigênio, o mecanismo ocorre via S_N1 (via formação de carbocátion);
- O carbocátion pode perder um hidrogênio e ocorrer à formação de uma mistura de produtos: haleto e alceno;



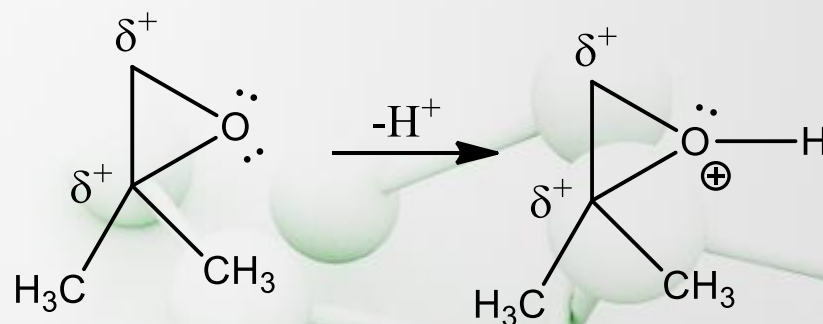
4.2. Reações de epóxidos

- Os éteres cíclicos são muito mais reativos do que os éteres acíclicos;
- Essa maior reatividade deve-se a tensão angular existente no anel, o que enfraquece a ligação carbono-oxigênio;
- Quando os éteres forem assimétricos, e o meio reacional for ácido, o ataque ocorre preferencialmente no carbono mais substituído, provavelmente porque neste ocorre maior concentração de carga positiva (os grupos alquila ligados a este ajudam a estabilizar a eletrodeficiência - similarmente ao que acontece nos carbocátions 3° , devido a reação se passar “como uma S_N1 ”);

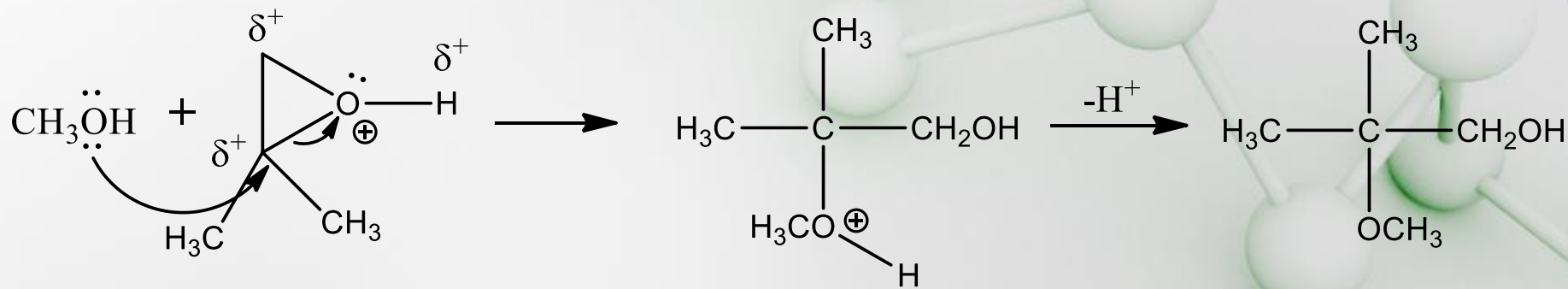


4.2. Reações de epóxidos

- Mecanismo:
- Etapa 1: Protonação do oxigênio do epóxido



- Etapa 2: Ataque do metanol com abertura do anel



4.2. Reações de epóxidos

- Quando a clivagem ocorre em meio básico, o nucleófilo ataca o carbono estericamente desimpedido, devido ao maior impedimento espacial que ocorre no carbono mais substituído (reação procede via S_N2):

