

Química dos Compostos Orgânicos II

**Acácia Maria dos Santos Melo
Elayne Emilia Santos Souza**



**São Cristóvão/SE
2009**

Química dos Compostos Orgânicos II

Elaboração de Conteúdo

Acácia Maria dos Santos Melo

Elayne Emilia Santos Souza

Projeto Gráfico e Capa

Hermeson Alves de Menezes

Diagramação

Lucílio do Nascimento Freitas

Ilustração

Luzileide Silva Santos

Reimpressão

Copyright © 2009, Universidade Federal de Sergipe / CESAD.

Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização por escrito da UFS.

FICHA CATALOGRÁFICA PRODUZIDA PELA BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S237q	Santos, Acácia Maria dos Química dos compostos orgânicosII / Acácia Maria dos Santos -- São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, CESAD, 2009.
-------	---

1. Química orgânica. 2. Compostos orgânicos. I. Título.

CDU 547-3

Presidente da República
Luiz Inácio Lula da Silva

Chefe de Gabinete
Ednalva Freire Caetano

Ministro da Educação
Fernando Haddad

Coordenador Geral da UAB/UFS
Diretor do CESAD
Antônio Ponciano Bezerra

Secretário de Educação a Distância
Carlos Eduardo Bielschowsky

Vice-coordenador da UAB/UFS
Vice-diretor do CESAD
Fábio Alves dos Santos

Reitor
Josué Modesto dos Passos Subrinho

Vice-Reitor
Angelo Roberto Antonioli

Diretoria Pedagógica

Clotildes Farias (Diretora)
Hérica dos Santos Mota
Iara Macedo Reis
Daniela Souza Santos
Janaina de Oliveira Freitas

Núcleo de Avaliação

Guilhermina Ramos (Coordenadora)
Carlos Alberto Vasconcelos
Elizabete Santos
Marialves Silva de Souza

Diretoria Administrativa e Financeira

Edélio Alves Costa Júnior (Diretor)
Sylvia Helena de Almeida Soares
Valter Siqueira Alves

Núcleo de Serviços Gráficos e Audiovisuais

Giselda Barros

Coordenação de Cursos

Djalma Andrade (Coordenadora)

Núcleo de Tecnologia da Informação

João Eduardo Batista de Deus Anselmo
Marcel da Conceição Souza

Núcleo de Formação Continuada

Rosemeire Marcedo Costa (Coordenadora)

Assessoria de Comunicação

Guilherme Borba Gouy

Coordenadores de Curso

Denis Menezes (Letras Português)
Eduardo Farias (Administração)
Haroldo Dorea (Química)
Hassan Sherafat (Matemática)
Hélio Mario Araújo (Geografia)
Lourival Santana (História)
Marcelo Macedo (Física)
Silmara Pantaleão (Ciências Biológicas)

Coordenadores de Tutoria

Edvan dos Santos Sousa (Física)
Geraldo Ferreira Souza Júnior (Matemática)
Janaína Couvo T. M. de Aguiar (Administração)
Priscilla da Silva Góes (História)
Rafael de Jesus Santana (Química)
Ronilse Pereira de Aquino Torres (Geografia)
Trícia C. P. de Sant'ana (Ciências Biológicas)
Vanessa Santos Góes (Letras Português)

NÚCLEO DE MATERIAL DIDÁTICO

Hermeson Menezes (Coordenador)
Edvar Freire Caetano
Isabela Pinheiro Ewerton
Lucas Barros Oliveira

Neverton Correia da Silva
Nicolos Menezes Melo

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Cidade Universitária Prof. "José Aloísio de Campos"
Av. Marechal Rondon, s/n - Jardim Rosa Elze
CEP 49100-000 - São Cristóvão - SE
Fone(79) 2105 - 6600 - Fax(79) 2105- 6474

AULA 1	
Aldeídos e Cetonas	07
AULA 2	
Reações dos Aldeídos e Cetonas	23
AULA 3	
Ácidos Carboxílicos	43
AULA 4	
Reações dos ácidos carboxílicos	59
AULA 5	
Derivados de ácidos carboxílicos: compostos de acila	81
AULA 6	
Alcoóis, Éteres, Fenóis e Compostos de Enxofre	135
AULA 7	
Acidez e basicidade dos alcoóis e fenóis e propriedades químicas d alcoóis, fenóis, éteres e compostos de enxofre	159
AULA 8	
Aminas	177
AULA 9	
Sais Diazônio	211
AULA 10	
Compostos Heterocíclicos	229

ALDEÍDOS E CETONAS

META

Reconhecer as estruturas dos aldeídos e cetonas, diferenciando sua reatividade com relação aos efeitos estéricos e eletrônicos.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

reconhecer a estrutura e entender a reatividade do grupo carbonila;

nomear os diferentes tipos de aldeídos e cetonas;

fazer associação entre as propriedades físicas dos aldeídos e cetonas; e

distinguir os diversos tipos de obtenção dos aldeídos e cetonas.

PRÉ-REQUISITOS

Para essa aula é necessário lembrar os conceitos de: ressonância, acidez e basicidade, hibridização, forças intermoleculares, moléculas polares e apolares. Deve também relembrar as regras de nomenclatura dos hidrocarbonetos.



Thinner (Fonte: dilutec.com.br)

INTRODUÇÃO

Bem vindo (a) a disciplina Química dos Compostos Orgânicos II. Para o entendimento desta disciplina se faz necessário lembrar alguns conceitos da Química dos Compostos Orgânicos I.

Alguma vez você já sentiu um odor que, de repente, trouxe à memória uma lembrança antiga? Se isso lhe aconteceu, você experimentou um fenômeno característico do nosso sentido do olfato, um sentido primitivo e o único para o qual os nervos sensoriais a eles relacionados fazem parte efetiva do cérebro. Estes sensores respondem à geometria de substâncias voláteis e à presença de grupos funcionais polares. Dentre os compostos orgânicos de odores mais potentes e variados, estão às moléculas que têm ligações duplas carbono-oxigênio, o chamado grupo carbonila. Os aldeídos e as cetonas estão entre os produtos mais amplamente encontrados, tanto na natureza como na indústria química. Na natureza, muitas substâncias necessárias para os organismos vivos são aldeídos ou cetonas. Na indústria química, os aldeídos simples e as cetonas são produzidos em larga escala para o uso como solventes e como materiais de partida para uma infinidade de outros produtos. Por exemplo, mais de 1,4 milhões de toneladas por ano de formaldeído, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, são produzidos nos Estados Unidos para uso em materiais isolantes em construções e em resinas adesivas que ligam partículas de finas folhas de madeiras e materiais aglomerados. A acetona, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, é largamente usada como solvente industrial.

A tabela 1 apresenta compostos que possuem o grupo carbonila na sua estrutura. Nessa 1ª aula iremos abordar os aldeídos e cetonas que são os dois primeiros compostos da tabela abaixo.

Tabela 1: Tipos de compostos carbonílicos

Nome	Fórmula geral	Terminação	Nome	Fórmula geral	Terminação
Aldeído		-al	Éster		-ato
Cetona		-ona	Lactona (éster cíclico)		Nenhuma
Ácido Carboxílico		ácido -oico	Amida		-amida
Haletó ácido		haletó de -ila ou -oila	Lactama (amida cíclica)		Nenhuma
Anidrido ácido		anidrido ácido			

ESTRUTURA

NATUREZA DO GRUPO CARBONILA

O carbono e o oxigênio estão hibridizados sp^2 . Estes átomos e os dois grupos ligados ao carbono estão, portanto, no mesmo plano. Os ângulos de ligação são próximos a 120° . Perpendiculares a este plano, estão os dois orbitais p , um no carbono e o outro no oxigênio, que formam a ligação π , figura 1. A molécula é planar, com um carbono trigonal e uma ligação carbono-oxigênio curta que indica o caráter de ligação dupla, sendo então bastante forte, com valores de energia que vão de 175 a 180 kcal/mol⁻¹.

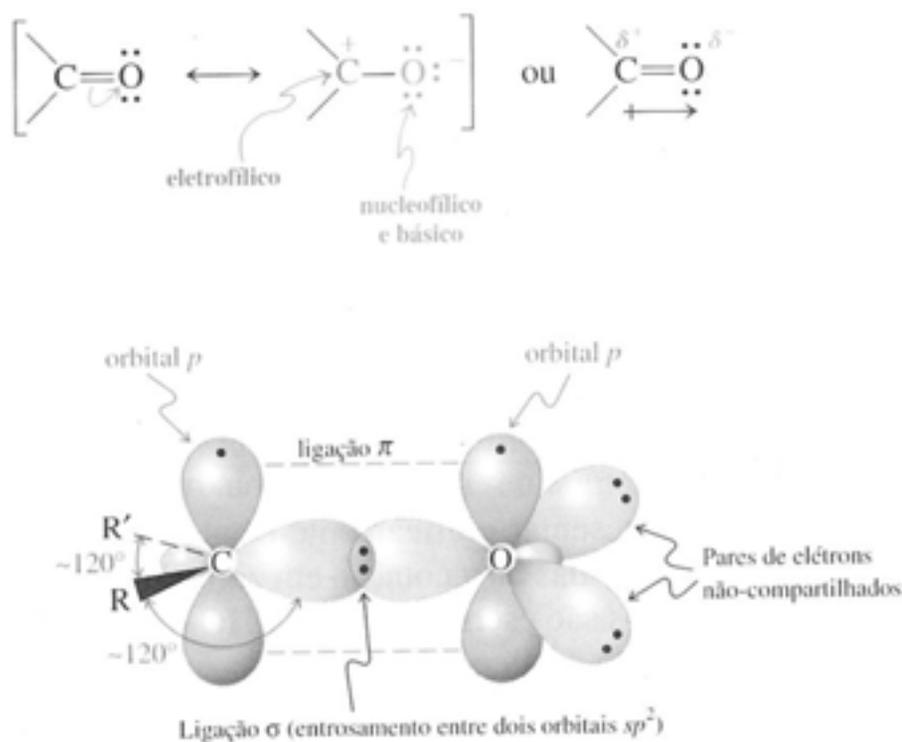
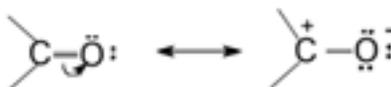


Figura 1: Descrição do Grupo Carbonila

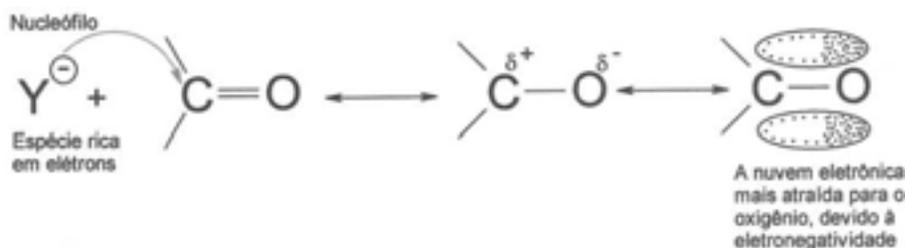
Uma comparação de sua estrutura eletrônica com a ligação dupla de um alqueno (alcenos) revela duas diferenças importantes. Em primeiro lugar, o átomo de oxigênio tem dois pares de elétrons não-ligantes localizados em dois orbitais sp^2 . Além disso, o oxigênio é mais eletronegativo do que o carbono. Esta propriedade polariza completamente a ligação dupla carbono-oxigênio, com uma carga parcial positiva no carbono e uma negativa de mesmo valor no oxigênio. Desta forma, o

carbono é eletrofílico e o oxigênio, nucleofílico e ligeiramente básico. Esta polarização pode ser descrita por uma forma de ressonância ou por cargas parciais.



REATIVIDADE

Antes de começarmos a estudar os aldeídos e cetonas, faz-se necessário um conhecimento da reatividade dos grupos carbonila. O efeito mais importante da polaridade do grupo carbonila é sobre a reatividade química da ligação dupla **C=O**, pois, esta dá adições, como as ligações p de alquenos (alcenos). Por causa do átomo de carbono do grupo carbonílico carregar uma carga parcial positiva, ele se comporta como um eletrófilo (ácido de Lewis) e reage com os nucleófilos. Pelo contrário, o átomo de oxigênio no grupo carbonila carrega uma carga parcial negativa e é, portanto, um nucleófilo (base de Lewis), reagindo com os eletrófilos.



NOMENCLATURA

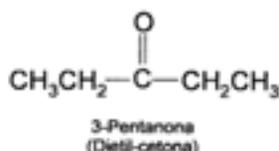
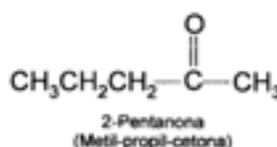
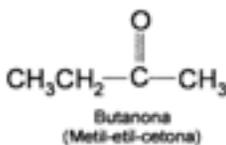
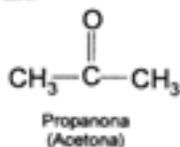
Nos compostos orgânicos I vocês viram as regras sistemáticas de nomenclatura dos hidrocarbonetos de acordo com a IUPAC, agora iremos aplicar estas regras nos compostos carbonilados com a mudança da terminação de acordo com o grupo funcional.

NOMENCLATURA DAS CETONAS

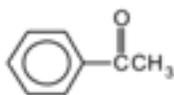
A nomenclatura sistemática de uma cetona é obtida pela substituição da terminação “*ano*” do nome do hidrocarboneto correspondente por “*ona*” para cetonas. A cadeia é numerada na direção que fornecer o menor número de carbonos que possua a função, no caso, de cetonas cíclicas, o número que representa a posição da função não é necessário por

que se supõe que o carbono carbonílico ocupe a posição 1. Frequentemente os nomes derivados são usados para cetonas – os substituintes ligados ao carbono carbonílico são citados em ordem alfabética, seguidos da palavra cetona.

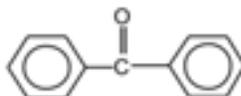
Ex:



* Nomes comuns entre parênteses.



Acetofenona
(fenil-metilcetona)

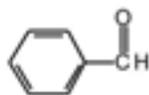


Benzofenona
(difenilcetona)

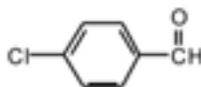
NOMENCLATURA DOS ALDEÍDOS

Pelo sistema IUPAC nomeiam-se os aldeídos alifáticos substituindo-se a terminação **o** do nome do alcano correspondente por “**al**”. Como o grupo aldeído deve estar no final da cadeia carbonada, não há necessidade de indicar a sua posição. Entretanto, quando outros substituintes estão presentes, considera-se que o grupo carbonila ocupe a posição-1.

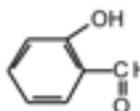
Quando o grupo carbonila está ligado a um anel aromático, o composto recebe o nome de benzaldeído, tolualdeído, naftaldeído, e assim por diante.



Benzaldeído

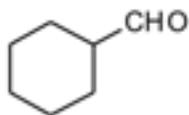


p-cloro-benzaldeído

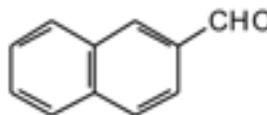


o-hidroxibenzaldeído (salicilaldeído)

Para os aldeídos mais complexos, nos quais o grupo -CHO está ligado a um anel, o sufixo -carbaldeído é utilizado.

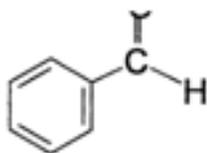


Ciclo-hexanocarbaldeído



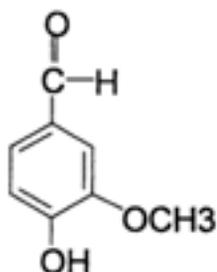
2-Naftalenocarbaldeído

Os aldeídos também existem como compostos aromáticos, como por exemplo, o benzaldeído. Alguns aldeídos aromáticos, obtidos de fontes naturais, têm aroma agradável.



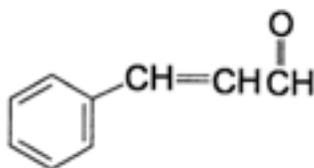
Benzaldeído

Usado na fabricação de drogas, corantes, perfumes e aromatizantes.



Vanilina

Usada como aromatizante de odor baunilha (pode ser considerada aldeído, éter ou fenol).



Cinamaldeído

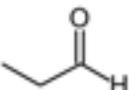
Obtido da canela - Aromatizante

PROPRIEDADES FÍSICAS

O grupo carbonila é um grupo polar; conseqüentemente os aldeídos e cetonas têm pontos de ebulição mais altos do que os hidrocarbo-

netos de mesma massa molecular. Entretanto, uma vez que os aldeídos e cetonas não podem ter ligações de hidrogênio forte entre suas moléculas, eles têm pontos de ebulição mais baixos do que os álcoois correspondentes. A tabela 2 apresenta ponto de ebulição de substâncias de comparável massa molecular.

Tabela 2: Ponto de Ebulição de Algumas Substâncias de Massa Molar Comparável

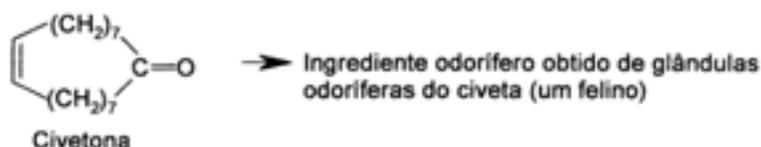
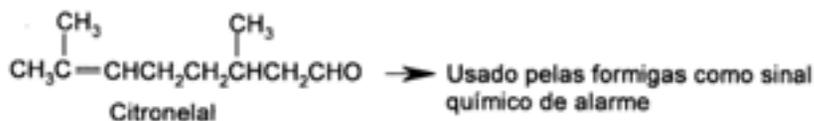
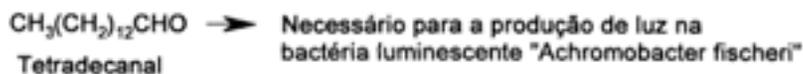
	Butano	-0,5	58
	Propanal	49	58
	Acetona	56,1	58
	1-Propanol	97,2	60

O átomo de oxigênio da carbonila permite que as moléculas de aldeídos e cetonas formem ligações de hidrogênio fortes com as moléculas de água. Como resultado, os aldeídos e cetonas de massa molecular baixa mostram solubilidades apreciáveis em água. A acetona (propanona) e o acetaldeído são solúveis em água em todas as proporções. Como podemos observar na tabela 3 à medida que vai aumentando o número de carbono na cadeia a solubilidade vai diminuindo até chegar a totalmente insolúvel.

Tabela 03: Propriedades físicas dos aldeídos e cetonas

Fórmula	Nome	P.F. (°C)	P.E. (°C)	Solubilidade em água
HCHO	Formaldeído	-92	-21	Muito solúvel
H ₃ CCHO	Acetaldeído	-125	21	8
H ₃ CCH ₂ CHO	Propanal	-81	49	Muito solúvel
H ₃ C(CH ₂) ₂ CHO	Butanal	-99	76	Solúvel

Os grupos funcionais aldeído e cetona são comuns em produtos naturais.



• Além disso, a maioria dos açúcares contém grupos aldeído.

PREPARAÇÃO DOS ALDEÍDOS E CETONAS

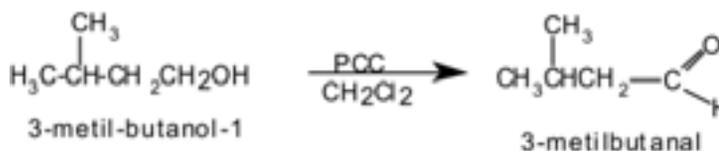
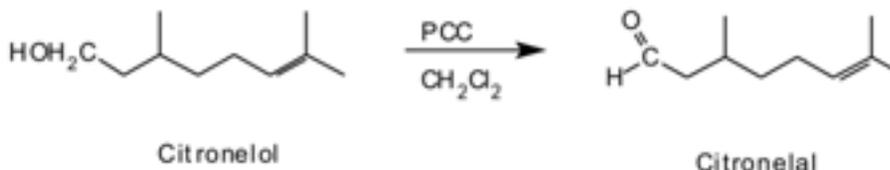
ALDEÍDOS

Podem ser preparados por diversos métodos que envolvem oxidação e redução. Entretanto, como os aldeídos são facilmente oxidados e reduzidos, devemos usar técnicas ou reagentes especiais.

a) Oxidação de álcoois primários

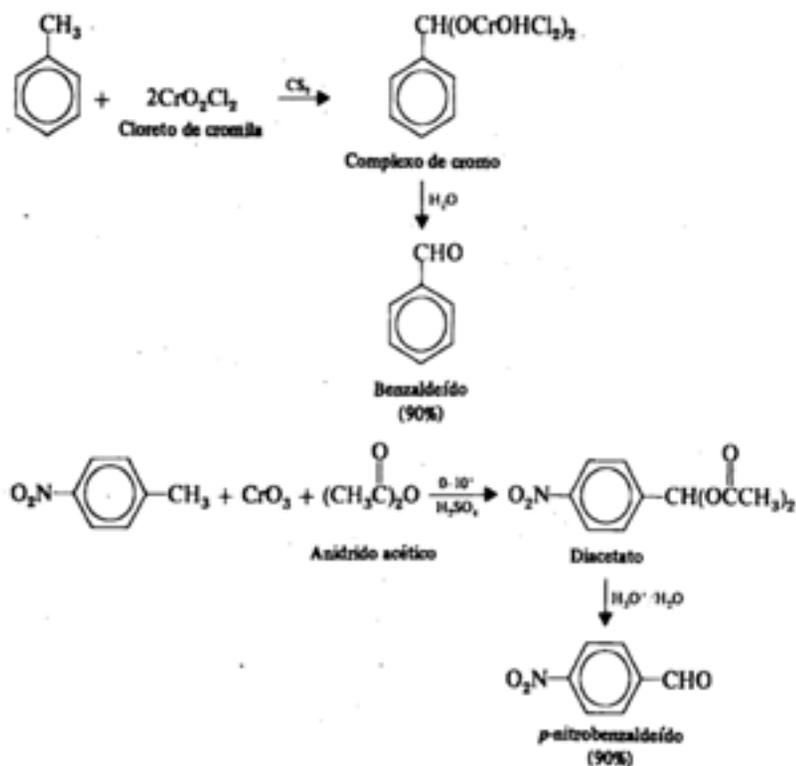
Podem ser oxidados para produzir os aldeídos. A reação é frequentemente executada usando o cloro-cromato de piridínio (PCC).

Exemplo:



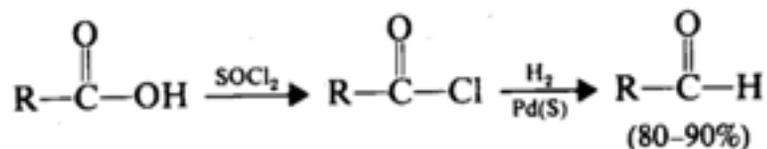
b) Preparação dos aldeídos por oxidação dos metilbenzenos

Agentes oxidantes fortes oxidam os metilbenzenos a ácidos benzóicos. Entretanto, é possível se interromper a oxidação no estágio do aldeído, usando-se reagentes que convertem o grupo metila em um intermediário que é difícil de continuar a se oxidar.

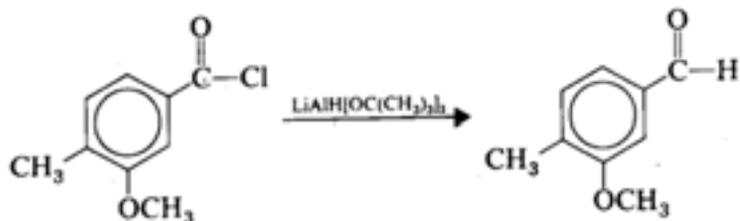


c) Preparação dos Aldeídos pela Redução de Derivados Ácidos

Os cloretos de acila (RCOCl), podem ser reduzidos a aldeídos, usando-se hidrogênio e um catalisador de paládio que foi tratado com enxofre. Esta técnica é conhecida como *redução de Rosenmund*, geralmente fornece aldeídos com rendimentos excelentes.



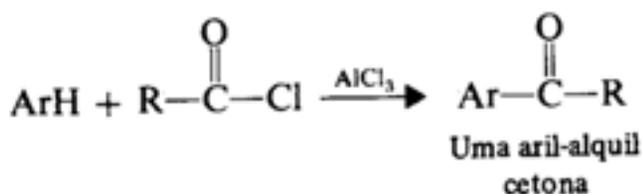
Os cloretos de ácidos também podem ser reduzidos a aldeídos, pelo tratamento com hidreto de lítio e tri-*t*-butoxialumínio ($\text{LiAlH}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$).



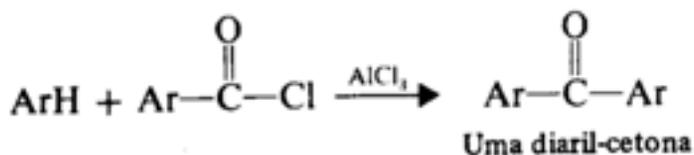
CETONAS

a) Preparação de Cetonas através da Reação de Acilação de Friedel-Crafts

Como vocês viram em compostos orgânicos I, as reações do anel benzênico se passam através de um ataque eletrofílico ao anel. Sendo assim os cloretos de acila reagem em presença de ácidos de Lewis gerando o eletrófilo que ataca o anel que ataca o anel benzênico fornecendo uma aril-álquil cetona ou uma diaril-cetona.



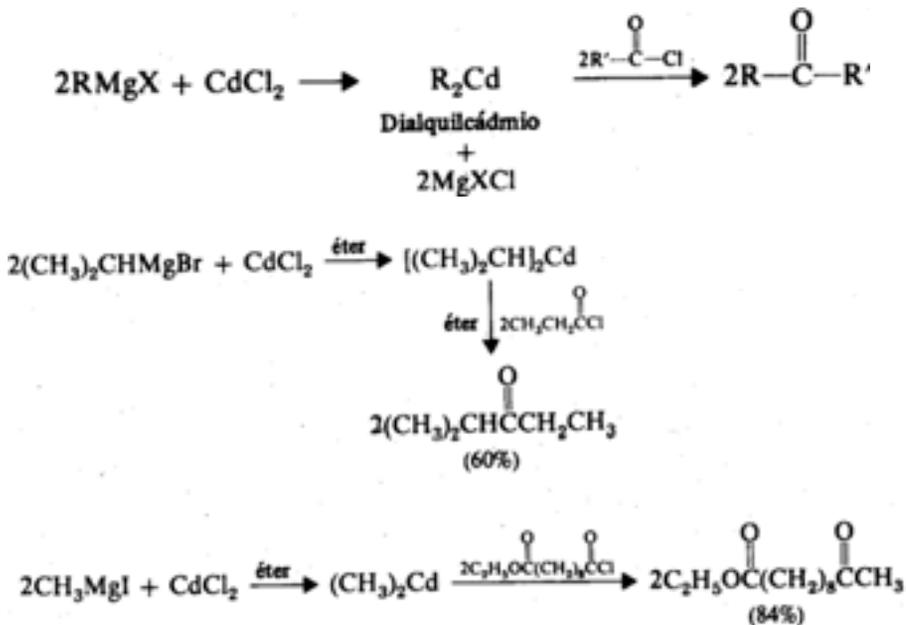
ou



b) Preparação de Cetonas através da Reação de Compostos Organocádmio com Cloretos de Ácido

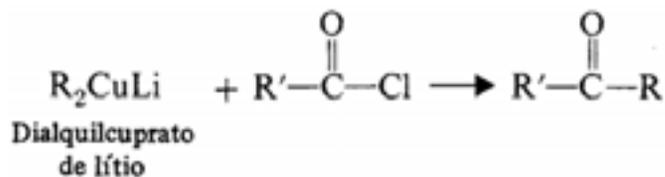
Os reagentes de Grignard (RMgX) são muitos reativos para serem usados na preparação das Cetonas. Entretanto, se um reagente de Grignard é primeiro convertido em um dialquilcádmio, por tratamento com cloreto de cádmio anidro, o tratamento subsequente com cloreto de ácido fornece uma cetona com bons rendimentos.

Esquema geral:

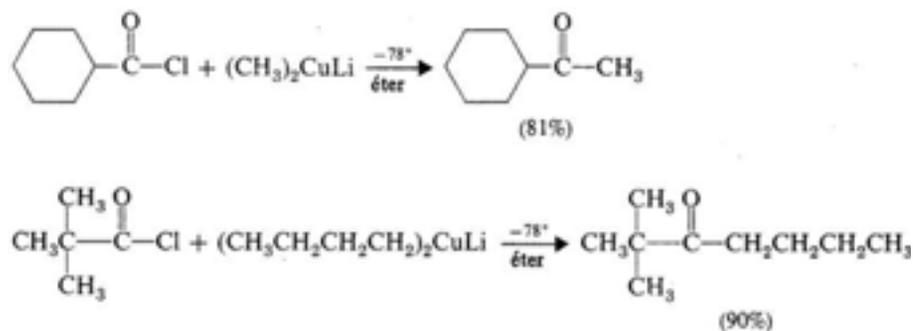


c) Preparação de Cetonas a partir de Dialquilcuprato de Lítio

Esquema geral:



Exemplo:



CONCLUSÃO

Os aldeídos e cetonas são muito abundantes na natureza. Contribuem para o aroma e o sabor de muitos alimentos e participam das funções biológicas de muitas enzimas. O grupo carbonila é muitas vezes considerado a função mais importante da Química Orgânica.

O grupo carbonila tem um átomo de oxigênio com dois pares de elétrons não-ligantes, uma característica estrutural que permite que a carbonila funcione como uma base de Lewis fraca. Além disso, a ligação dupla carbono-oxigênio é muito polarizada, o que torna o carbono da carbonila muito eletrofílico e susceptível ao ataque nucleofílico.

A nomenclatura sistemática, é feita substituindo a terminação **ano** do alcano por **ona** (cetona) ou **al** (aldeído). Para fins de numeração, o grupo carbonila tem prioridade sobre as funções hidroxila e as ligações duplas e triplas. A nomenclatura utiliza os procedimentos usuais de numeração da cadeia para localizar os outros substituintes.



RESUMO

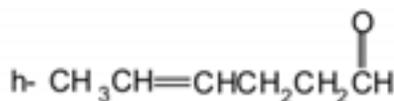
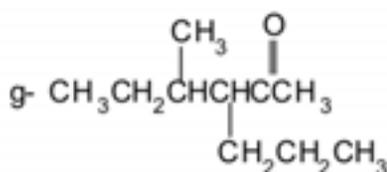
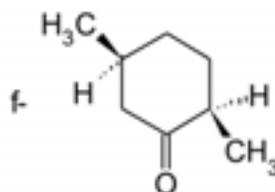
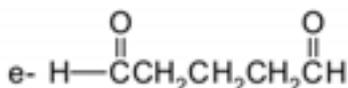
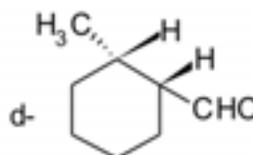
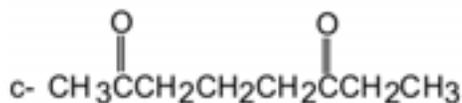
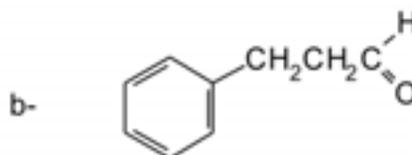
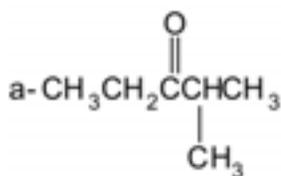
Os aldeídos e cetonas estão entre os compostos mais importantes, tanto na bioquímica como na química industrial. A nomenclatura sistemática dos aldeídos e cetonas é feita com a terminação **al** (aldeído) e **ona** (cetona), para fins de numeração, o grupo carbonila tem prioridade sobre as funções hidroxila e as ligações duplas e triplas. São usadas as regras e os procedimentos usuais de numeração da cadeia para localizar os outros substituintes. Com relação à estrutura o grupo carbonila de aldeídos e cetonas é o análogo oxigenado da ligação dupla carbono-carbono. A eletronegatividade do oxigênio, porém, polariza a ligação $\text{C}=\text{O}$ e torna o substituinte alconóila um retirador de elétrons. As ligações em torno do carbono e do oxigênio estão em um arranjo planar, uma consequência da hibridação sp^2 . O átomo de oxigênio da carbonila permite que as moléculas de aldeídos e cetonas formem ligações de hidrogênio fortes com as moléculas de água. Como resultado, os aldeídos e cetonas de massa molecular baixa mostram solubilidades apreciáveis em água. A acetona (propanona) e o acetaldeído são solúveis em água em todas as proporções. Como podemos observar na tabela 3 à medida que vai aumentando o número de carbono na cadeia a solubilidade vai diminuindo até chegar a totalmente insolúvel.

Vimos alguns métodos de obtenção dos aldeídos como por exemplo, oxidação de álcoois primários, oxidação dos metilbenzenos e a redução de derivados ácidos. As cetonas foram obtidas através de acilação de Friedel Crafts, reação de compostos organocâmio com cloretos de ácido e a partir de dialquilcupratos de lítio.



ATIVIDADES

1. Nomeie os seguintes aldeídos e cetonas com as regras da IUPAC



2. Que composto, em cada par relacionado a seguir, deve ter o ponto de ebulição mais alto?

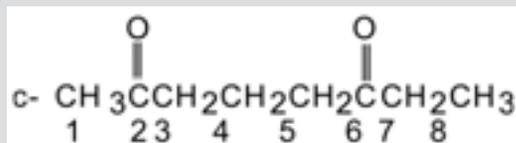
- Pentanal ou 1-Pentanol
- 2-Pentanona ou 2-Pentanol
- n-Pentano ou Pentanal
- Acetofenona ou 2-feniletanol
- Benzaldeído ou Álcool benzílico

3. Dê três métodos para sintetizar a fenil-n-propilcetona a partir do benzeno e qualquer outro reagente necessário.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

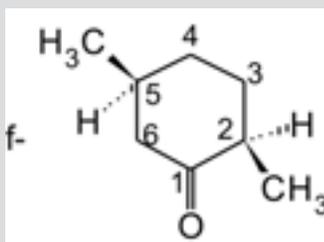
1.

c) A numeração é feita o mais próximo de um dos grupos carbonila



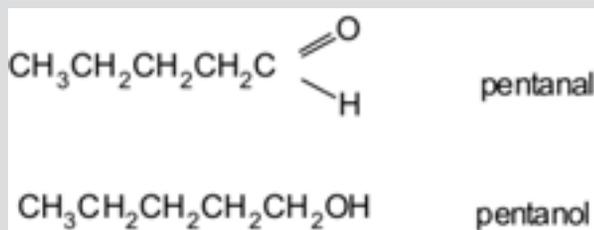
2,6 – octanodiona

f) A numeração é feita de modo que os substituintes fiquem com o menor conjunto de números possíveis.



2,5 < 3,6, então 2,5-dimetil ciclohexanona

2. Essa para ser respondida é necessário colocar a fórmula estrutural e em seguida verificar qual a força intermolecular que atua em cada um dos seguintes compostos.



O ponto de ebulição mais alto é no pentanol devido formar pontes de hidrogênio entre si que é uma força intermolecular mais forte do que a interação dipolo-dipolo existente no aldeído (pentanal).



AUTO-AVALIAÇÃO

1 - Como você poderia usar a reação de Grignard sobre aldeídos e a cetona para sintetizar os seguintes compostos?

- a) 2-Pentanal b) 1-Fenil-ciclohexanol
c) 1-Butanol d) Difenilmetanol

2. Façam uma pesquisa e relacione dez aldeídos e dez cetonas, fazendo um estudo comparativo de suas propriedades físicas (ponto de ebulição, solubilidade, etc.)

PRÓXIMA AULA

Na próxima aula estudaremos as propriedades químicas dos aldeídos e cetonas.



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.