

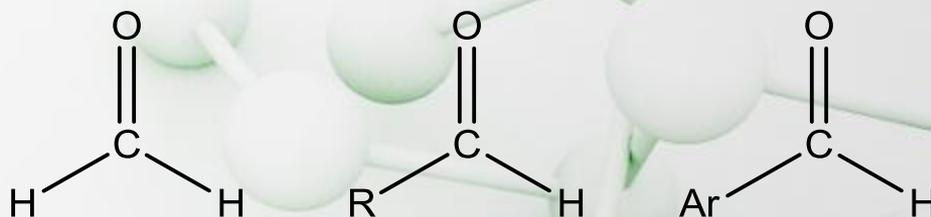
Química Orgânica Ambiental

Aula 14

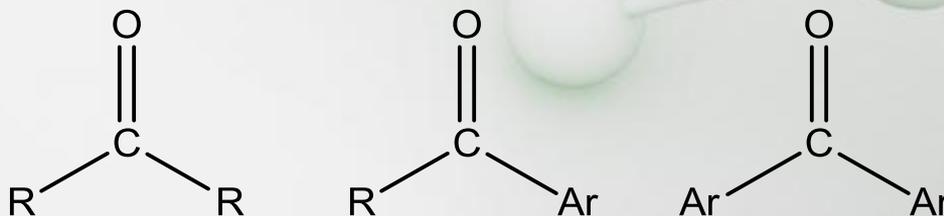
Estudo das cetonas e aldeídos

1. Introdução

- Os aldeídos e cetonas são estruturalmente semelhantes, pois ambos possuem a **carbonila** como **grupo funcional**;
- A diferença é que nos **aldeídos** a **carbonila** está ligada a um **hidrogênio** e a um **grupo alquila ou arila**, enquanto nas **cetonas** a **carbonila** está ligada a **dois grupos alquila ou arila**;



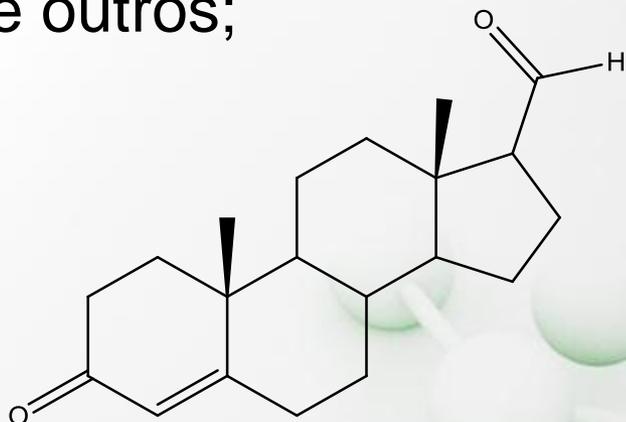
Aldeídos



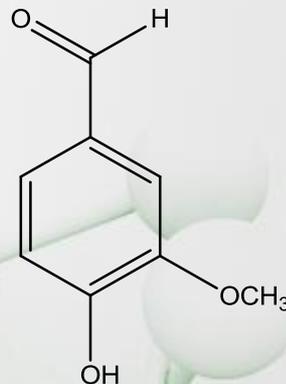
Cetonas

1. Introdução

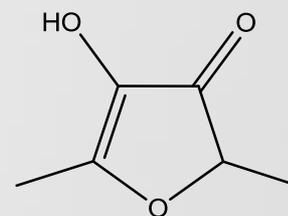
- Aldeídos e cetonas são amplamente encontrados na natureza, em fragrâncias, corantes, hormônios, açúcares, dentre outros;



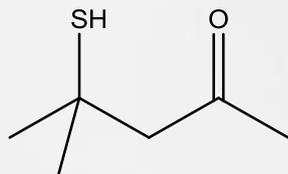
Progesterona
(hormônio feminino)



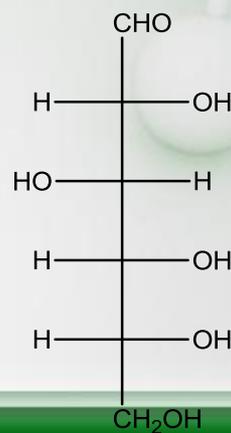
Vanilina
(Aromatizante)



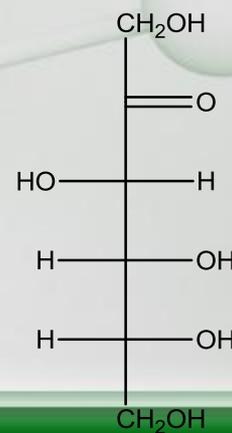
Furaneol
(Aroma artificial de morango)



Responsável pelo odor da urina dos gatos

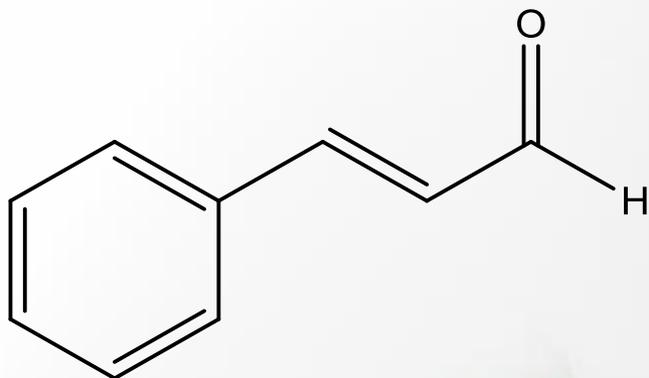


D-Glicose

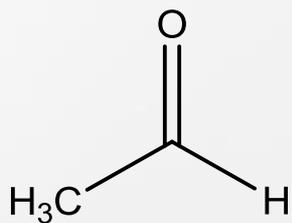


D-Frutose

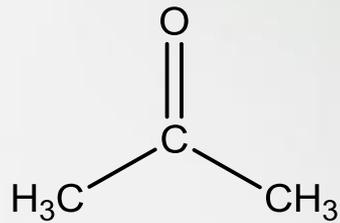
1. Introdução



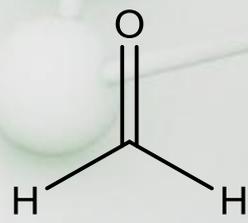
Cinamaldeído
(Odor da canela)



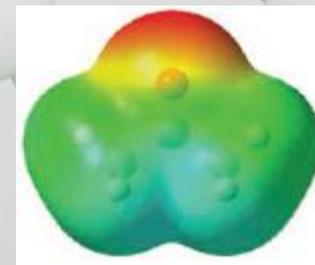
Acetaldeído



Acetona

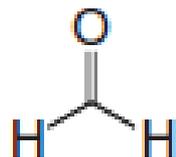


Formaldeído

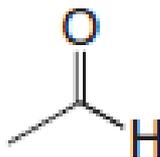


Acetona

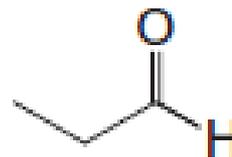
2. Nomenclatura: Aldeídos



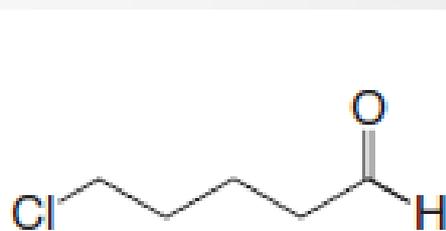
Metanal
(Formaldeído)



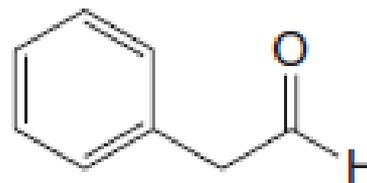
Etanal
(Acetaldeído)



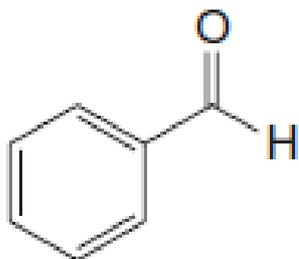
Propanal
(Propionaldeído)



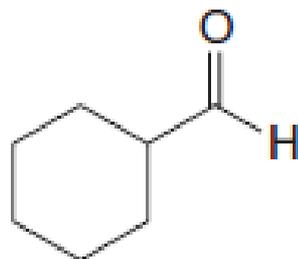
5-Cloropentanal



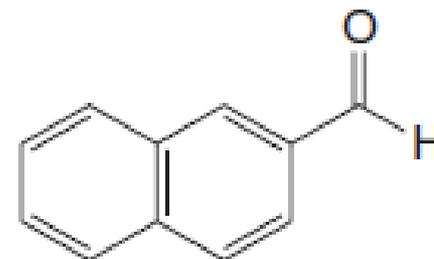
Feniletanal
(Fenilacetaldeído)



Benzenocarbaldeído
(Benzenaldeído)

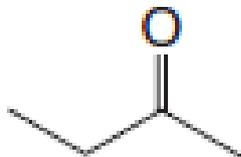


Cicloexanocarbaldeído



2-Nafatalenocarbaldeído

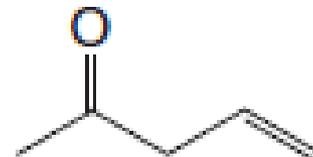
2. Nomenclatura: Cetonas



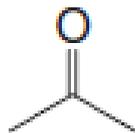
2-Butanona
(Etil metil cetona)



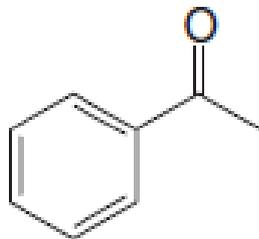
2-Pentanona
(Metil propil cetona)



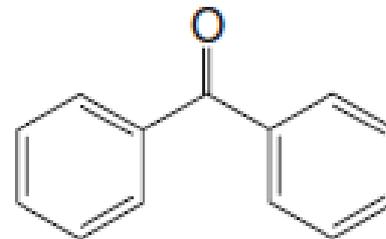
Pent-4-en-2-ona
(Alil metil cetona)



Acetona
(Propanona)



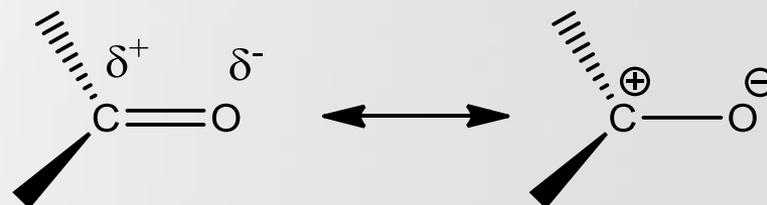
Acetofenona
(1-Feniletanona)



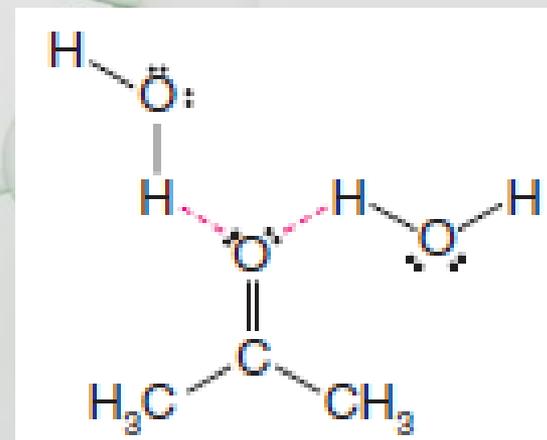
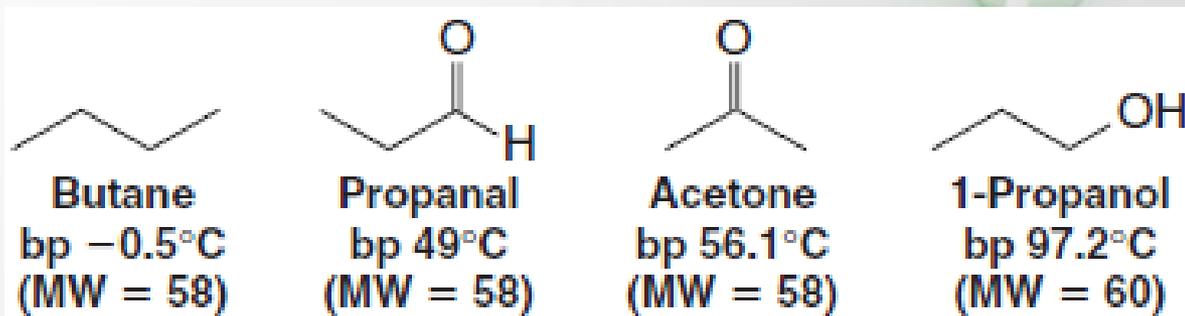
Benzofenona
(Difenilmetanona)

3. Propriedades Físicas

- Devido a diferença de eletronegatividade entre o **C** e o **O**, a ligação dupla é **polarizada**;



- Este fator faz com que as interações intermoleculares sejam do tipo **dipolo-dipolo**, **mais fraca** comparativamente à **ligação de hidrogênio**;



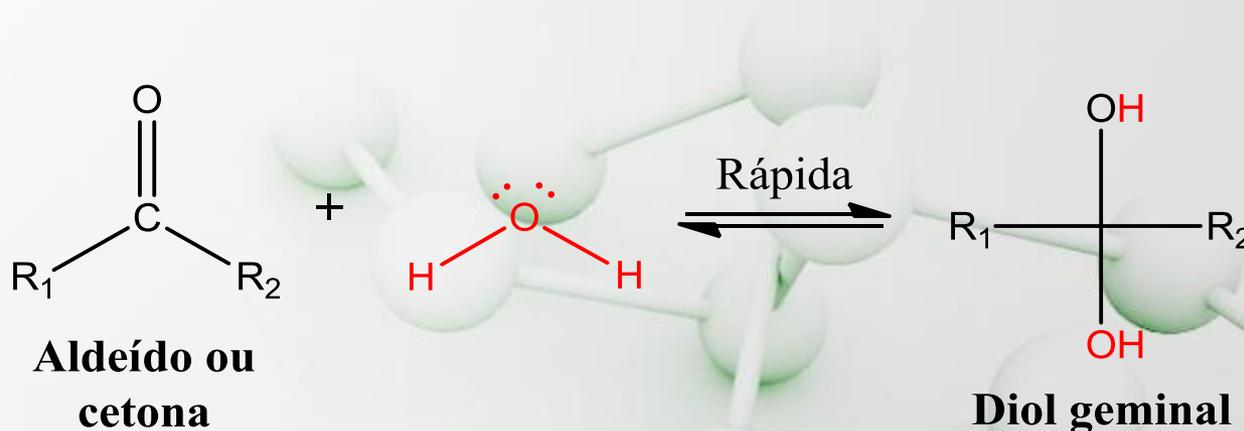
3. Propriedades Físicas

TABLE 16.1 Physical Properties of Aldehydes and Ketones

| Formula | Name | mp (°C) | bp (°C) | Solubility in Water |
|---|--------------------|------------|------------|------------------------|
| HCHO | Formaldehyde | -92 | -21 | Very soluble |
| CH ₃ CHO | Acetaldehyde | -125 | 21 | ∞ |
| CH ₃ CH ₂ CHO | Propanal | -81 | 49 | Very soluble |
| CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO | Butanal | -99 | 76 | Soluble |
| CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO | Pentanal | -91.5 | 102 | Slightly soluble |
| CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO | Hexanal | -51 | 131 | Slightly soluble |
| C ₆ H ₅ CHO | Benzaldehyde | -26 | 178 | Slightly soluble |
| C ₆ H ₅ CH ₂ CHO | Phenylacetaldehyde | 33 | 193 | Slightly soluble |
| CH ₃ COCH ₃ | Acetone | -95 | 56.1 | ∞ |
| CH ₃ COCH ₂ CH ₃ | Butanone | -86 | 79.6 | Very soluble |
| CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃ | 2-Pentanone | -78 | 102 | Soluble |
| CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃ | 3-Pentanone | -39 | 102 | Soluble |
| C ₆ H ₅ COCH ₃ | Acetophenone | 21 | 202 | Insoluble |
| C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅ | Benzophenone | 48 | 306 | Insoluble |

4. Hidratação de aldeídos e cetonas

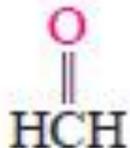
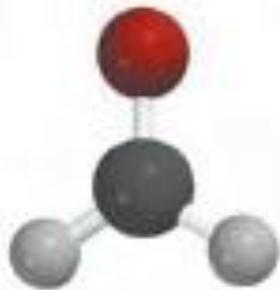
- Efeitos da estrutura no equilíbrio: Os aldeídos e cetonas reagem com água em um equilíbrio rápido;
- O produto é um gendiol, também chamado de hidrato:



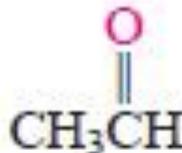
$$K_{\text{hidratação}} = \frac{[\text{Hidrato}]}{[\text{Composto carbonílico}]}$$

4. Hidratação de aldeídos e cetonas

- Aumento da estabilização do grupo carbonila; Diminuição do $K_{\text{hidratação}}$



Formaldeído
(Quase completamente hidratado em H_2O)



Acetaldeído
(Comparáveis quantidades de aldeído e cetona presente em H_2O)



Acetona
(Quase nenhum hidrato presente em H_2O)

4. Hidratação de aldeídos e cetonas

TABLE 17.3Equilibrium Constants (K_{hydr}) and Relative Rates of Hydration of Some Aldehydes and Ketones

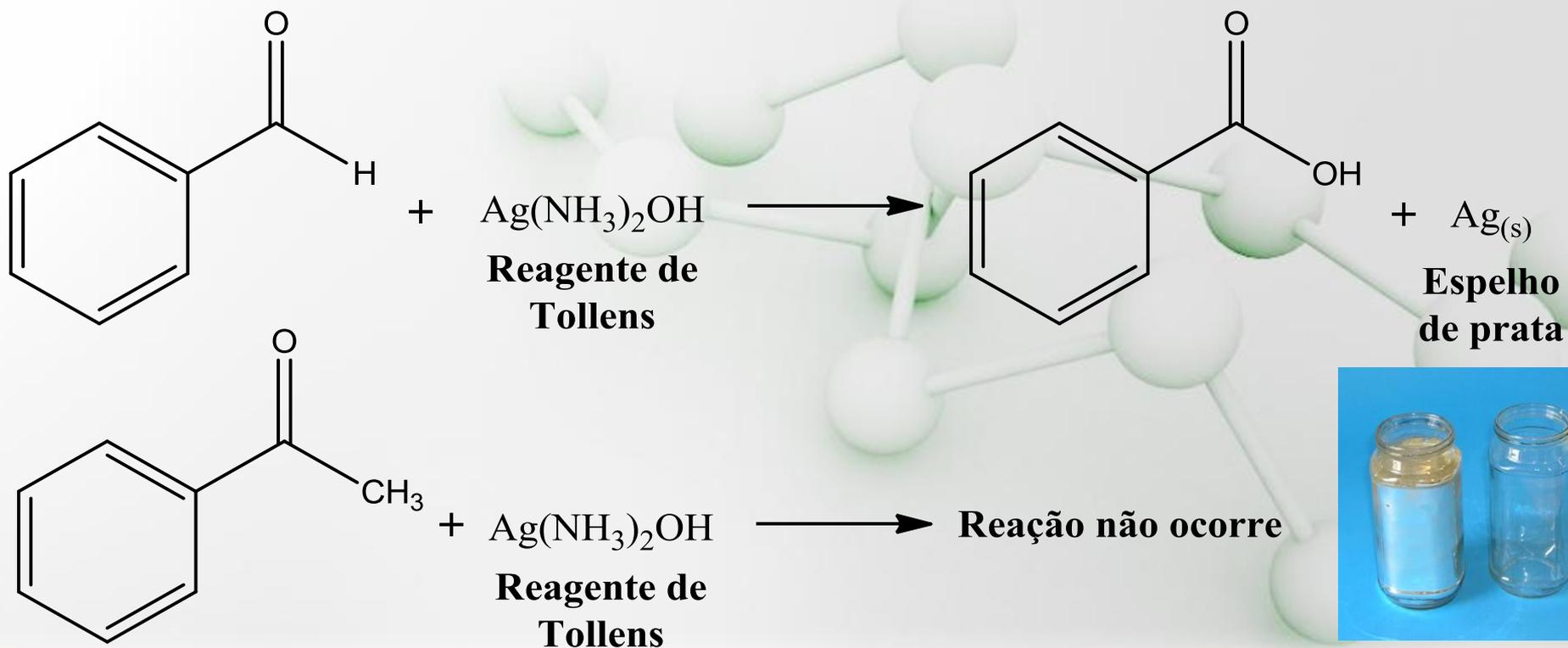
| Carbonyl compound | Hydrate | K_{hydr}^* | Percent conversion to hydrate | Relative rate [†] |
|------------------------------|--|---------------------|-------------------------------|----------------------------|
| HCHO | $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ | 2300 | > 99.9 | 2200 |
| CH_3CHO | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ | 1.0 | 50 | 1.0 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ | $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{OH})_2$ | 0.2 | 17 | 0.09 |
| CH_3COCH_3 | $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})_2$ | 0.0014 | 0.14 | 0.0018 |

$$^* K_{\text{hydr}} = \frac{[\text{hydrate}]}{[\text{carbonyl compound}]}$$

[†]Neutral solution, 25°C.

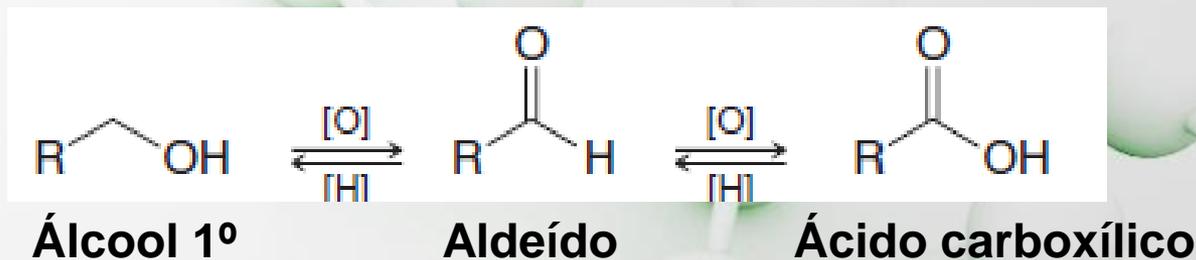
5. Reações

- Devido a semelhança funcional de aldeídos e cetonas, também existe semelhança nas reações;
- Uma reação usada para distinguir aldeídos de cetonas é a reação de oxidação de Tollens:



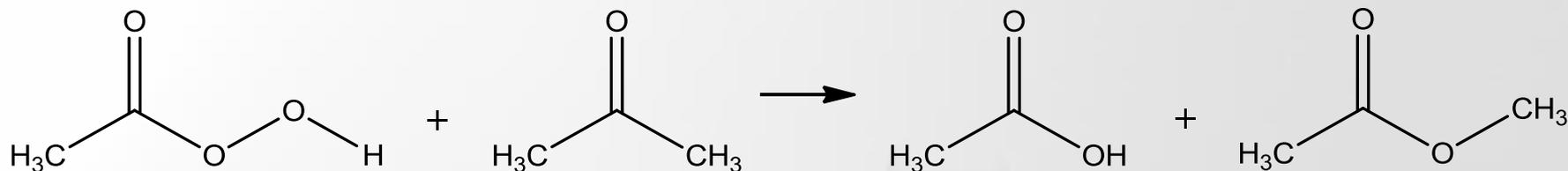
5.1. Reações de oxidação

- Os **aldeídos** são facilmente oxidados a **ácidos carboxílicos**, mesmo na presença de oxidantes brandos (reagente de Tollens, ácido crômico – H_2CrO_4 , permanganato de potássio – KMnO_4 em meio ácido);

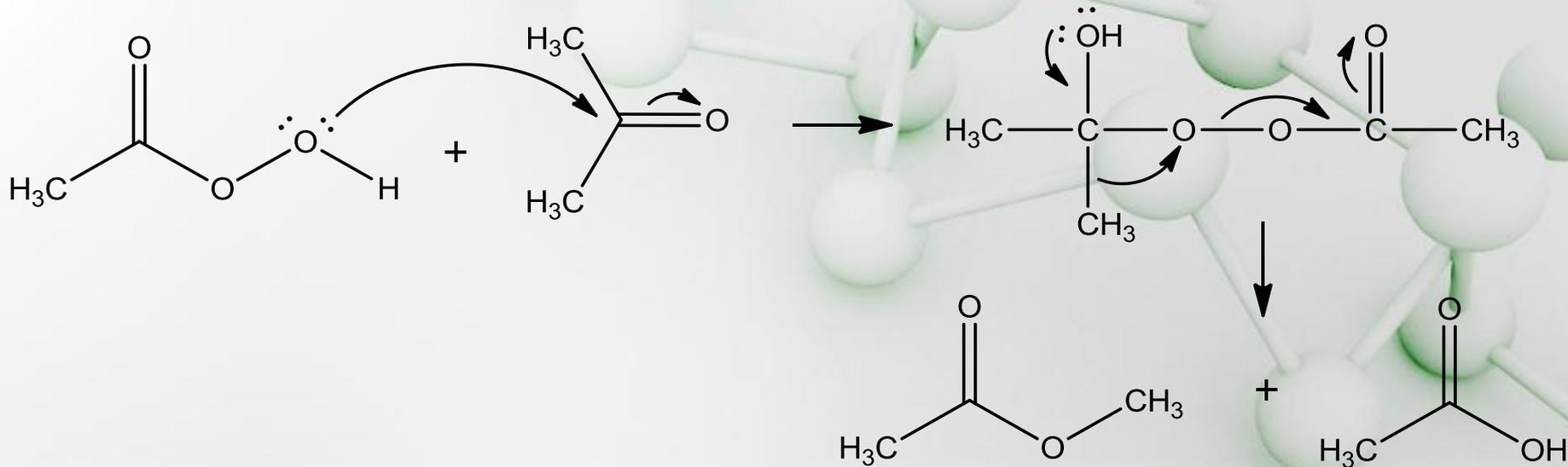


5.1. Reações de oxidação

- As cetonas podem ser oxidadas a ésteres acíclicos ou cíclicos (lactonas), quando tratadas com perácidos:

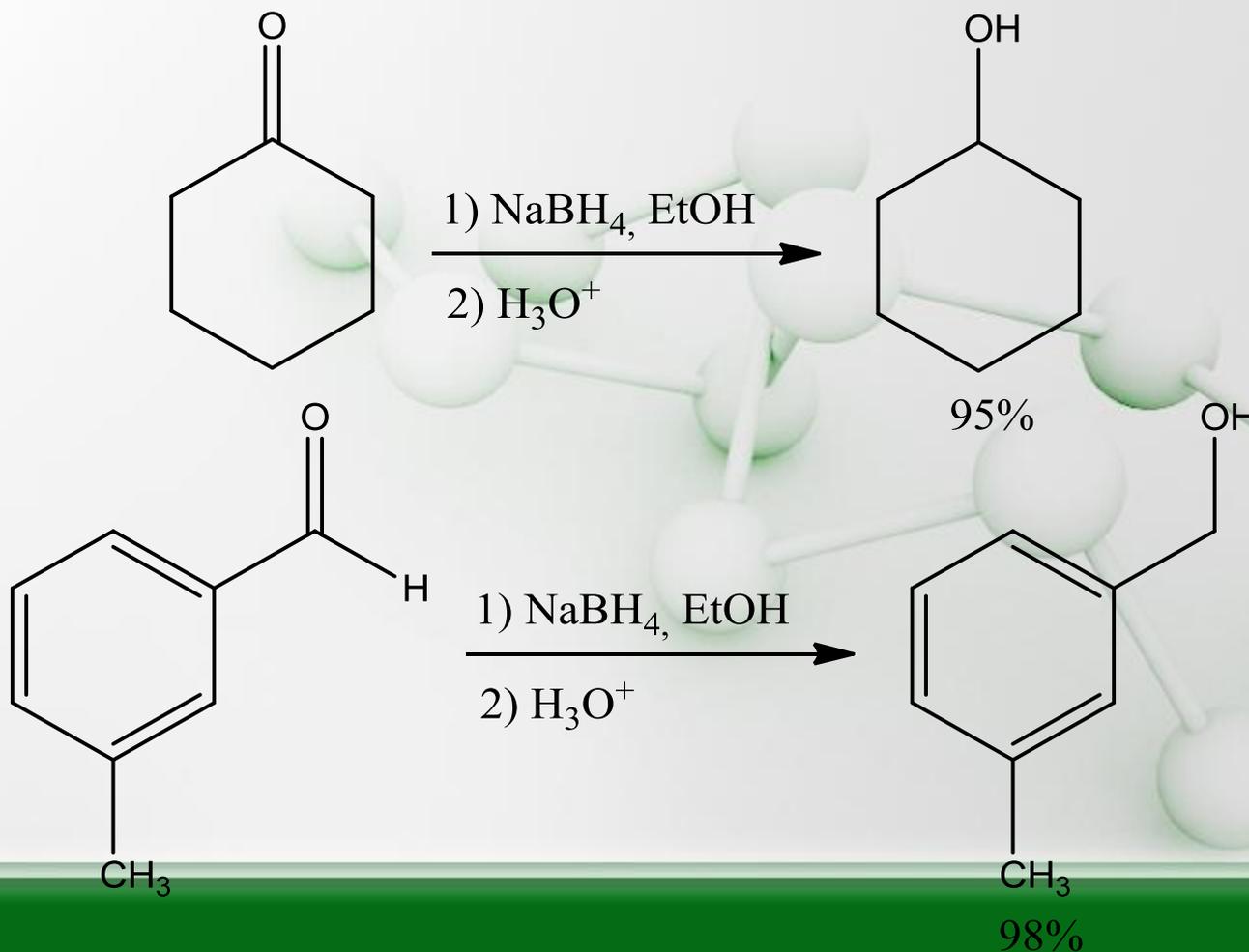


- Mecanismo:



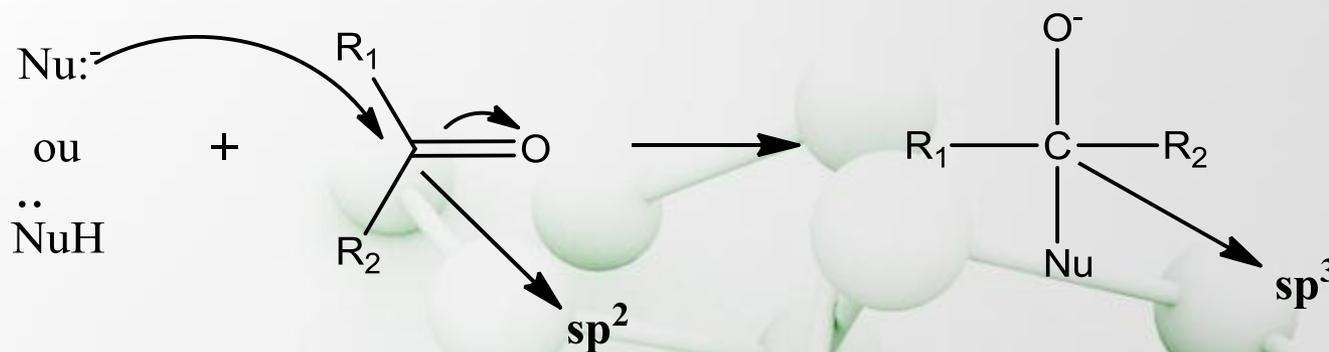
5.2. Redução

- Os aldeídos e cetonas são reduzidos facilmente, respectivamente, a alcoóis primários e secundários, pelo tratamento com boridreto de sódio:



5.3. Reações de adição

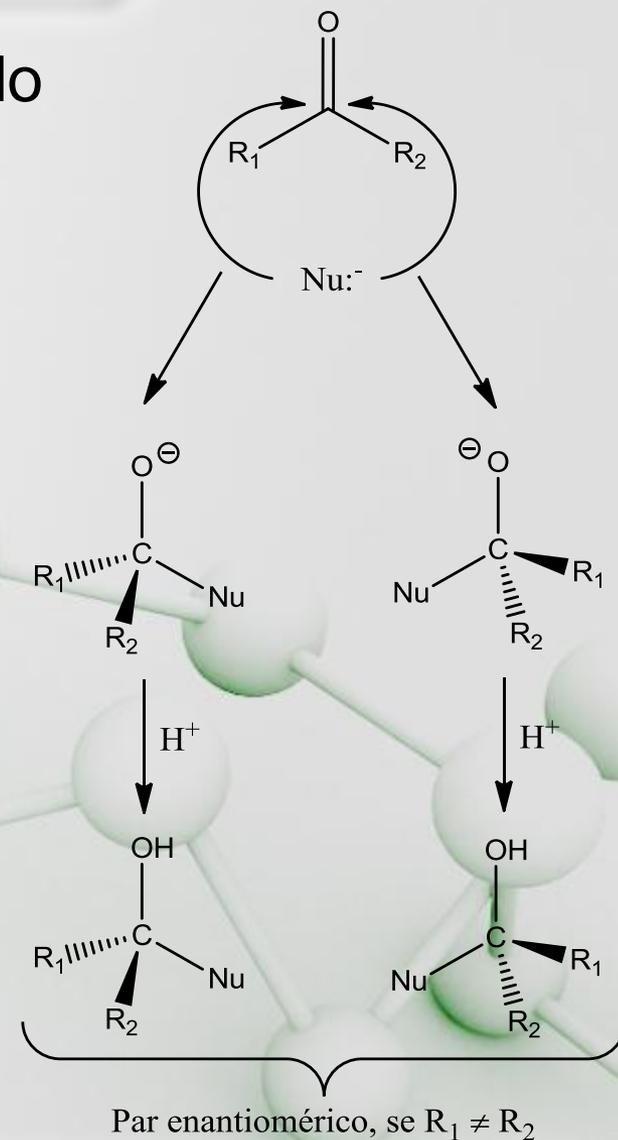
- Devido a polarização da ligação C-O da carbonila, este grupo permite reações de adição nucleofílica:



- O mecanismo desta reação varia de acordo com a natureza do nucleófilo (neutro ou carregado negativamente), e também nas condições em que a reação se processa.

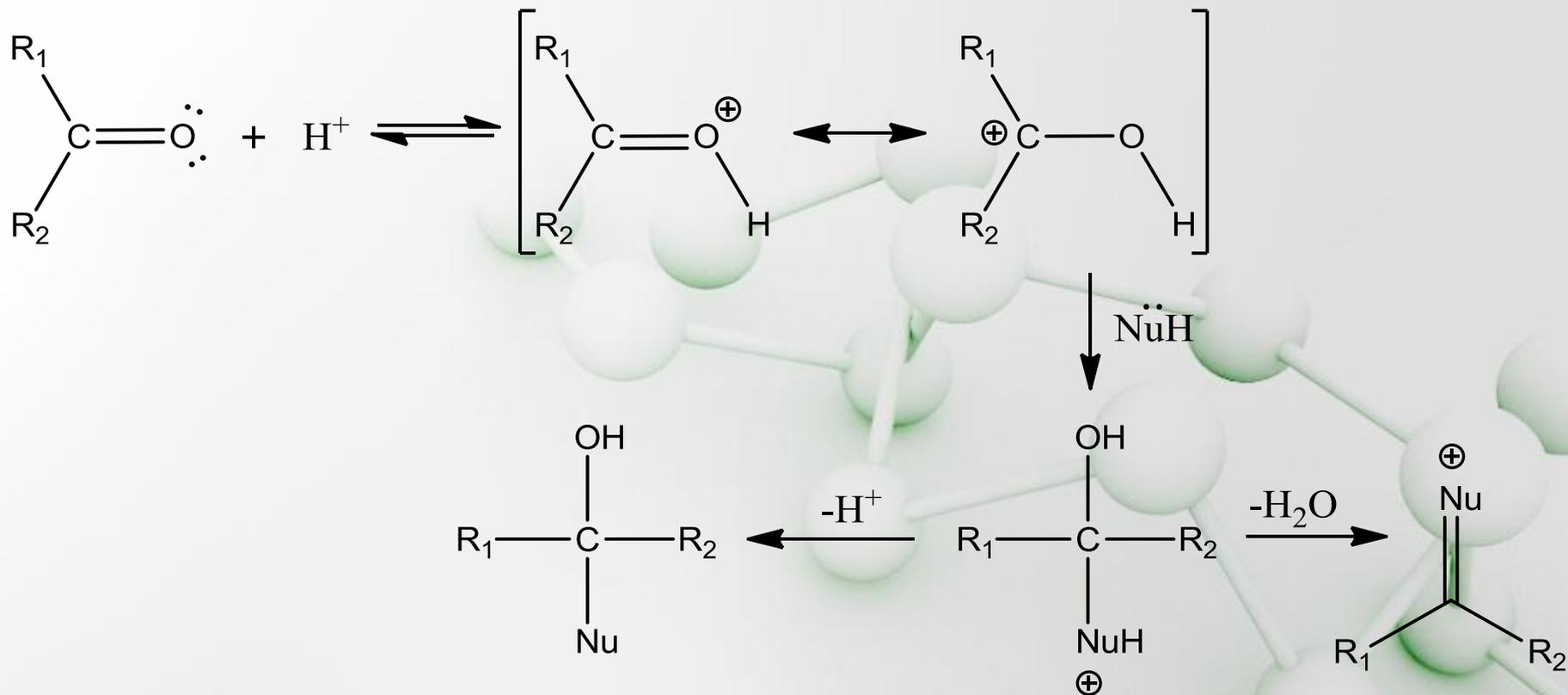
5.3.a) Nucleófilos carregados negativamente

- Neste caso o mecanismo é representado em duas etapas;
- 1ª Etapa: Formação do alcóxido;
- 2ª Etapa: Associação do átomo de oxigênio negativo a uma espécie eletrofílica, normalmente um íon H^+ ;



5.3.b) Nucleófilos não carregados

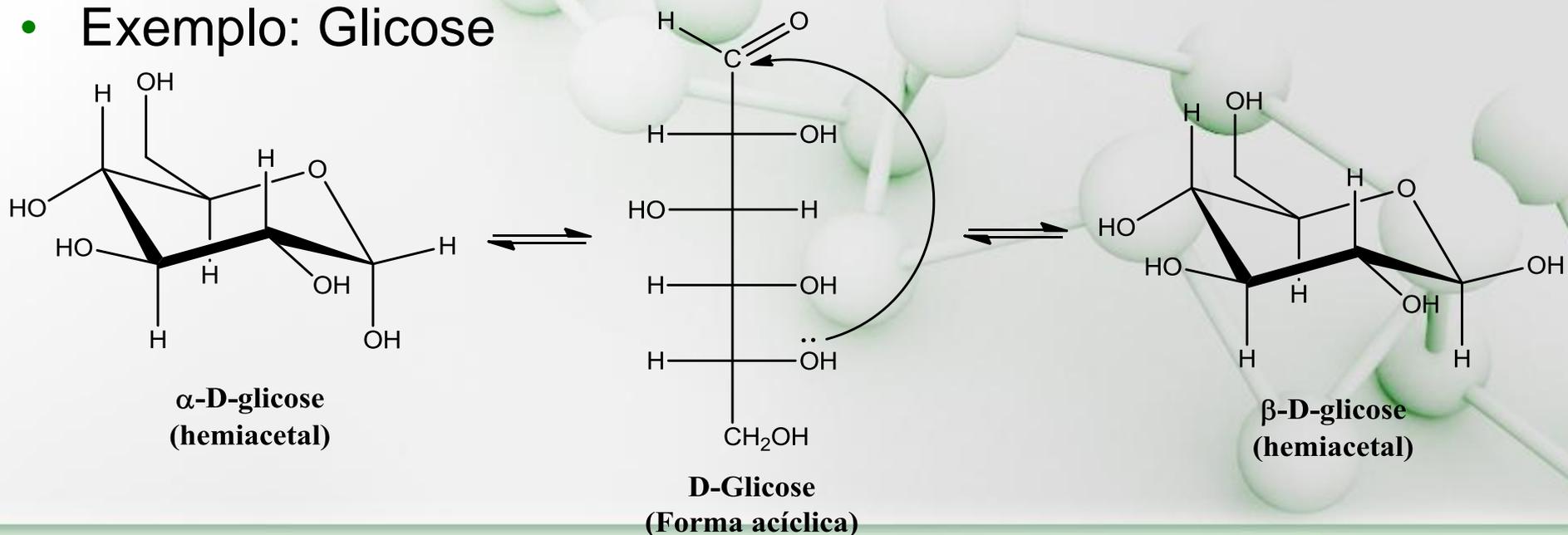
- Estas reações ocorrem na presença de ácido (H^+ ou ácido de Lewis);



5.3. Reações de adição: exemplo

- Um exemplo importante da reação de adição à carbonila é a ciclização de carboidratos (monossacarídeos) de 5 ou 6 átomos de carbono;
- Nesta reação, a reação de adição é intramolecular de hidroxila a carbonila, e desta reação resulta o equilíbrio entre as formas cíclica e acíclica;

- Exemplo: Glicose



5.4. Reações de adição: Hemiacetal

- α – o grupo hidroxila do C-1 (carbono quiral) está na posição axial;
- β – o grupo hidroxila do C-1 (carbono quiral) está na posição equatorial;
- Hemiacetal – produto da adição de álcool à aldeído e cetonas:

