



Universidade Federal de Ouro Preto

# **Compostos Carbonílicos II (Aldeídos e Cetonas)**

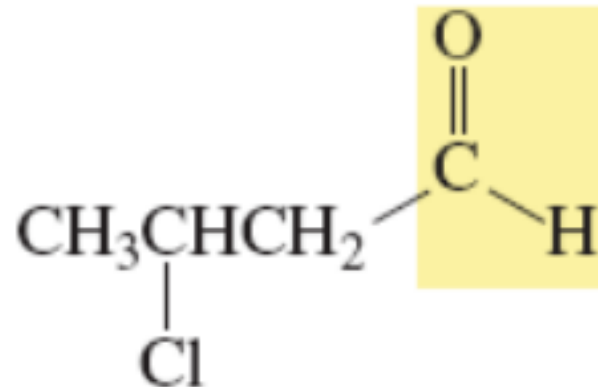
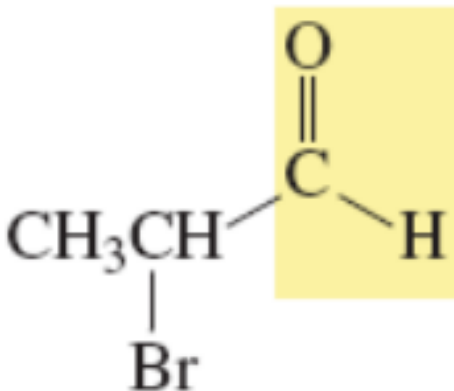
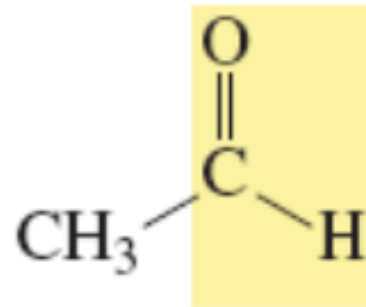
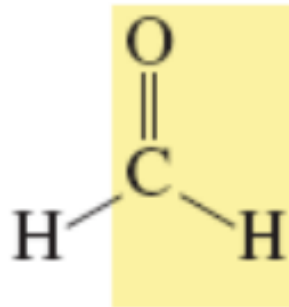
## **Aula 3**

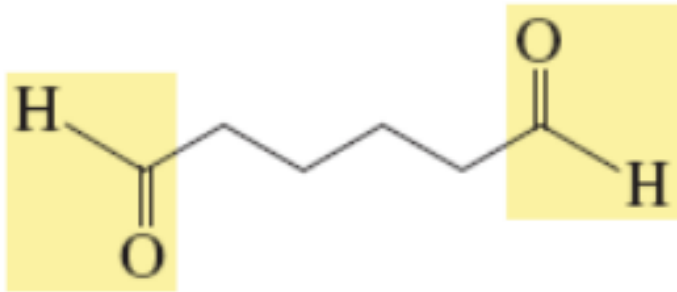
**Flaviane Francisco Hilário**

# 1 – Nomenclatura

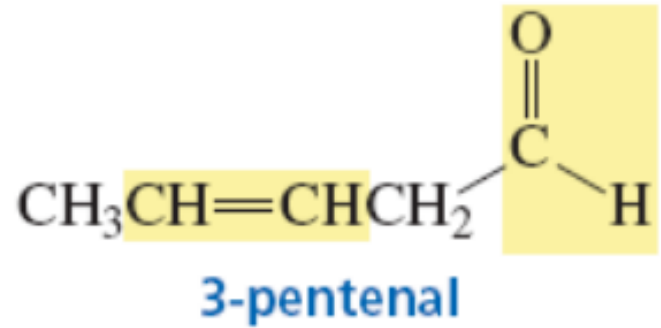
## 1.1 - Aldeídos

- Dá-se o nome da cadeia carbônica com o sufixo “al”.



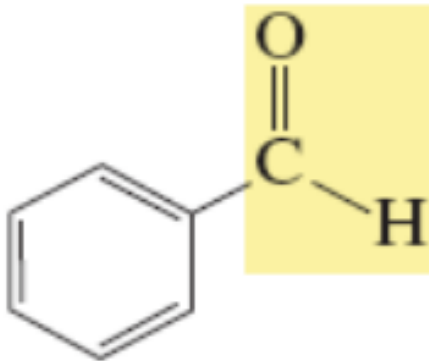


Hexanodial

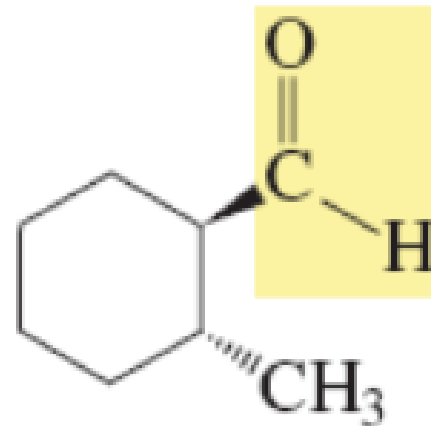


3-pentenal

- Atenção!



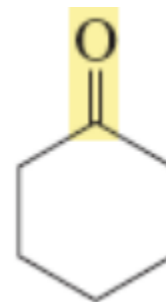
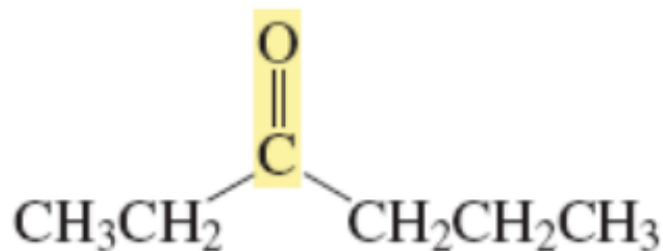
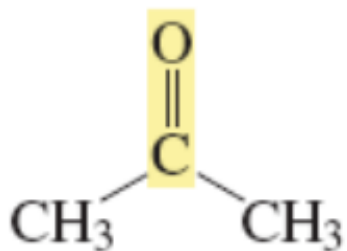
Benzenocarbaldeído  
(Benzaldeído)

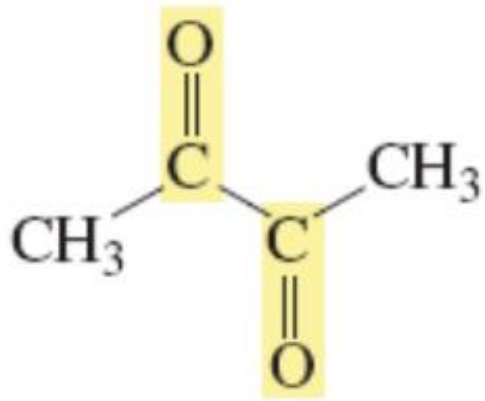


*trans*-2-metilcicloexanocarbaldeído

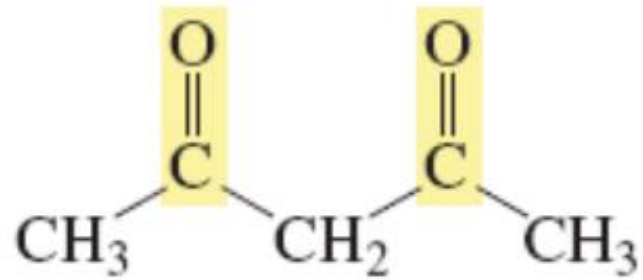
## 1.2 - Cetonas

- Dá-se o nome da cadeia carbônica com o sufixo “ona”;
- Em cetonas com mais de quatro carbonos, deve-se indicar a posição do grupo carbonila.

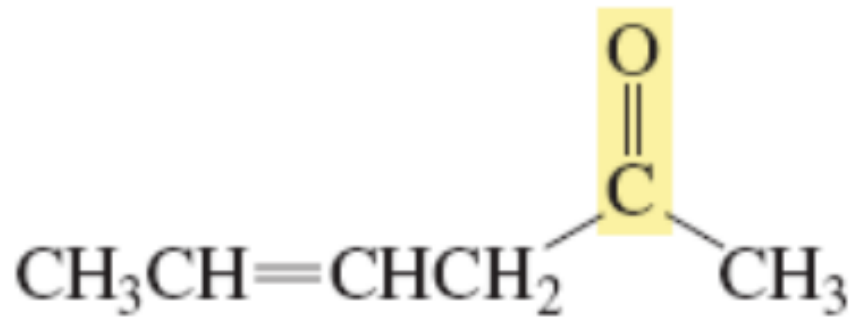




Butanodiona




2,4-pentanodiona



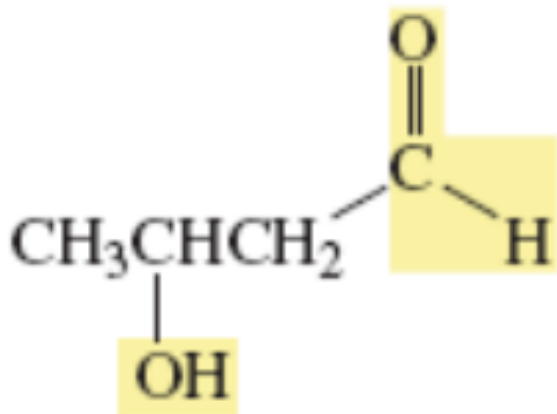
4-hexen-2-ona

- Ordem de prioridade quando houver funções mistas na mesma molécula

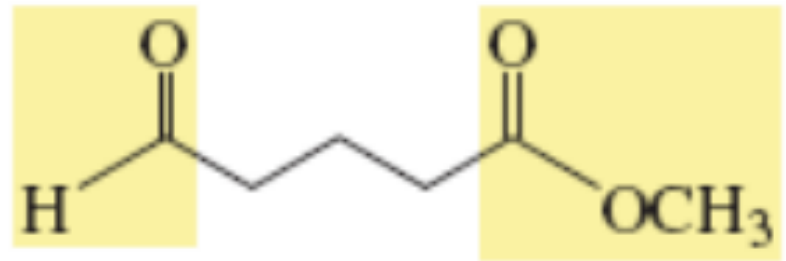
Tabela 18.1 Sumário da nomenclatura do grupo funcional

	Classes	Sufixo do nome	Prefixo do nome
 <p>aumento de prioridade</p>	Ácido carboxílico	-óico (ácido no início)	Carboxi
	Éster	-oato	Alcoxicarbonila
	Amida	-amida	Amido
	Nitrila	-nitrila	Ciano
	Aldeído	-al	Oxo (=O)
	Aldeído	-al	Formil (—CH=O)
	Cetona	-ona	Oxo (=O)
	Álcool	-ol	Hidroxi
	Amina	-amina	Amino
	Alceno	-eno	Alquenila
	Alcino	-ino	Alquinila
	Alcano	-ano	Alquila
	Éter	—	Alcoxi
	Haleto de alquila	—	Halo

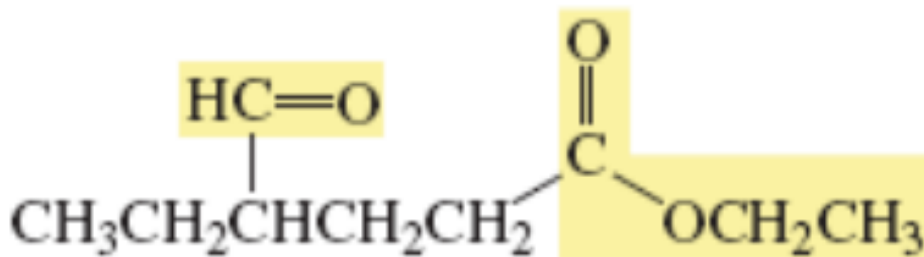
- Se uma substância tiver dois grupos funcionais, aquele com a menor prioridade é indicado pelo seu prefixo.



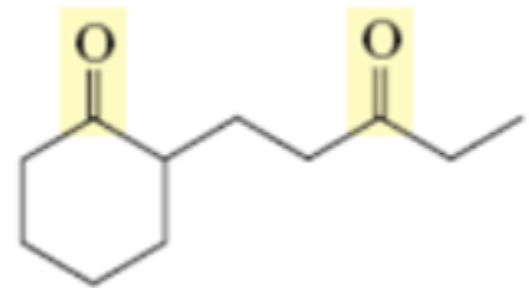
3-hidroxibutanal



5-oxopentanoato de metila



4-formil-hexanoato de etila



2-(3-oxopentil)-cicloexanona

## 2 – Propriedades Físicas

Considerações sobre propriedades físicas de compostos carbonilados.

1- Ponto de ebulição:

a) polarização da carbonila → atração dipolo-dipolo

b) ausência de ligação O—H → impossibilidade para ligação

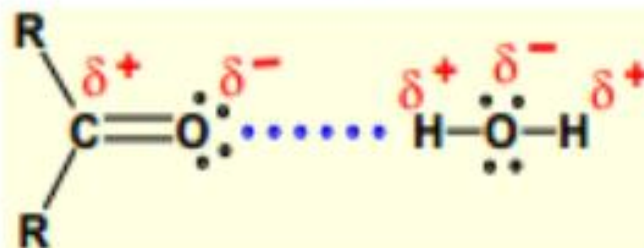
hidrogênio

2- Solubilidade em água:

a) polarização da carbonila: favorável

a) ligação Hidrogênio com a água: favorável

c) cadeia carbônica: desfavorável (apolar e hidrofóbica)

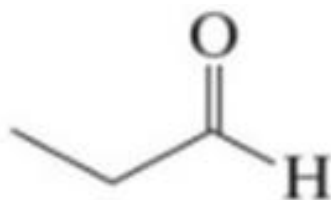




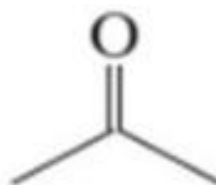
- ❖ PE mais elevados que hidrocarbonetos correspondentes;
- ❖ PE mais baixos que álcoois de cadeias carbônicas correspondentes



Butano  
PE = -0,5 °C  
PM = 58



Propanal  
PE = 49 °C  
PM = 58



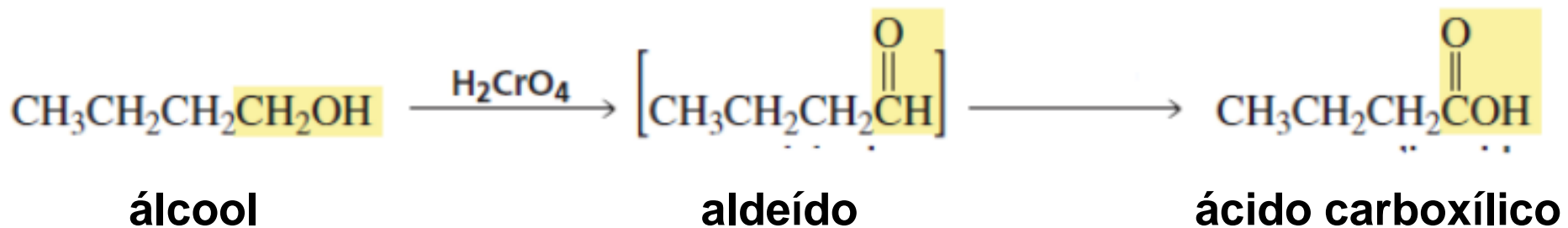
Acetona  
PE = 56,1 °C  
PM = 58



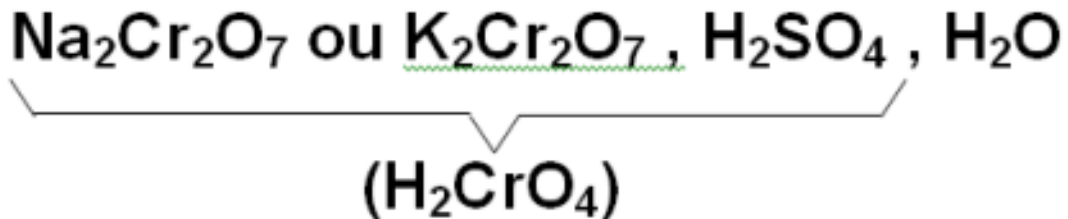
1-Propanol  
PE = 97,2 °C  
PM = 60

# 3 – Preparação de aldeídos e cetonas

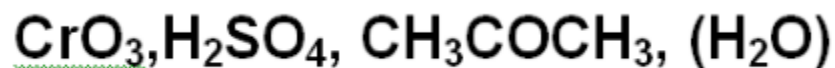
## 3.1 - Processos oxidativos



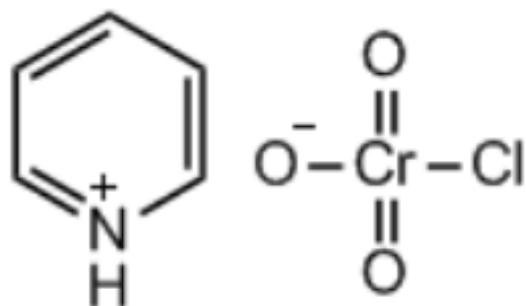
- Alguns agentes oxidantes: Cromo (+6) e Manganês (+7 e +4)
- Compostos solúveis em água:



- Compostos pouco solúveis em água:



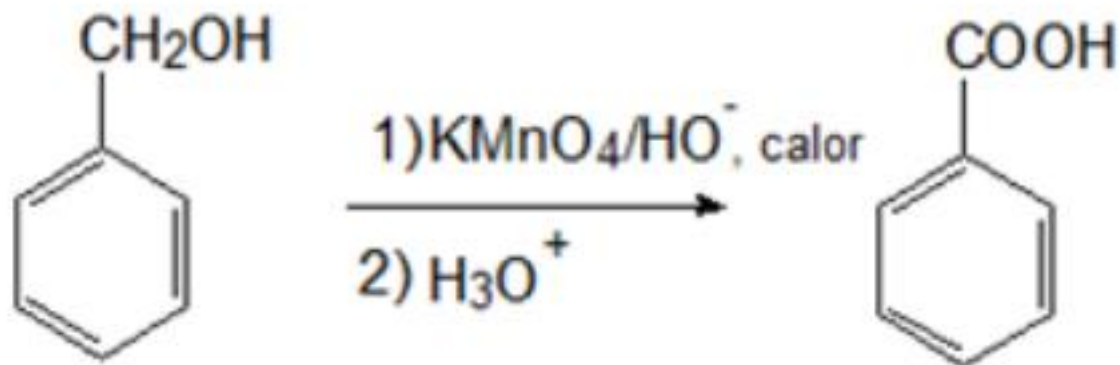
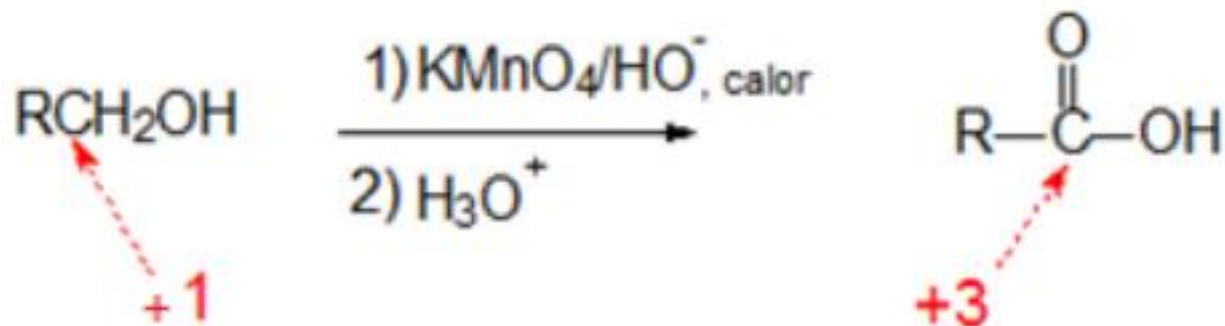
- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCrO<sub>3</sub>Cl-PCC: clorocromato de piridínio, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



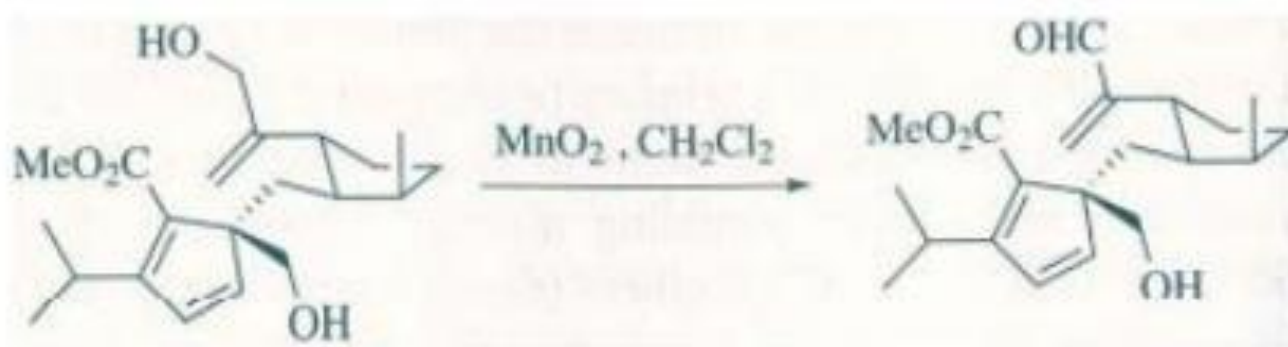
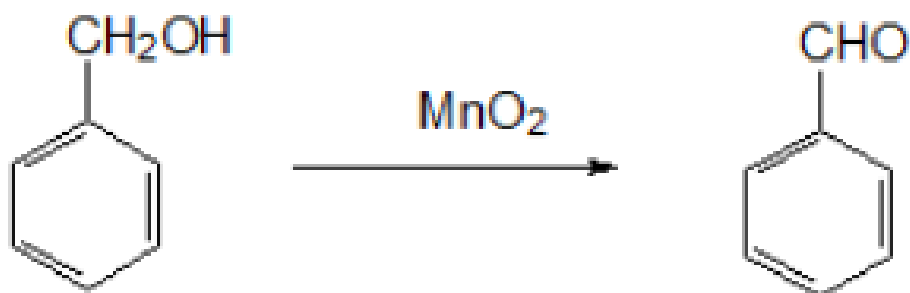
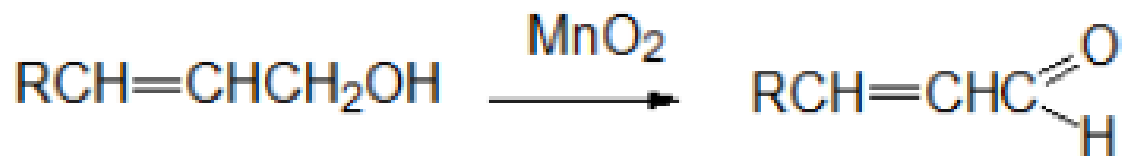
- Vantagens da oxidação com CrO<sub>3</sub>: Não reage com as ligações pi (π) C–C.
- Desvantagens da oxidação com o Manganês (+7): oxida os álcoois primários diretamente a ácidos carboxílicos e reage com as ligações pi (π) C–C .

## A) Oxidação de Álcoois Primários

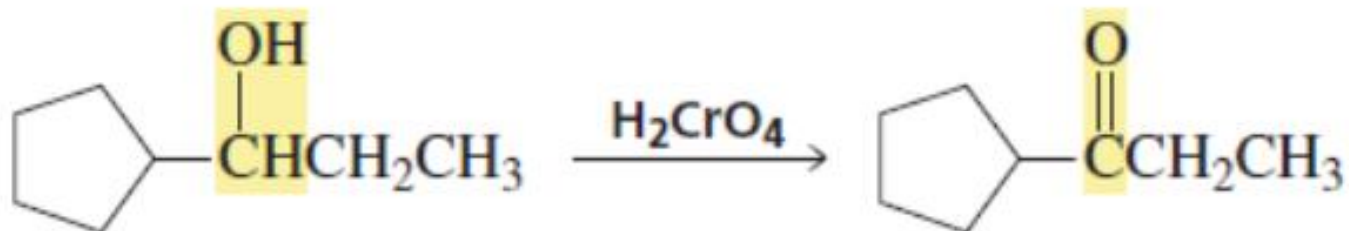
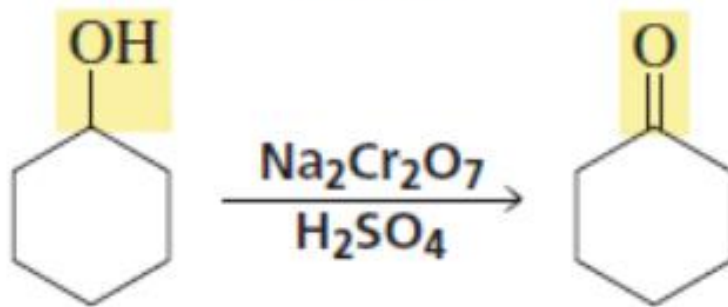
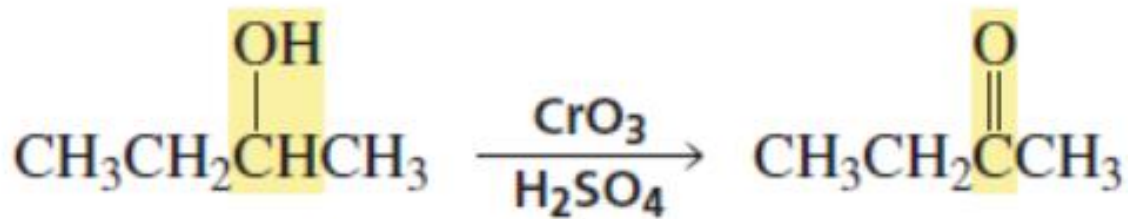
- Processo com permanganato de potássio



- Processo seletivo de oxidação de hidroxila alílica e benzílica.
- Oxidação com  $\text{MnO}_2$ : oxida os álcoois alílicos e benzílicos, não afeta as ligações pi ( $\pi$ ).



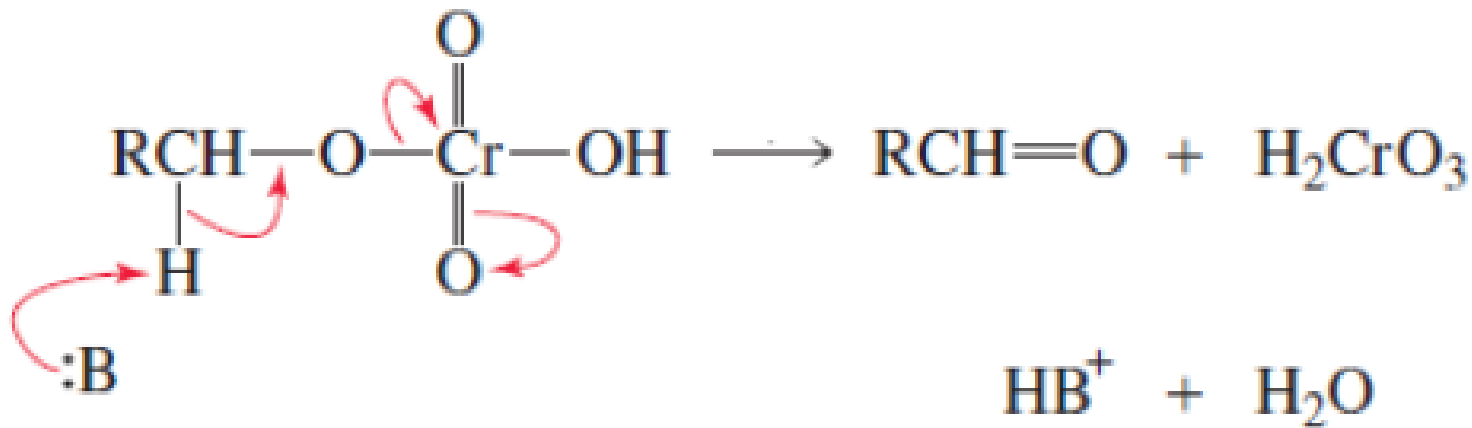
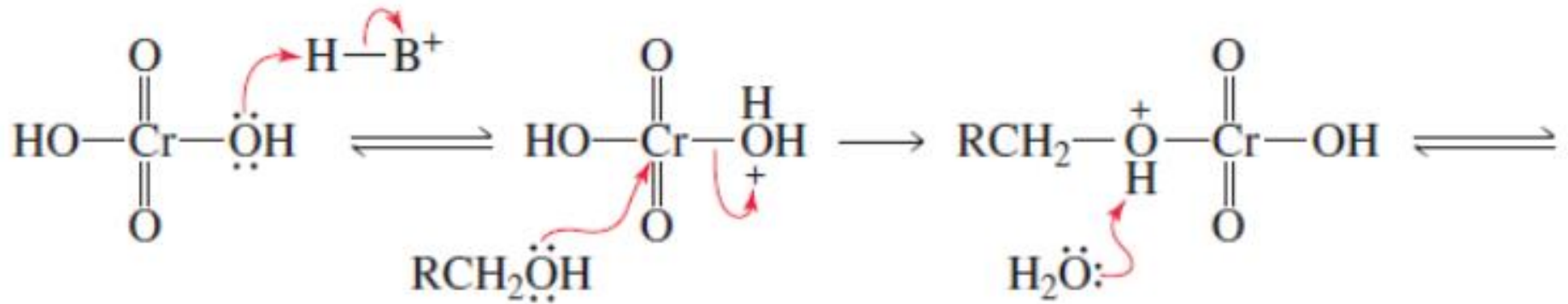
- Processos oxidativos com cromo
- O produto formado depende da espécie oxidante utilizada e do substrato.



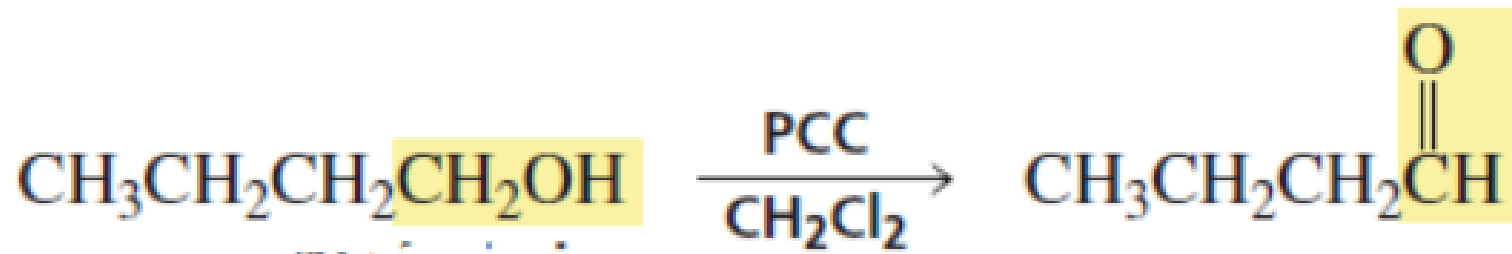
álcool secundário

cetona

# Mecanismo



- Oxidação seletiva

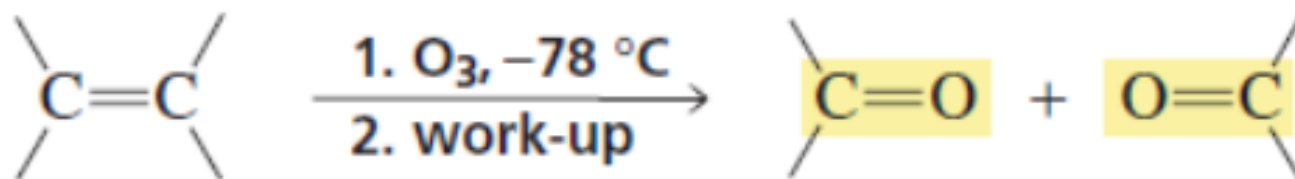




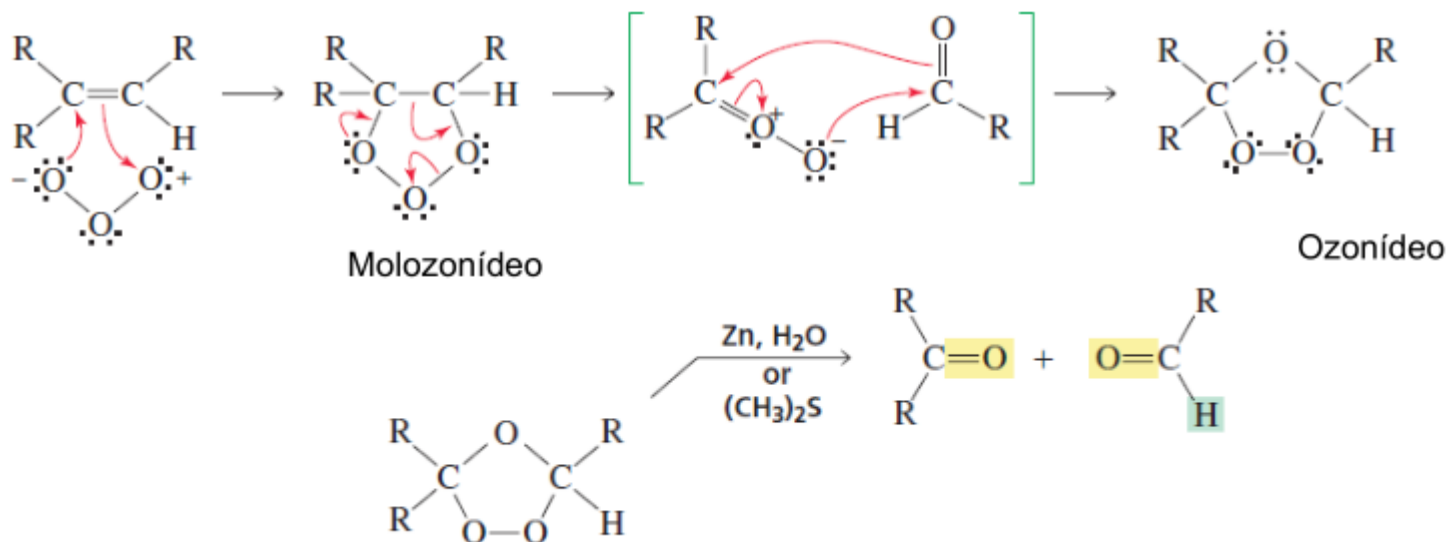
## B) Oxidação de alquenos

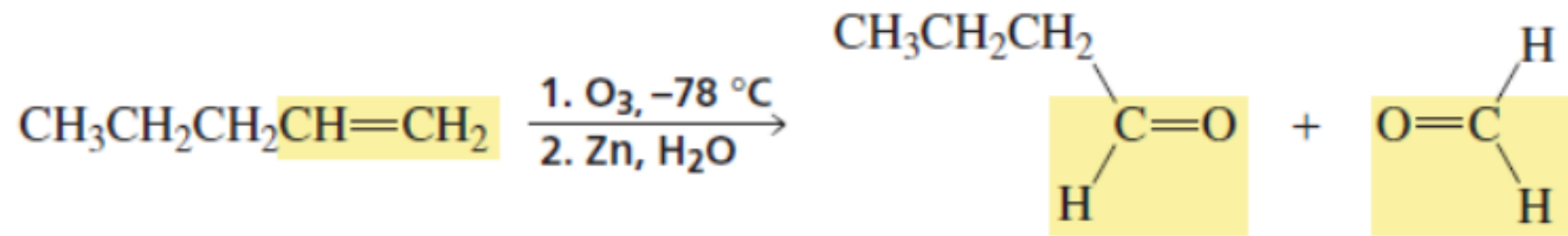
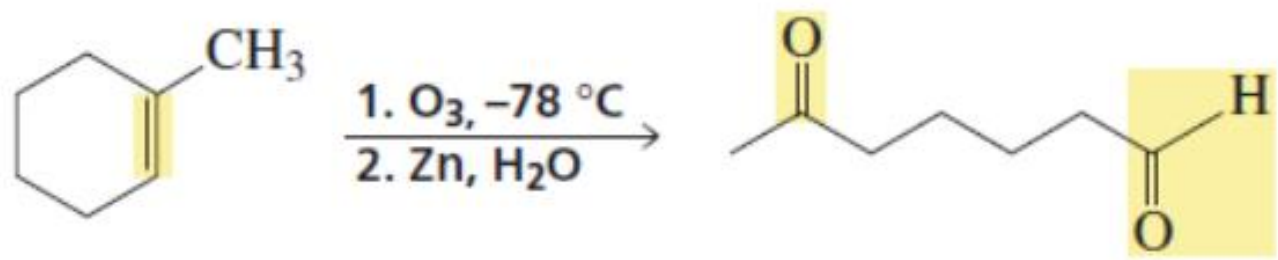
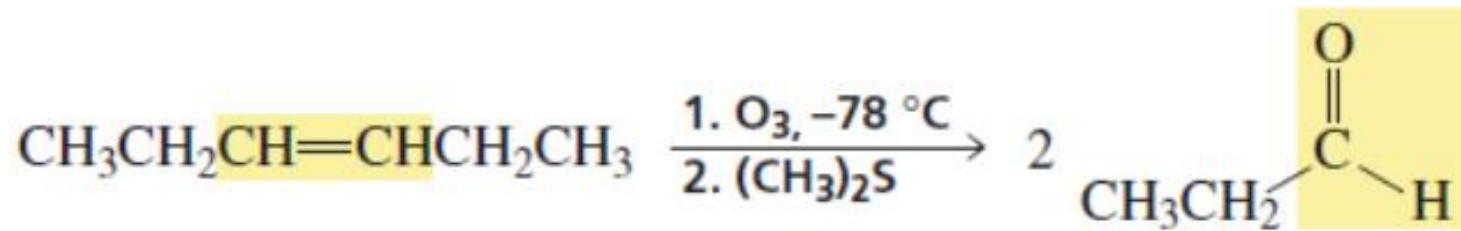
- Processos oxidativos com ozônio

Nestes processos ocorre a clivagem da dupla ligação, e o grupo funcional no produto depende da natureza do substrato.

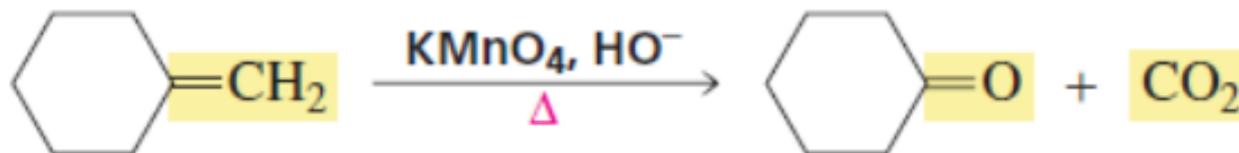
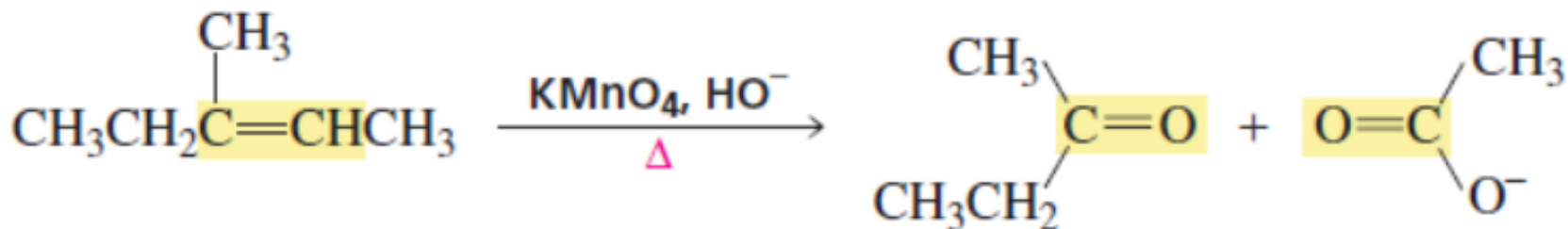


### Mecanismo



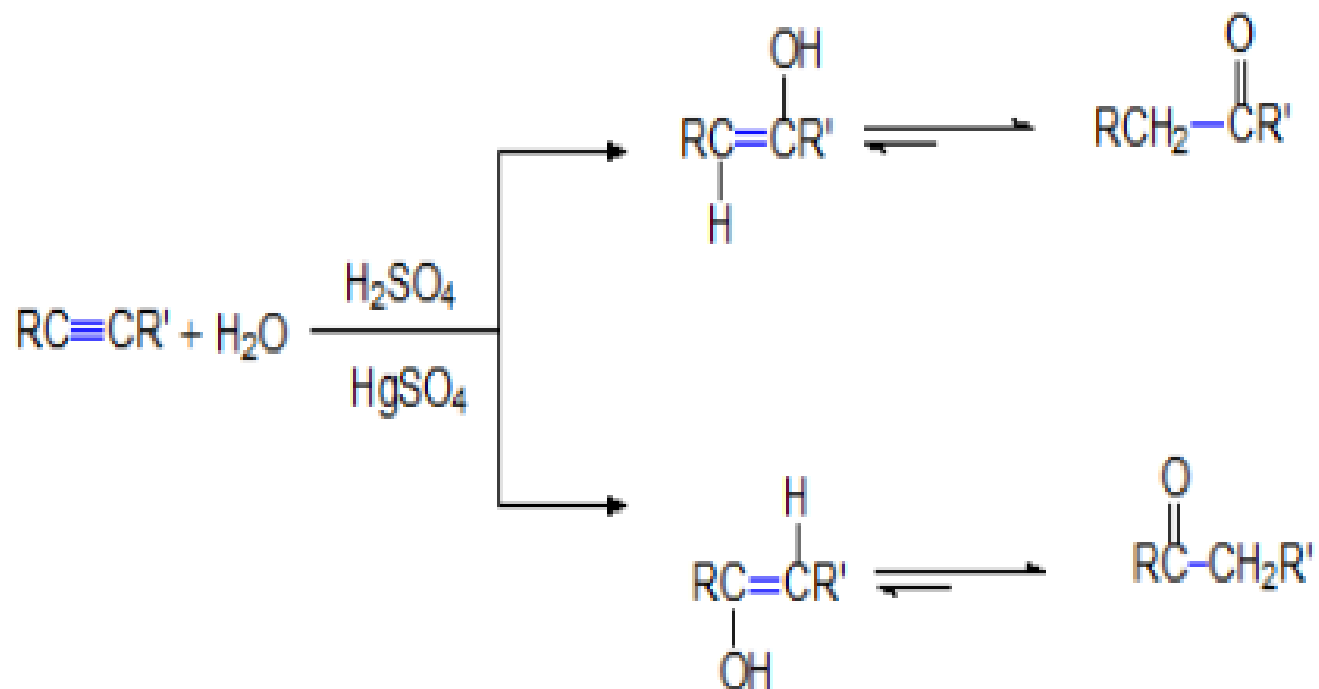


- Processos oxidativos com permanganato de potássio, em meio básico, a quente.

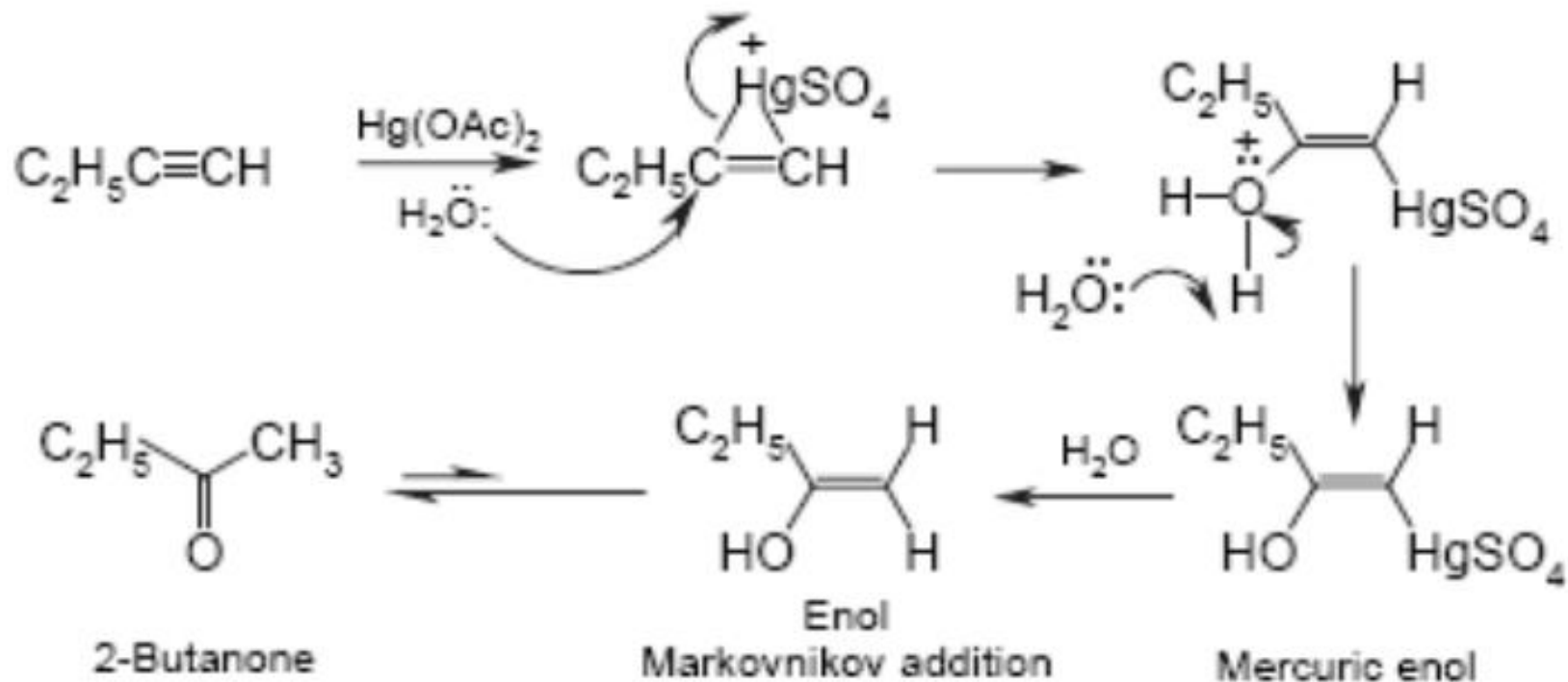


## C) Oxidação de alquinos

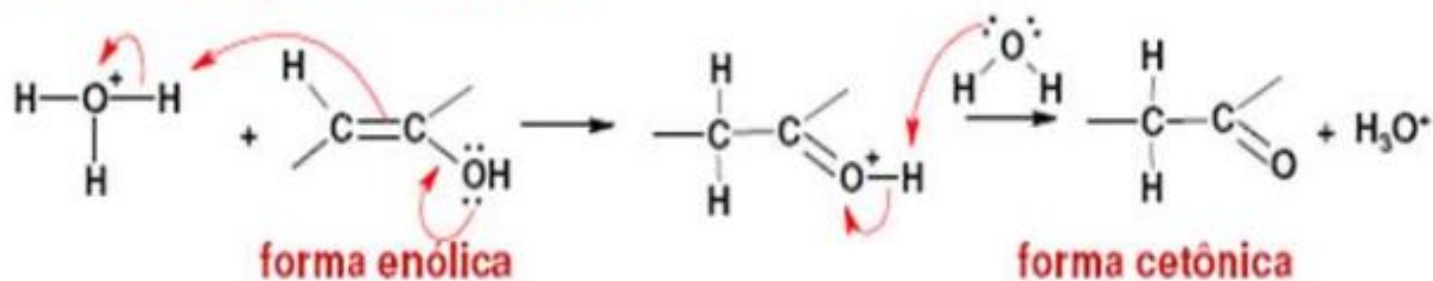
- Processos oxidativos com água em meio ácido (Markovnikov)



# Mecanismo



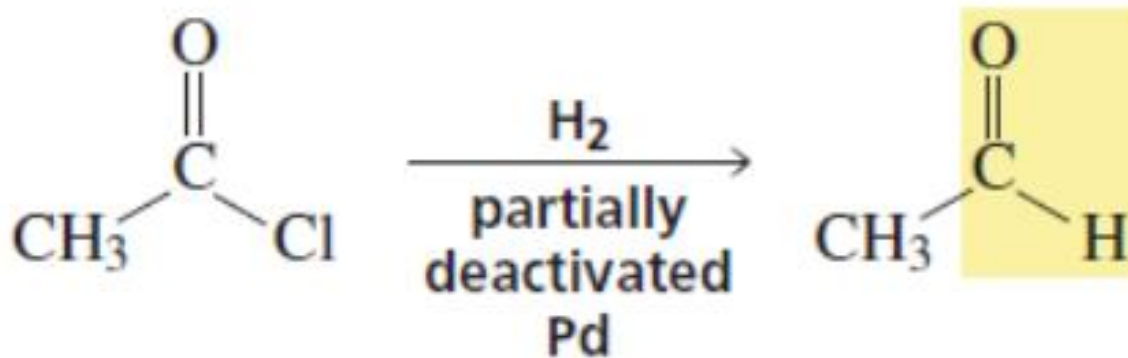
## Tautomerização ceto-enólica



## 3.2 - Processos redutivos

### A) Redução Catalítica

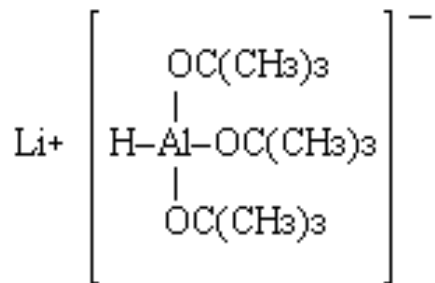
- Redução de Rosemund



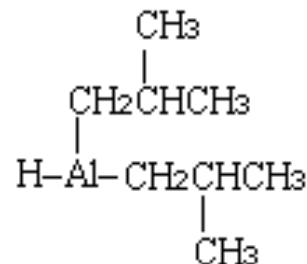
### B) Redução com hidretos

- Os melhores resultados são obtidos quando se utiliza um cloreto de ácido na presença de um agente redutor estericamente impedido:

# Agentes redutores



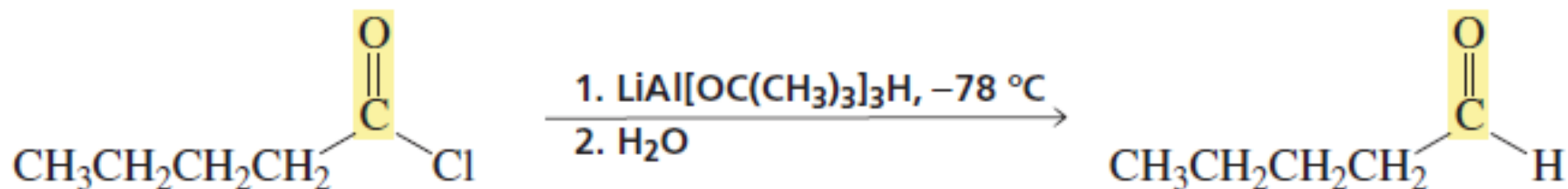
Hidreto de tri-terc  
butoxialumínio e lítio



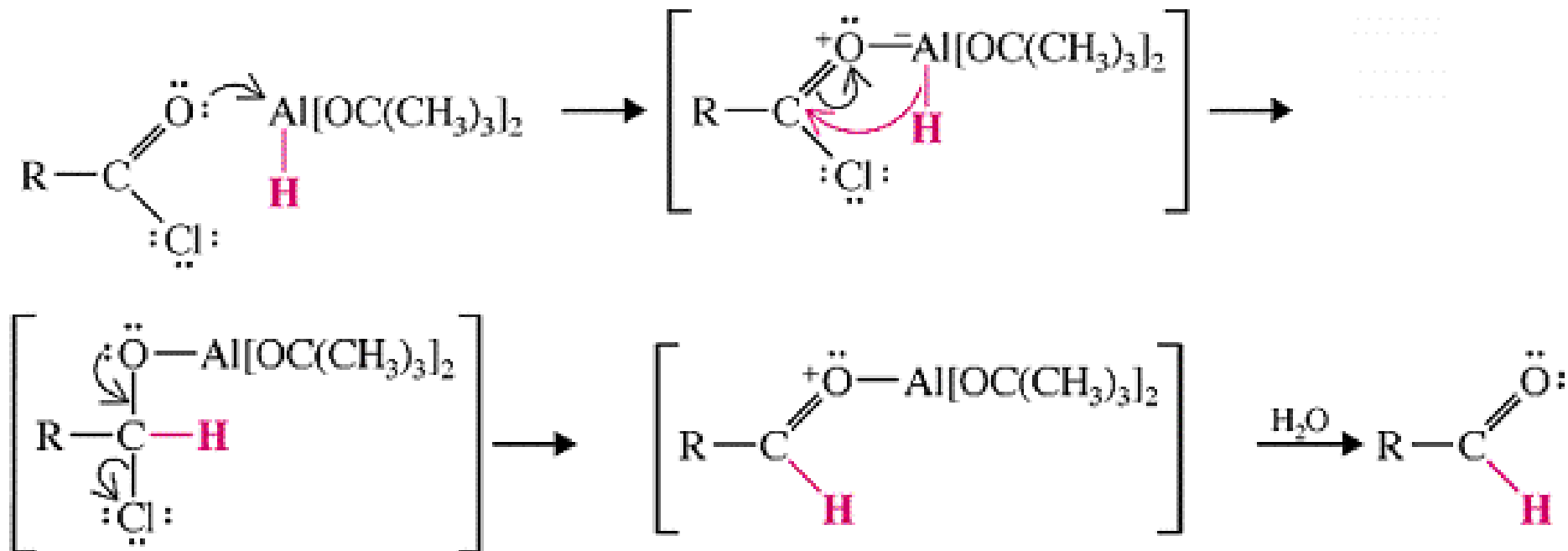
Hidreto de diisobutilalumínio  
(DIBAL-H)



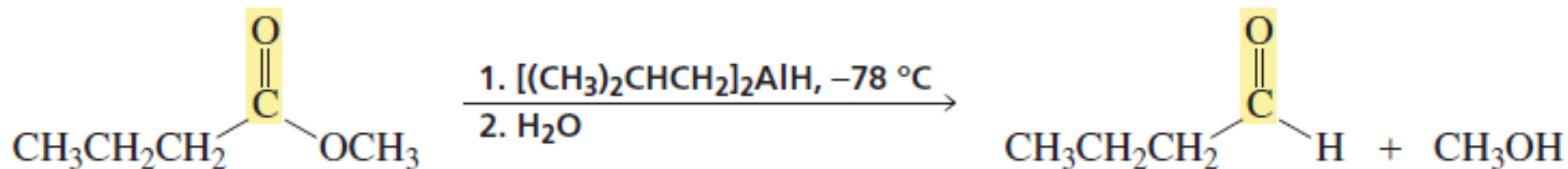
- Redução de cloreto de acila



## Proposta mecânica

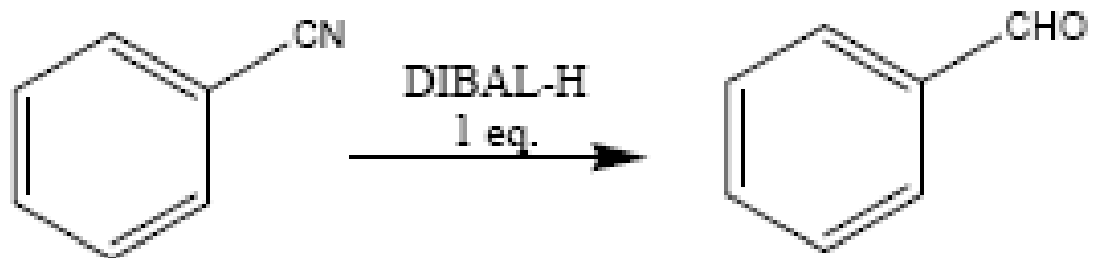


- Redução de éster



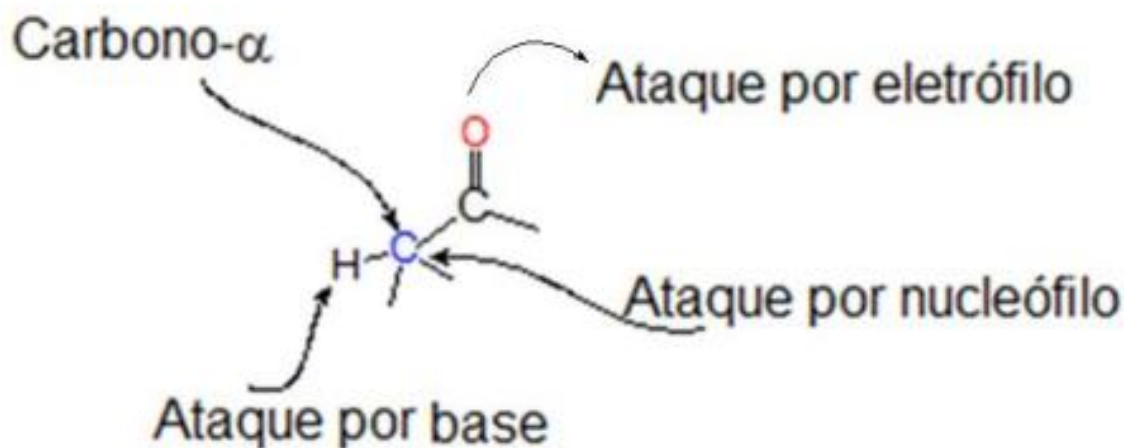
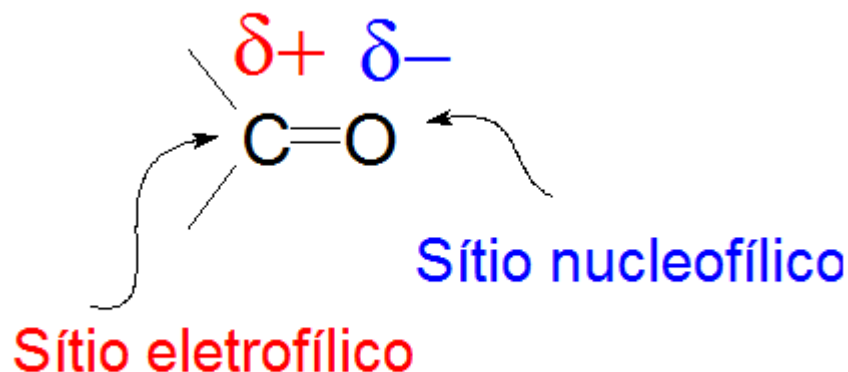


- Redução de nitrila

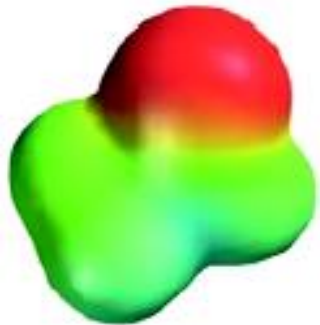


# 4 – Reatividade de aldeídos e cetonas

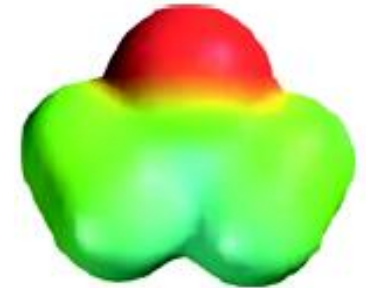
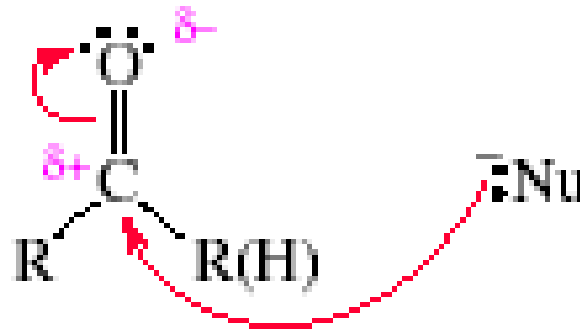
- A carbonila apresenta 3 sítios potencialmente reativos:



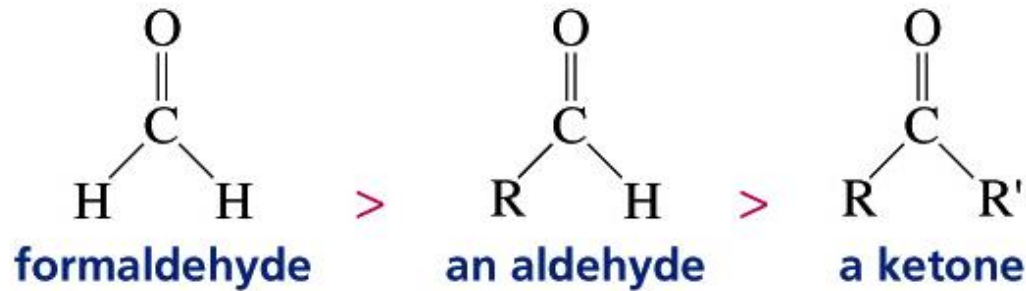
# Reatividade: Aldeídos X Cetonas



acetaldehyde



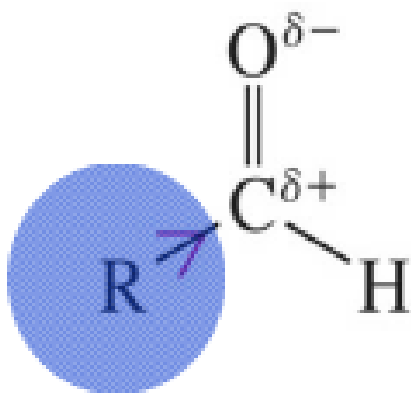
acetone



Porque a ordem é essa?

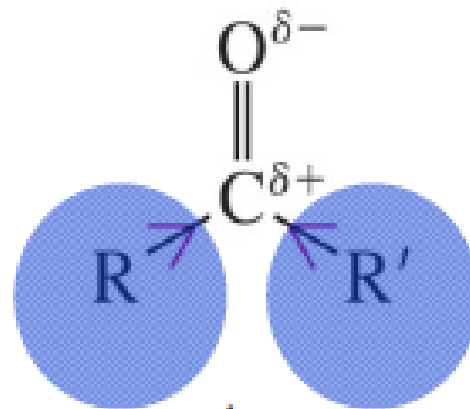
- Fatores que determinam a reatividade da carbonila: efeito indutivo, ressonância e efeito estérico.

## A – Efeito indutivo



aldeídos

**MAIS REATIVO**

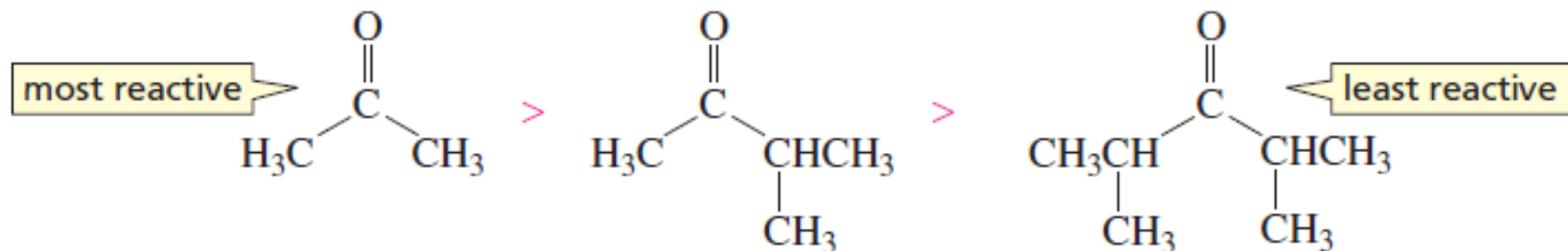


cetonas

**MENOS REATIVO**

Um aldeído apresenta maior carga parcial positiva em seu carbono carbonílico do que uma cetona.

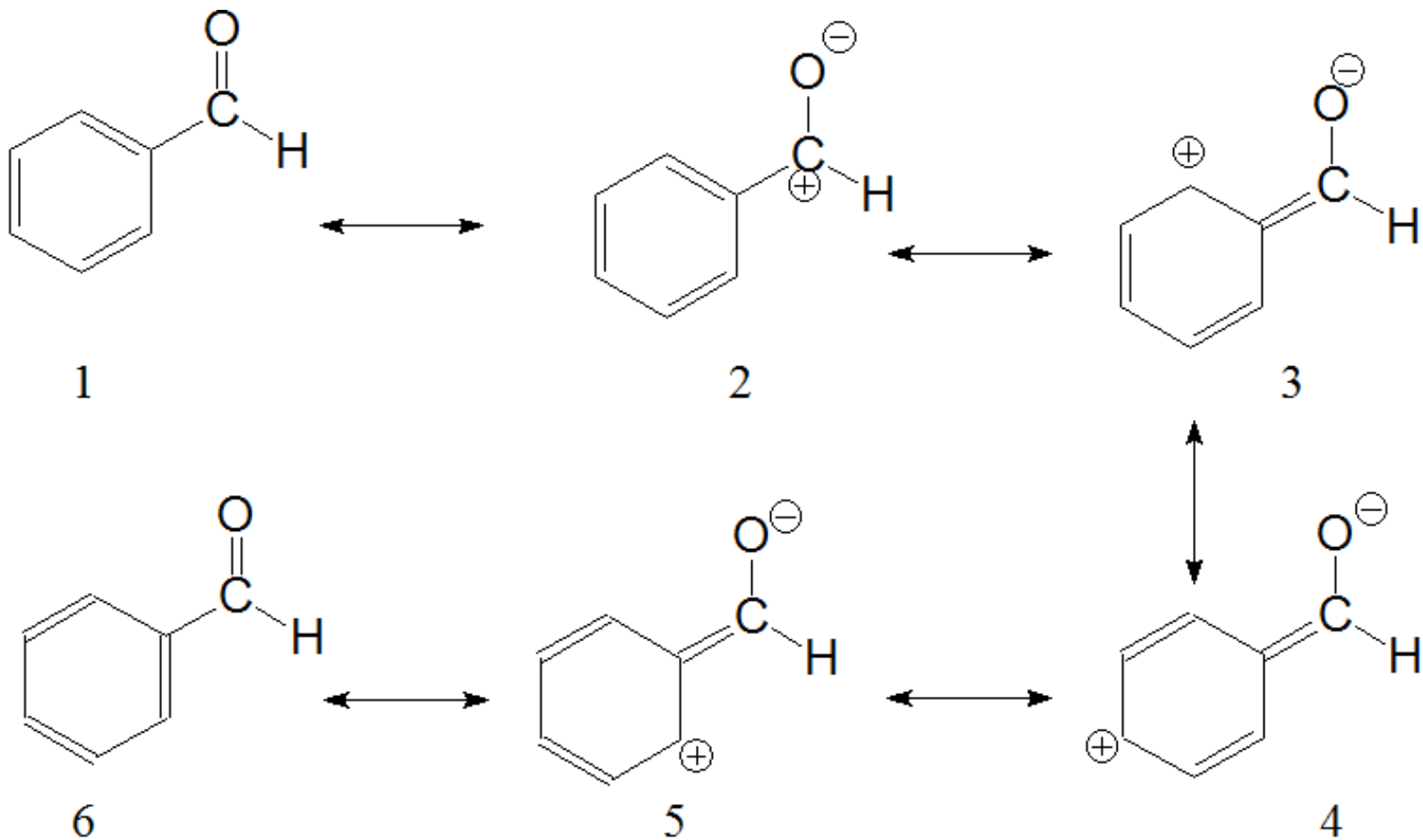
## B – Efeito estérico



Grupos volumosos adjacentes à carbonila causam mais tensão estérica no produto de adição do que na carbonila e reduzem a reatividade.

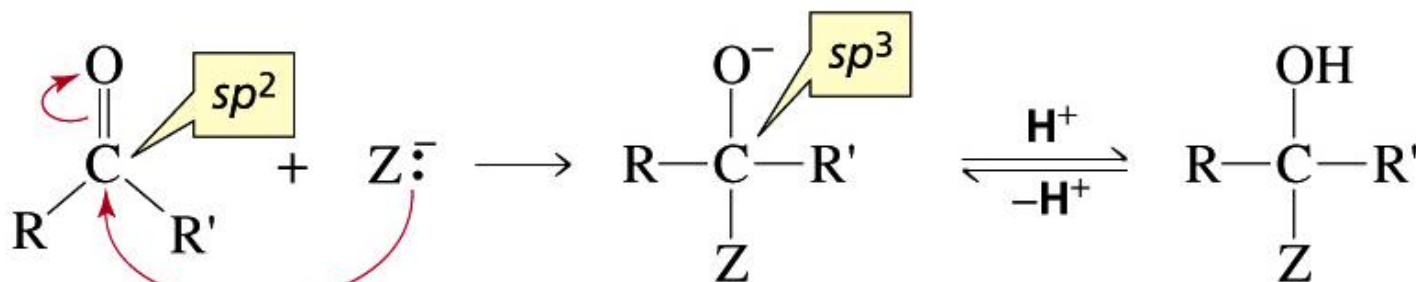
# C – Ressonância

Estabiliza a carbonila tornando-a menos reativa.



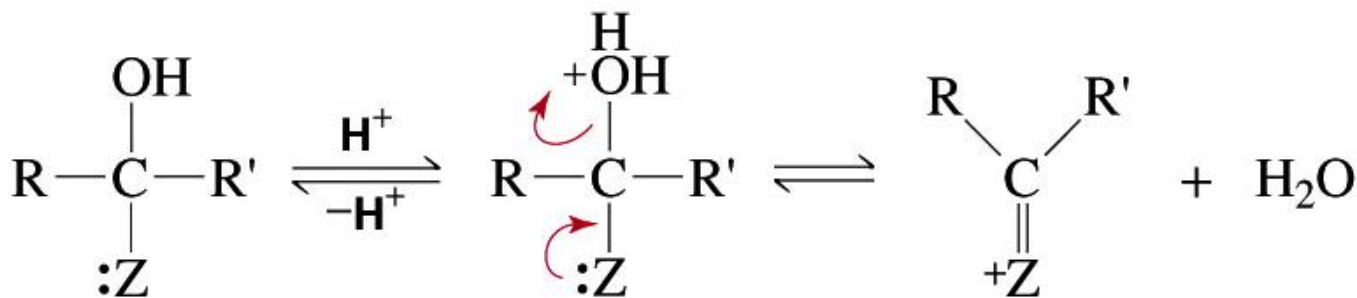
# 5 – Adição nucleofílica à carbonila

- Se Z não é eletronegativo (H ou C) – **adição nucleofílica**



Produto tetraédrico estável

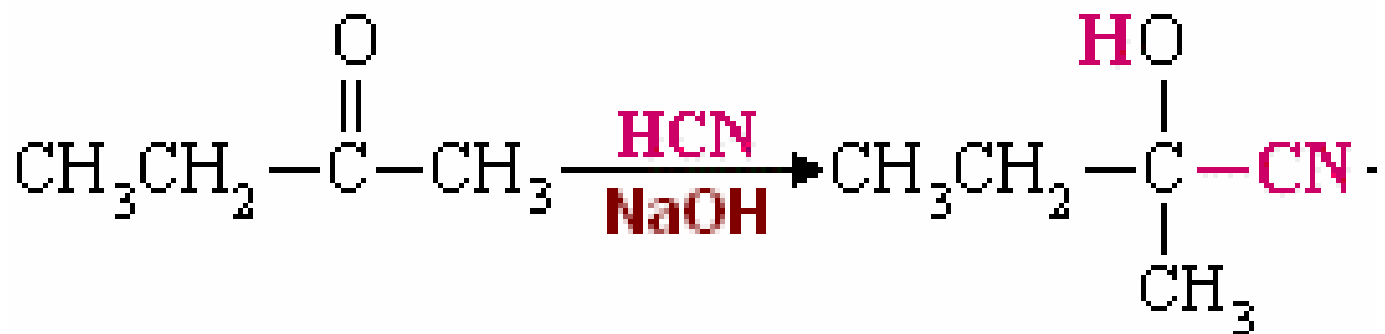
- Se Z for eletronegativo, água será eliminada – **adição-eliminação nucleofílica**



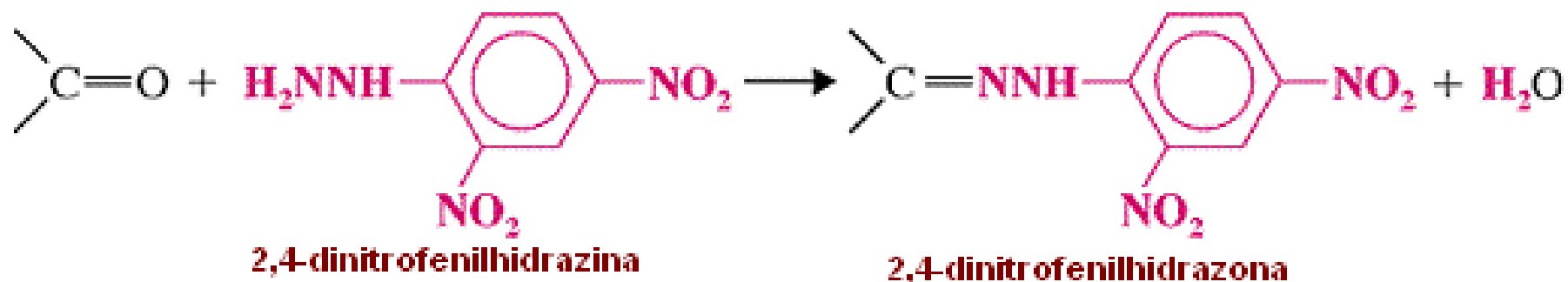
Intermediário tetraédrico instável

Exemplos:

### Adição



### Adição-eliminação





## 5.1 - Adição nucleofílica

Z não é eletronegativo (Z=Carbono ou Hidrogênio)

Reações com organometálicos

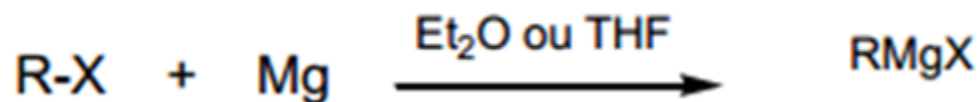
Reações com ácido cianídrico

Reações com hidreto

Reação de Reformatsky

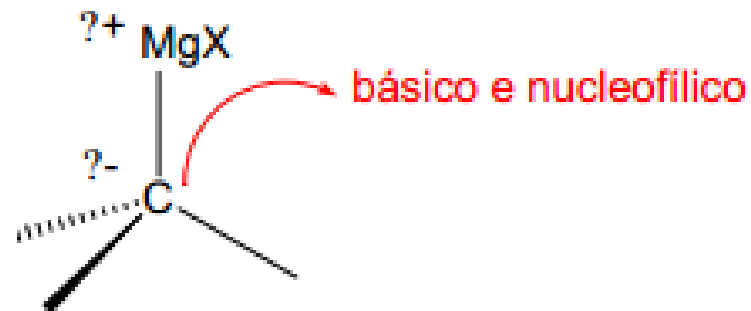
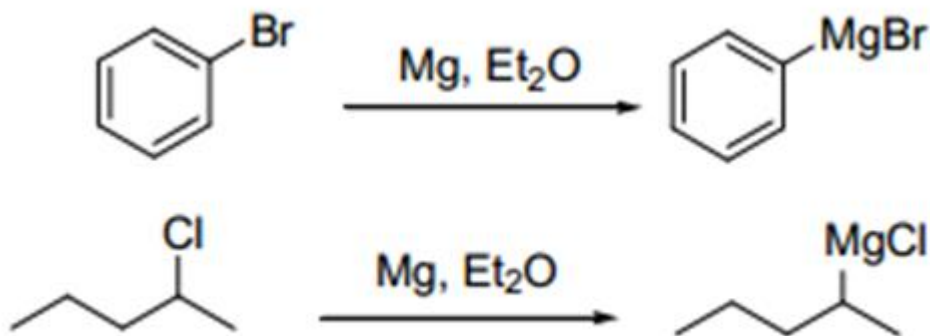
## 5.1.1 - Adição de Reagentes Organometálicos

### A) Reagente de Grignard



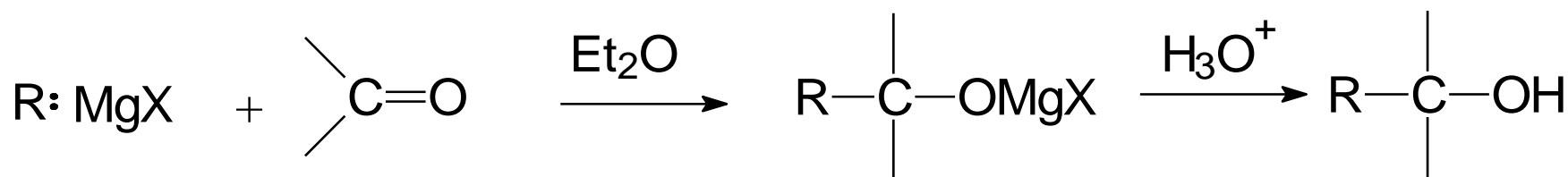
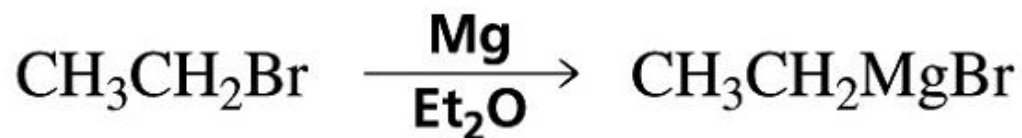
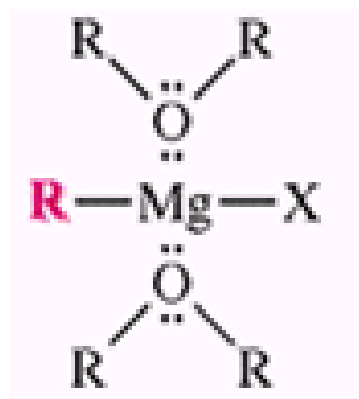
R= alquila 1°, 2° ou 3°; aril, alquenil

X= Cl, Br ou I



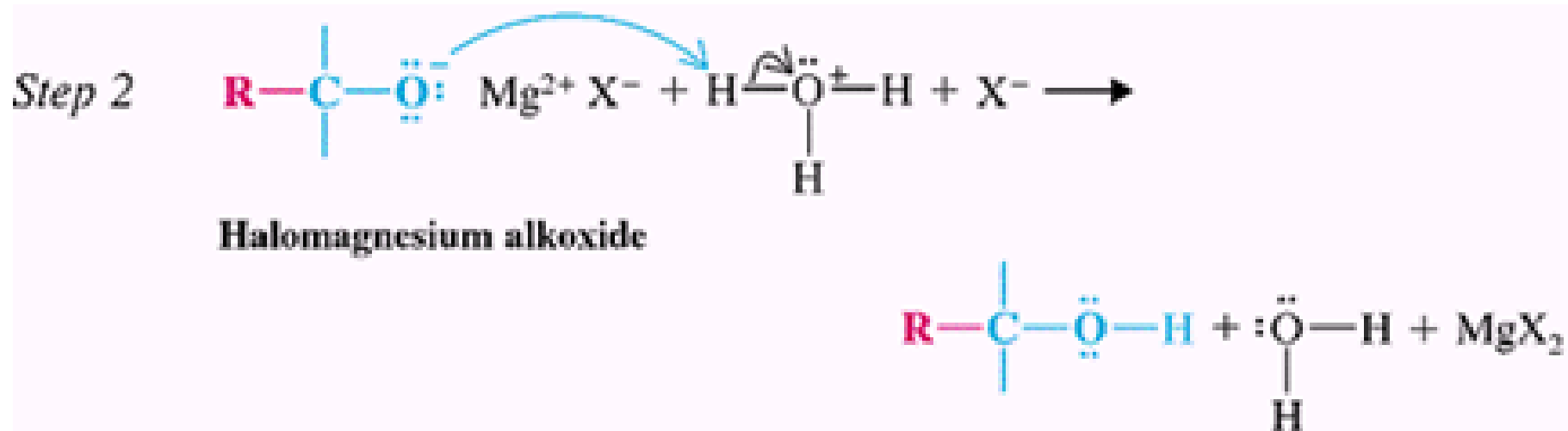
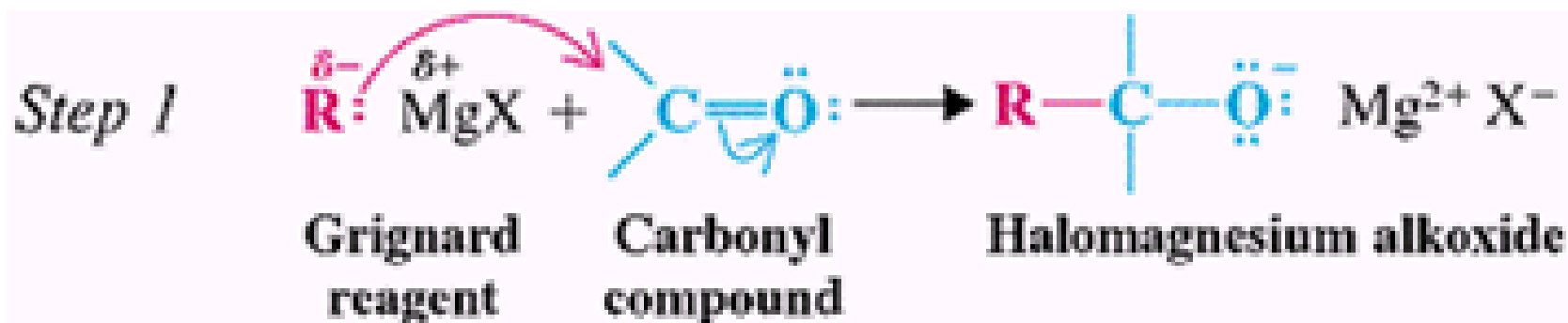
34% de caráter iônico

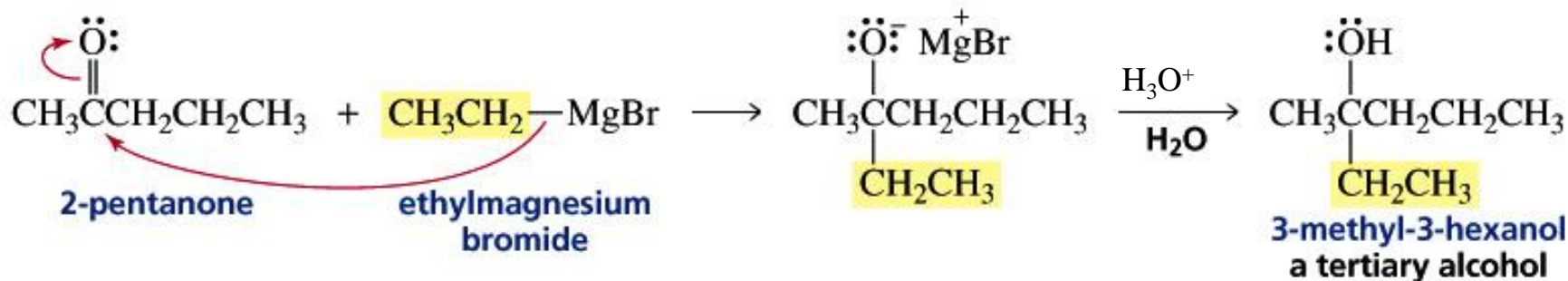
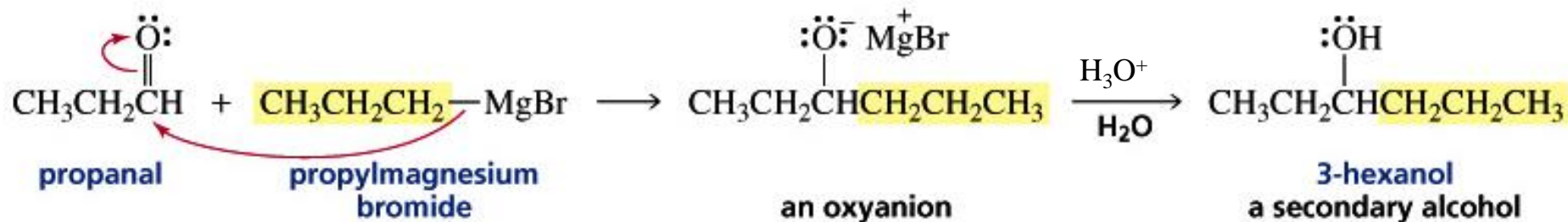
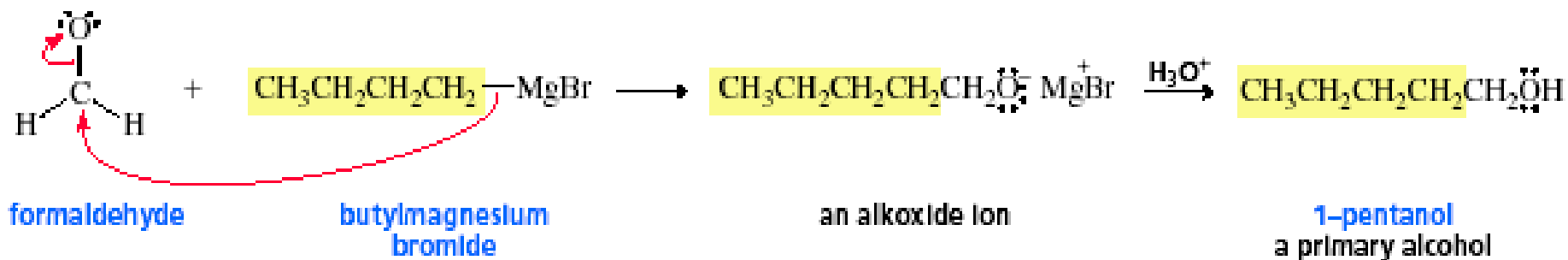
O reagente de Grignard forma complexo com o solvente etéreo (o que estabiliza-o): a estrutura do complexo pode ser representada como segue:



Alcóxido de  
halomagnésio

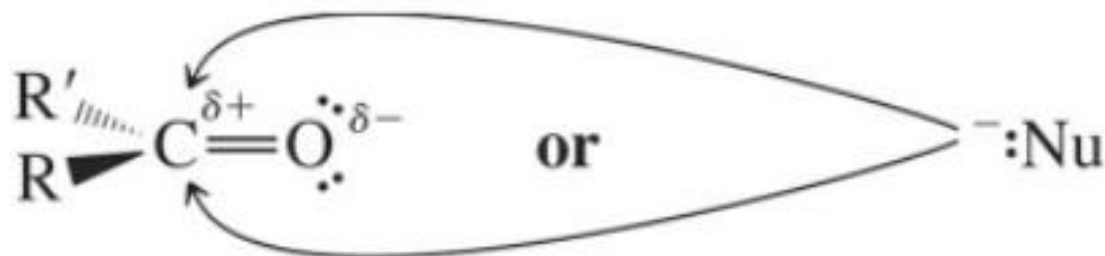
# Mecanismo Geral





- Os reagentes de Grignard reagem com o formaldeído para formar álcool primário.
- Os reagentes de Grignard reagem com os outros aldeídos para formar álcoois secundários.
- Os reagentes de Grignard reagem com as cetonas para formar álcoois terciários.

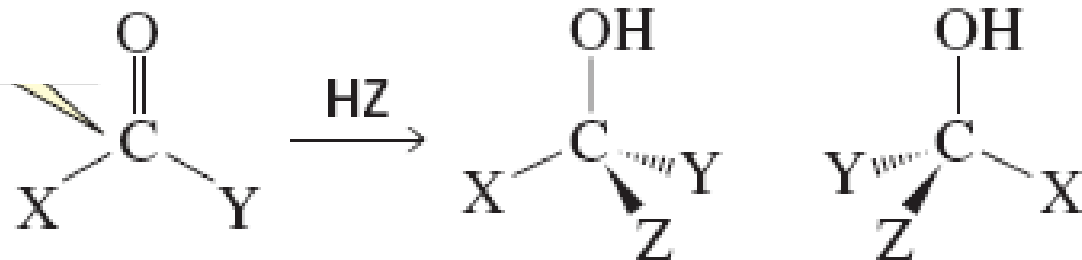
- O carbono carbonílico é pro-quiral, quando os átomos ou grupos ligados a ele são diferentes, porque será um centro de assimetria após a reação.



Aldeído ou cetona  
R ou R' pode ser H

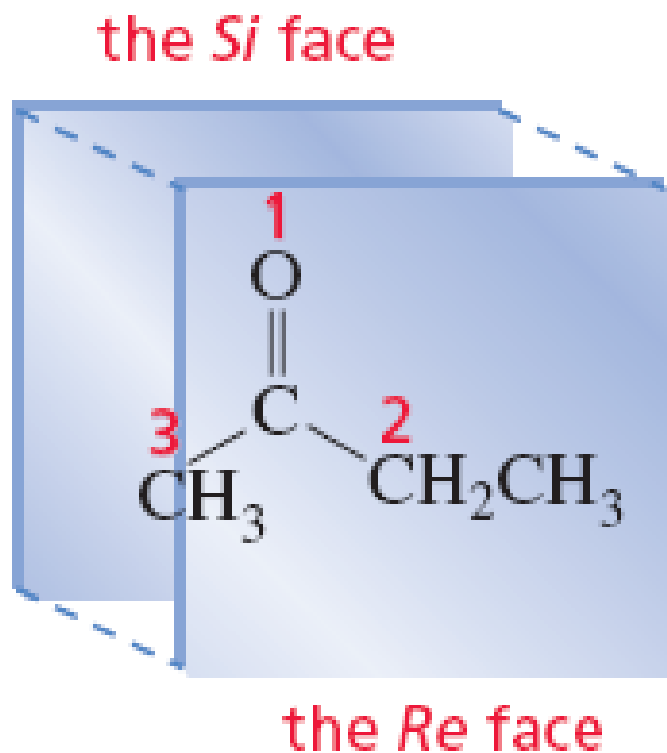
Nucleófilo pode atacar por cima ou por baixo

Carbono pro-quiral

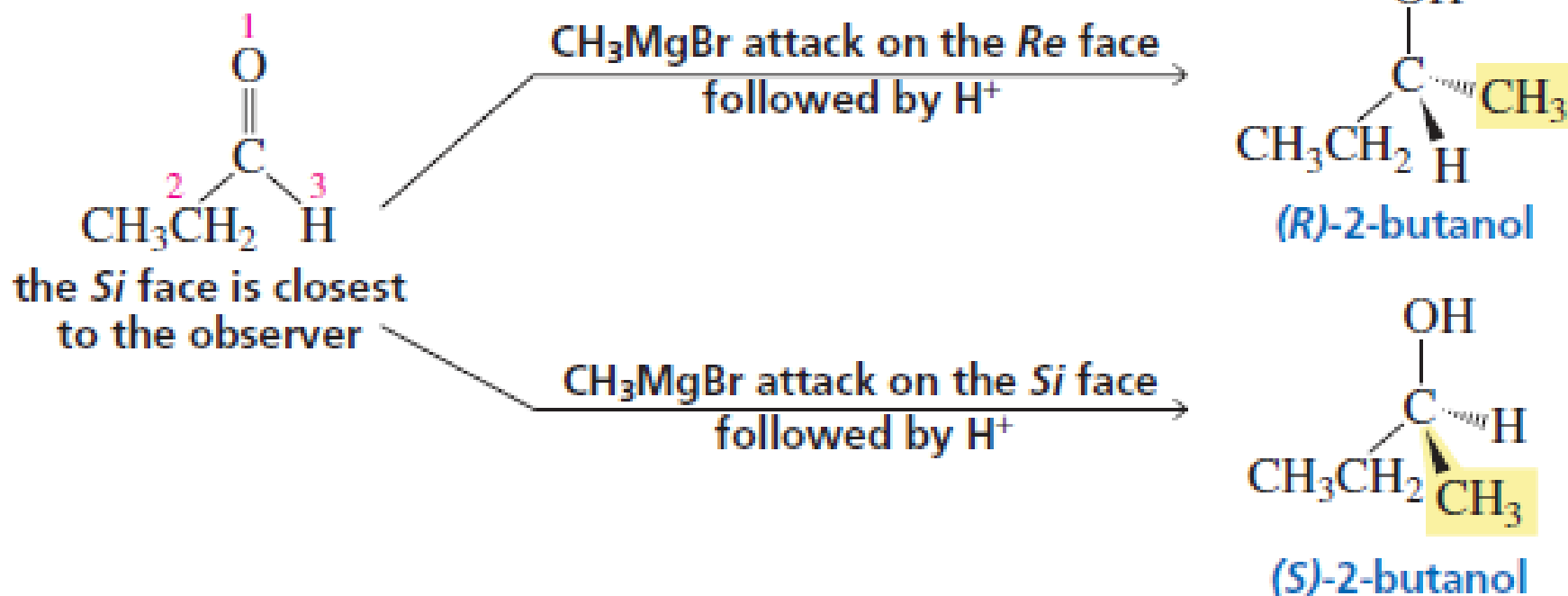


Um par de enantiômeros

# Prioridade de Cahn-Ingol-Prelog







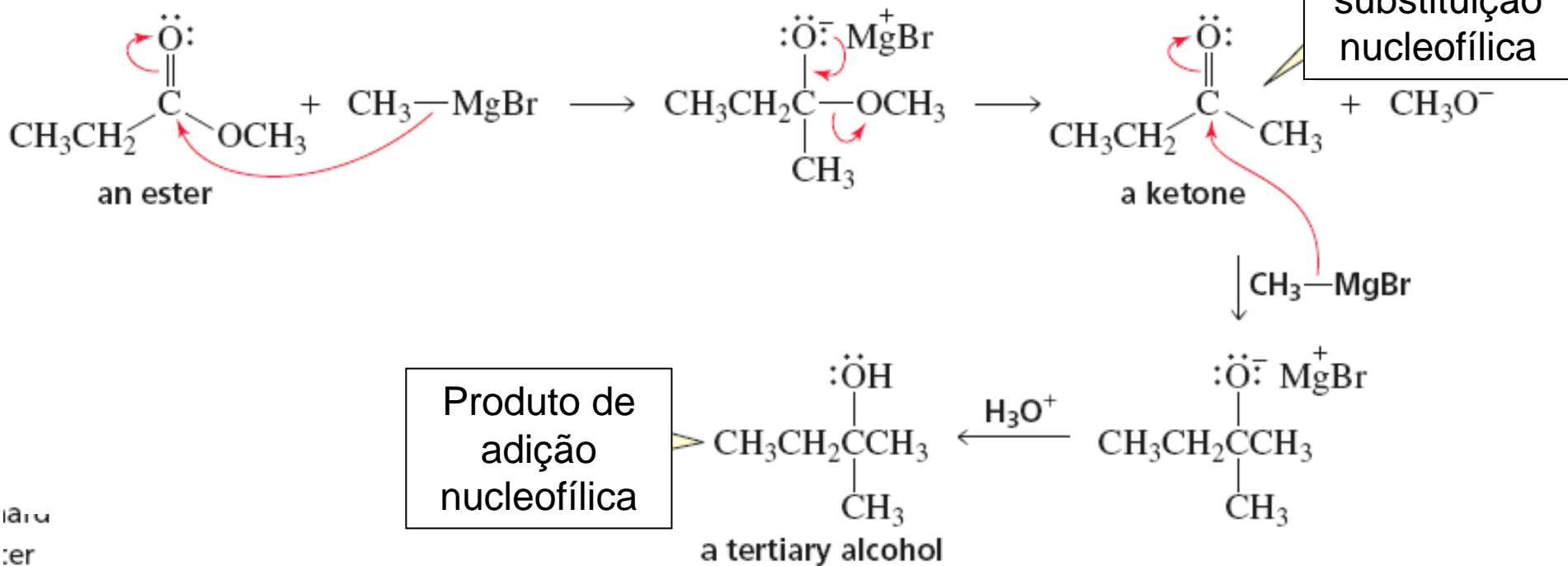
## Exercício:

Qual enantiômero é formado quando o reagente de Grignard metílico ataca pela face *Re* de cada uma das substâncias abaixo:

- a) fenilpropilcetona
- b) benzaldeído
- c) 2-pentanona
- d) 3-hexanona

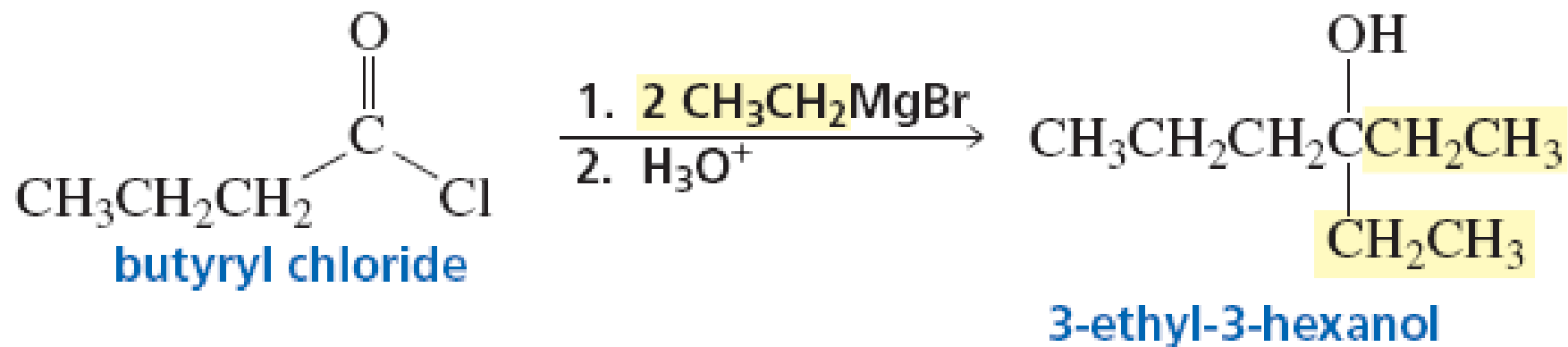
- OBS.: Compostos carbonílicos de classe I sofrem duas reações sucessivas com reagente de Grignard

mechanism for the reaction of an ester with a Grignard reagent

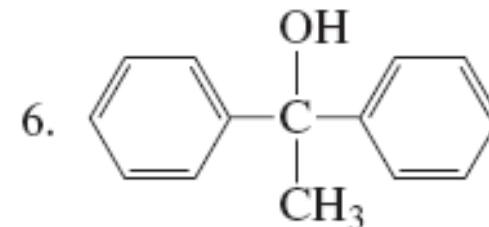
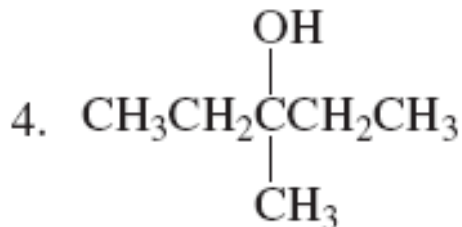
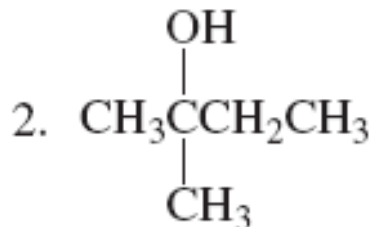
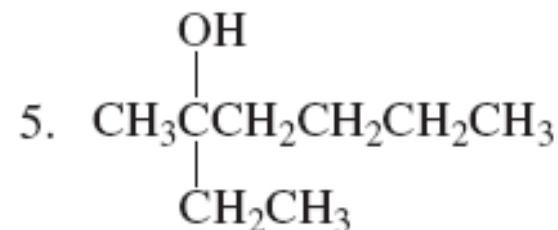
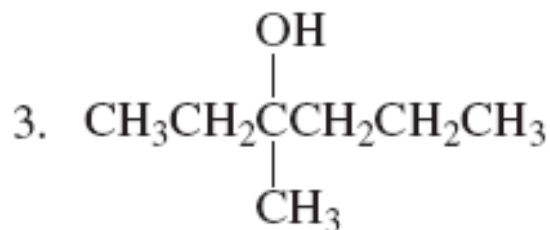
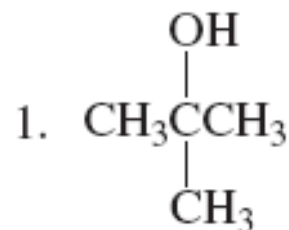


## Exercícios:

1 - Escreva o mecanismo para a reação abaixo.

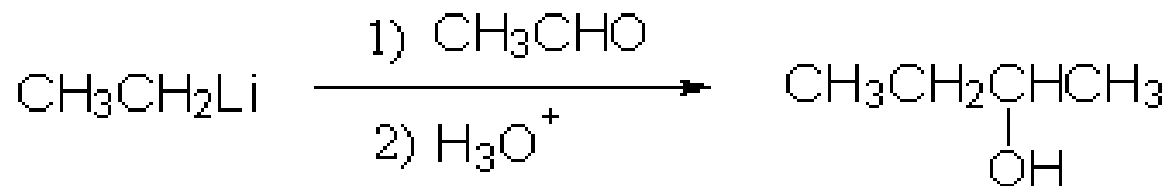


2 – a) Quais dos seguintes álcoois terciários podem ser preparados pela reação de um éster com Reagente de Grignard em excesso?

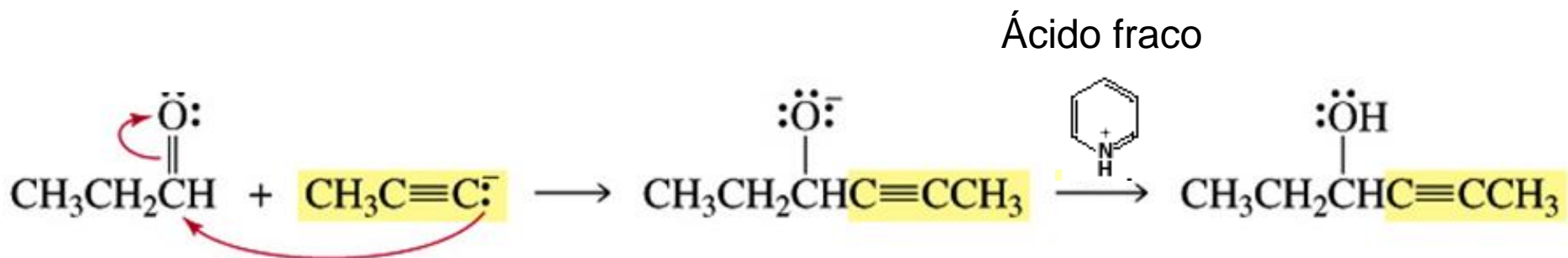
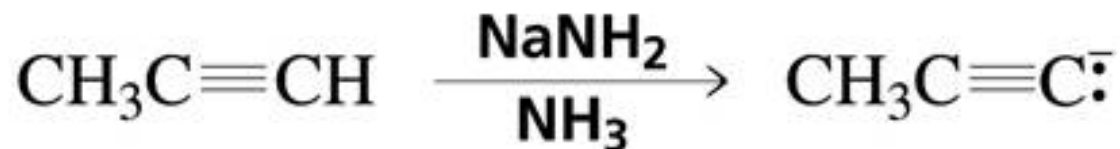


b) Quais ésteres e quais reagentes de Grignard poderiam ser usados nesses casos?

## B) Adição de organolítio



## C) Adição de alquinetos de sódio



## Exercício:

Mostre como os compostos abaixo podem ser preparados usando um alcino como material de partida.

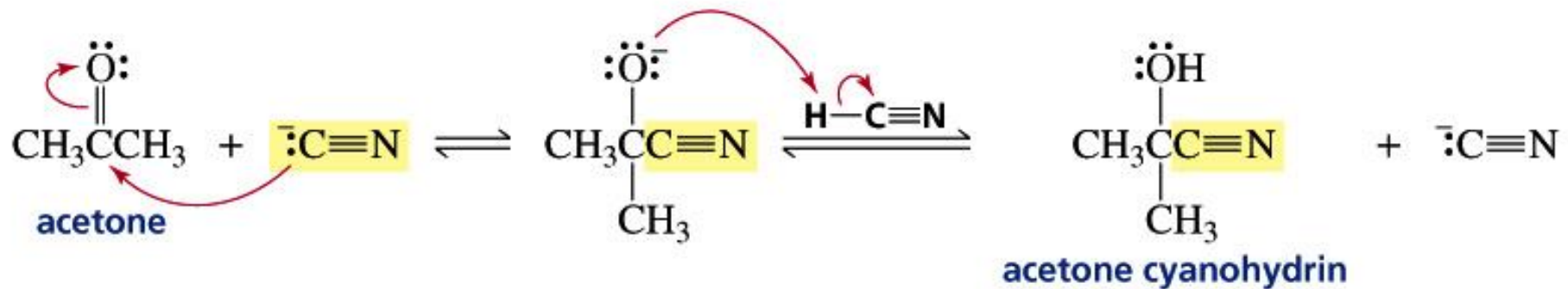
a) 1-pentín-3-ol

b) 1-fenil-2-butín-1-ol

c) 2-metil-3-hexín-2-ol

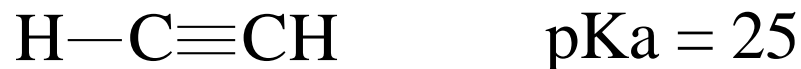
## 5.1.2 - Adição de Cianeto

- Reação de aldeídos e cetonas com ácido cianídrico leva à formação de nitrilas.
- O produto obtido terá um átomo de carbono a mais em relação ao material de partida (aldeído ou cetona).

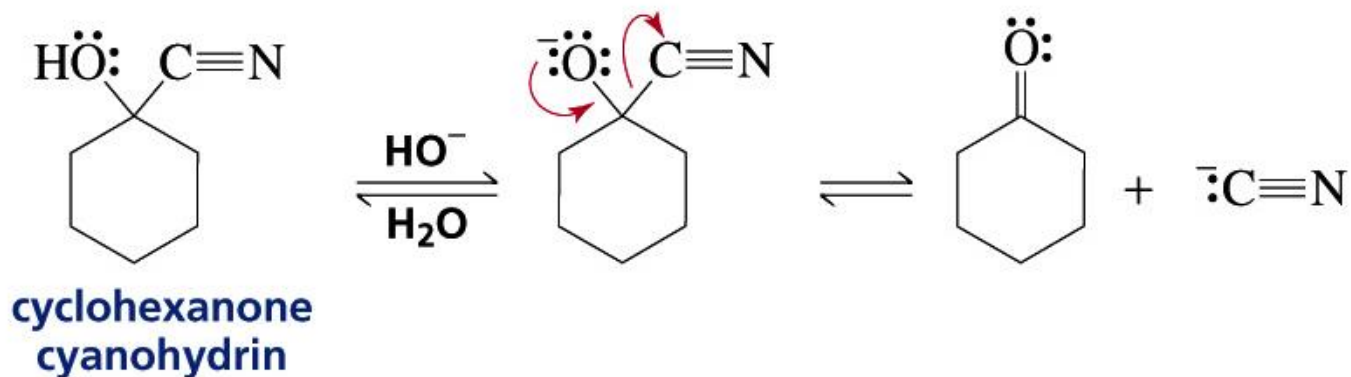




- Comparando o íon cianeto com outros nucleófilos:

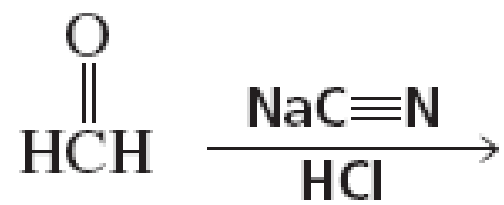


- O cianeto pode, portanto, ser eliminado mais facilmente.
- Em solução básica, uma cianoidrina é convertida novamente no composto carbonílico.



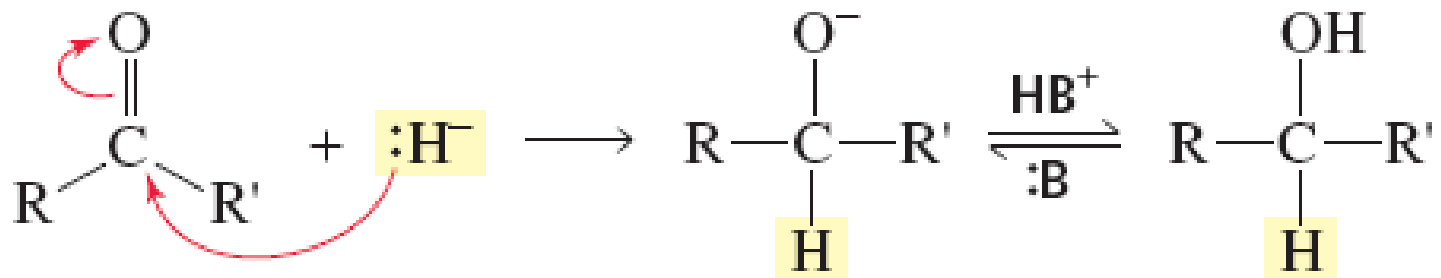
## Exercício:

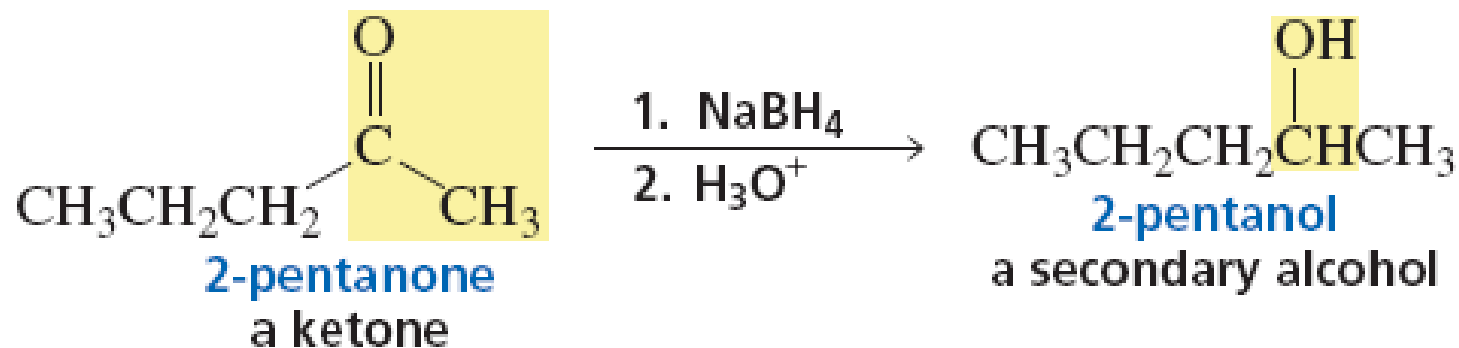
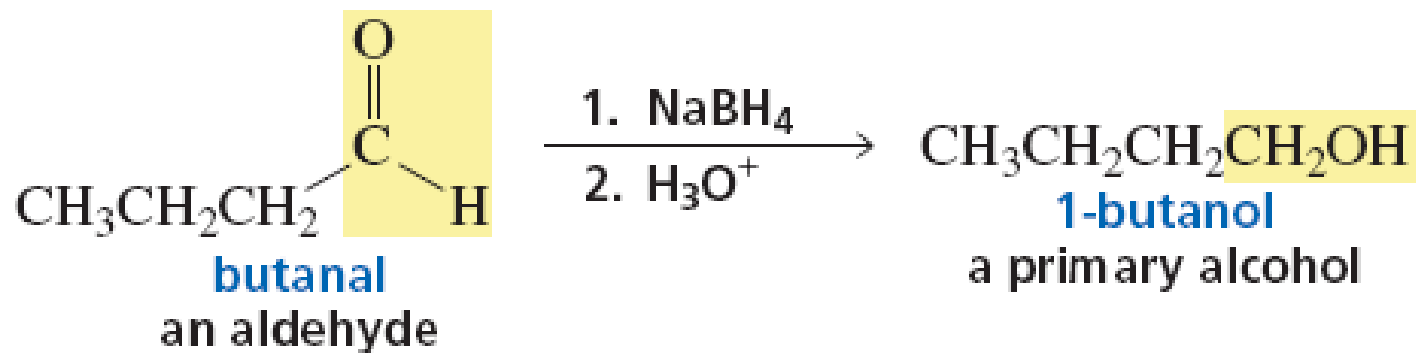
Represente o mecanismo para a reação abaixo:



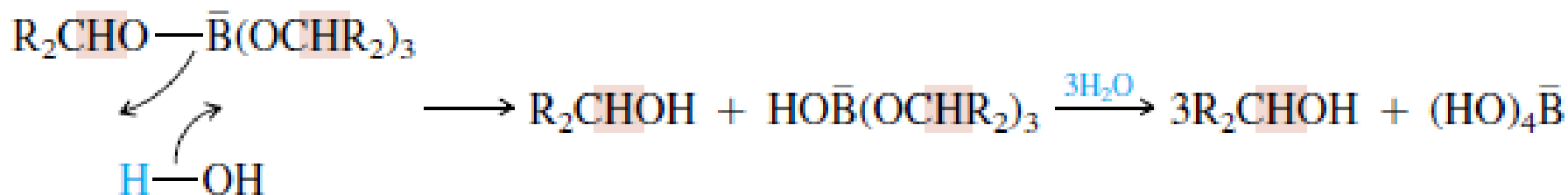
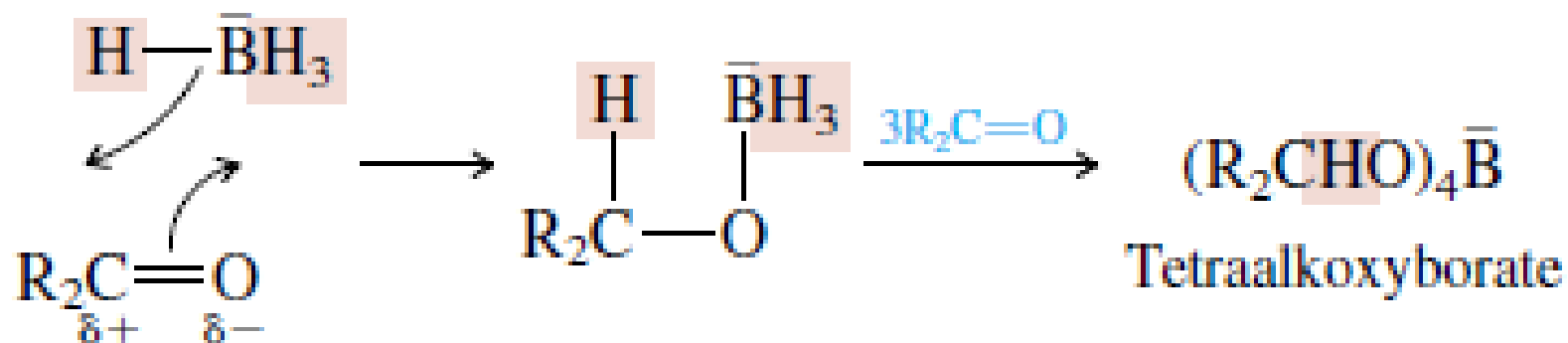
## 5.1.3 - Adição de Hidreto

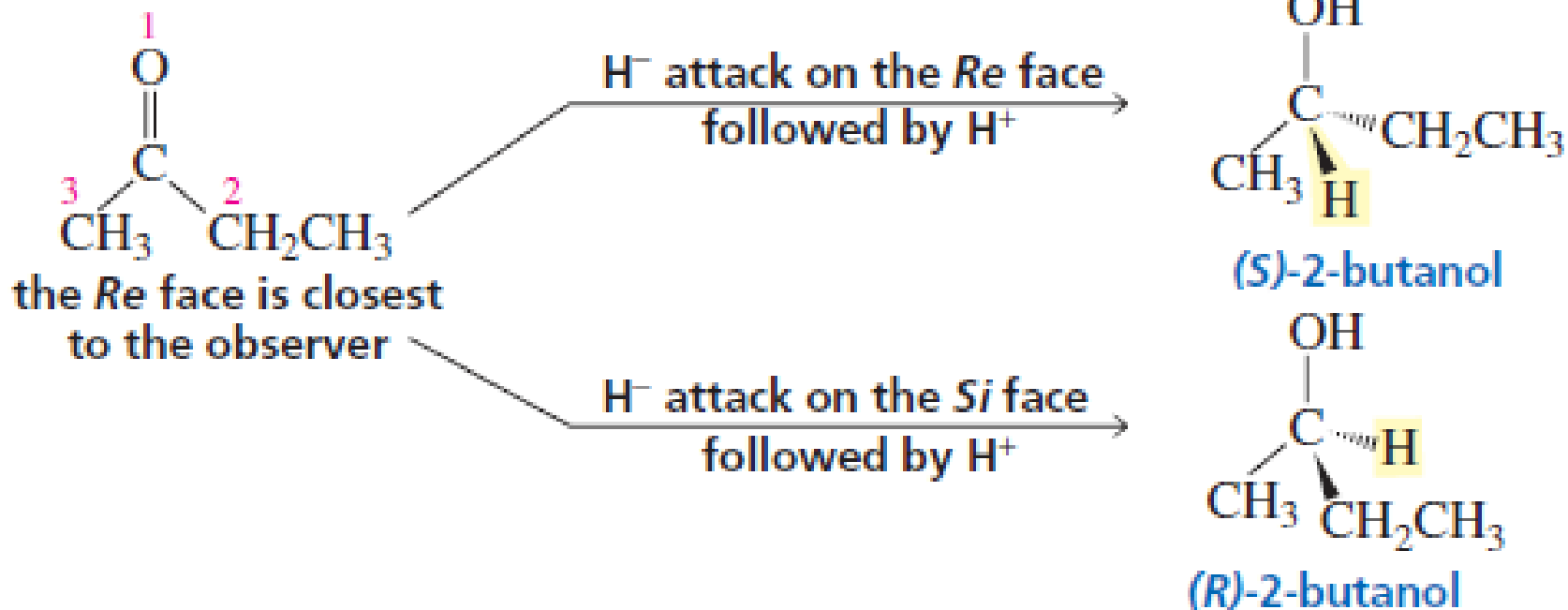
- Reação de aldeídos e cetonas com hidreto leva à formação de álcoois.





## Proposta mecanística





## Exercício:

Qual álcool pode ser obtido a partir da reação de redução dos seguintes compostos com boridreto de sódio?

- a) 2-metilpropanal
- b) ciclohexanona
- c) benzaldeído
- d) fenilmetilcetona

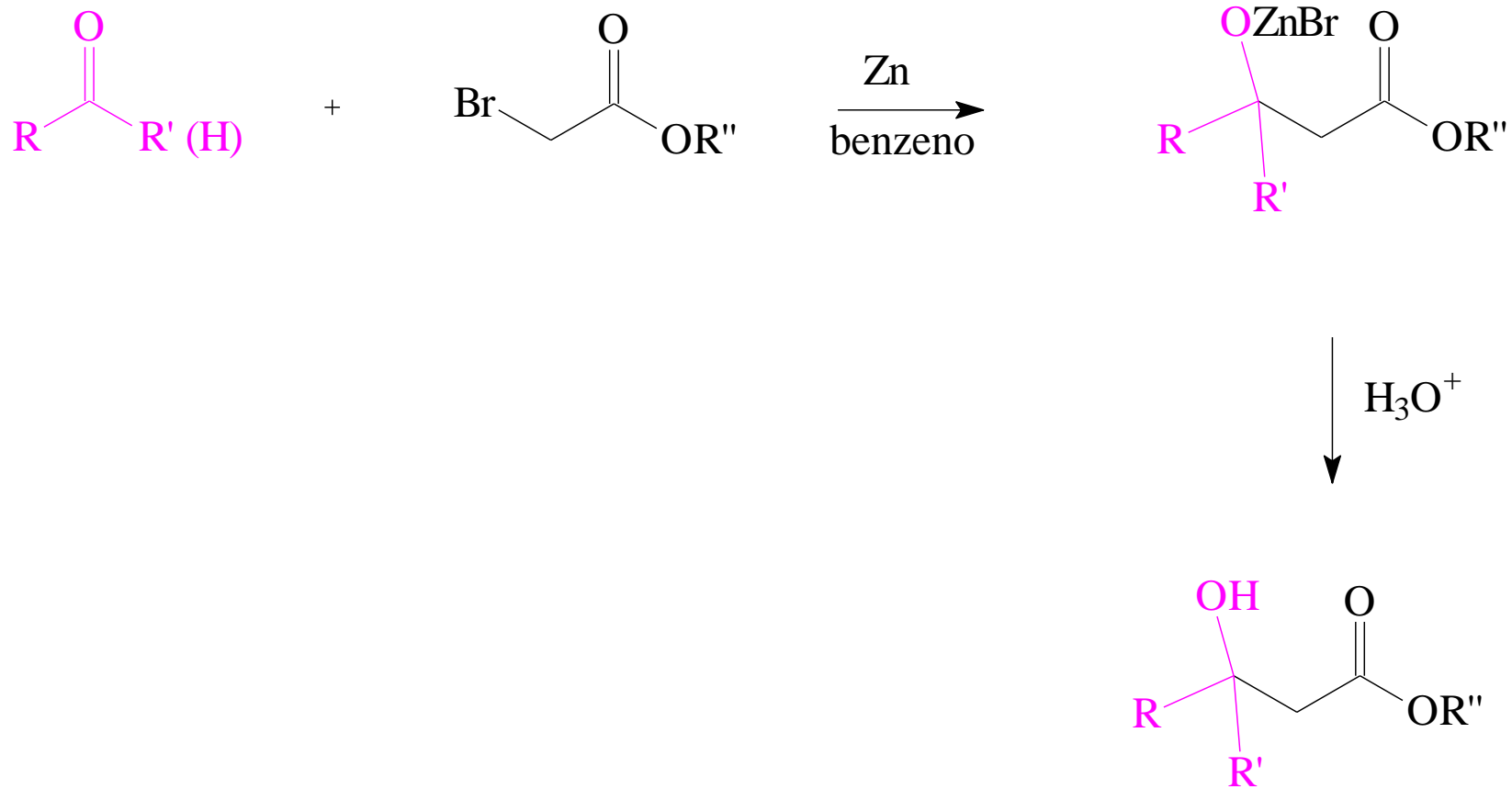
## 5.1.4 - Reação de Reformatsky

Adição de organozinco

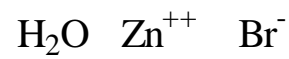
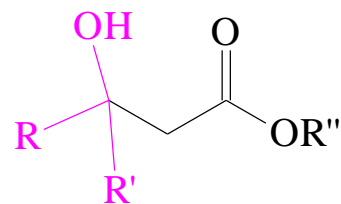
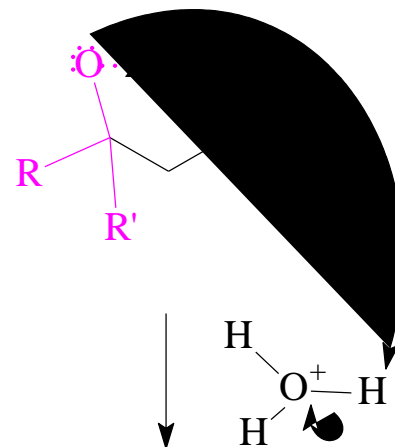
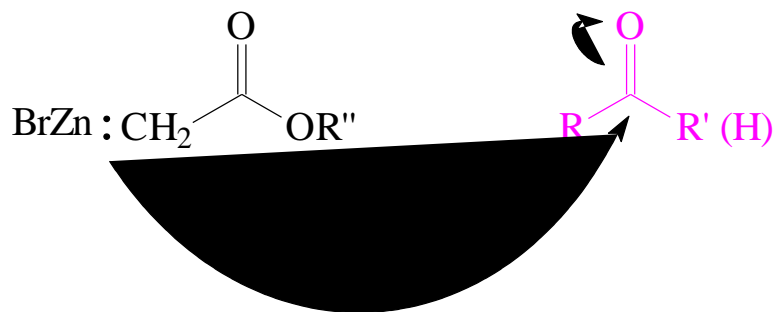
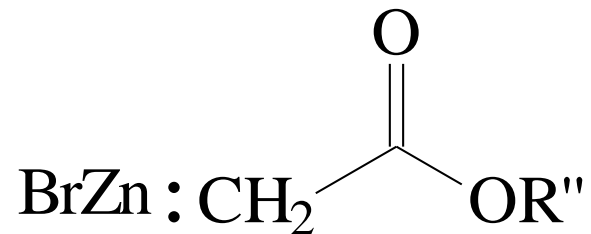
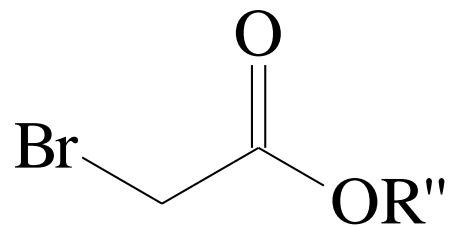


Formação de ésteres  $\beta$ -hidroxilados



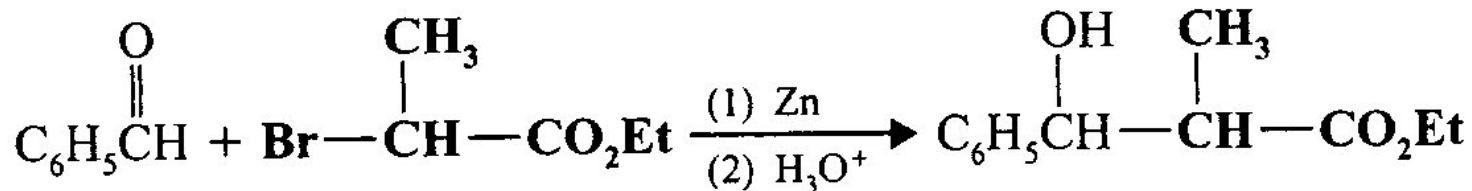
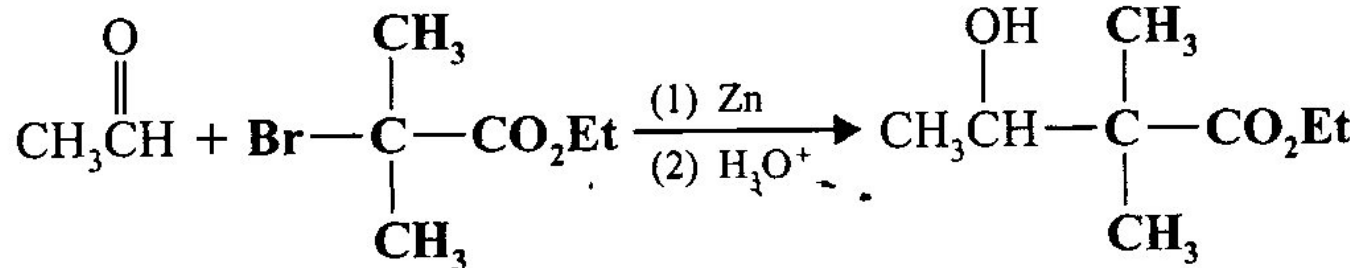
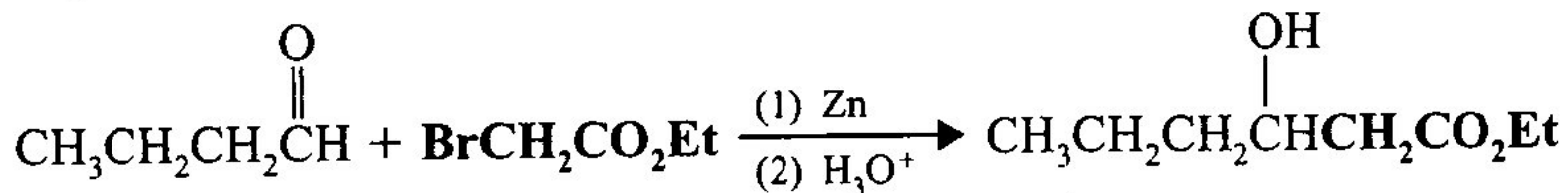


# Mecanismo



## Exercício:

Represente os mecanismos para as reações abaixo:



## 5.2 - Adição-eliminação nucleofílica

Z é eletronegativo (Z = oxigênio, nitrogênio, enxofre)

Nucleófilos oxigenados

- água
- álcool

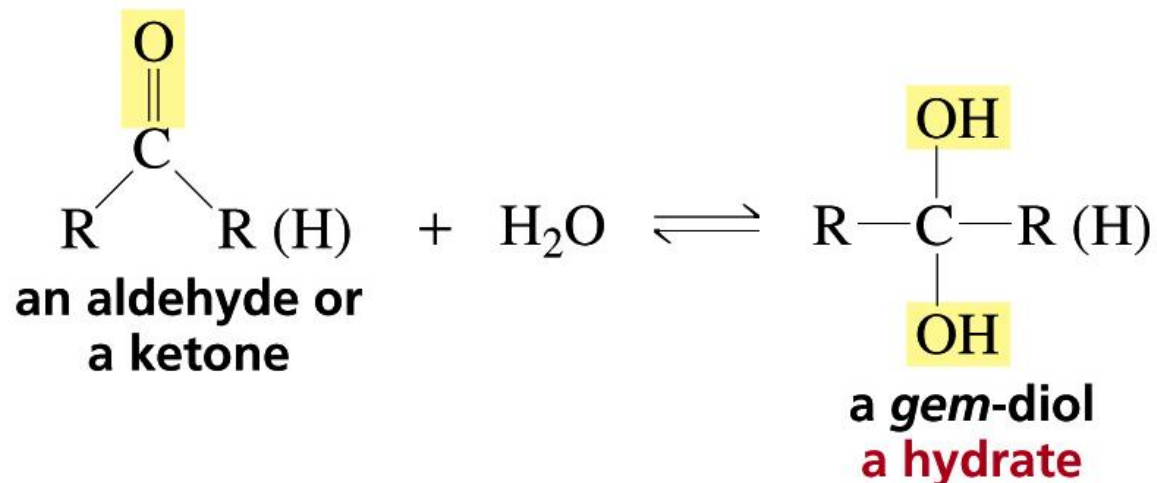
Nucleófilos sulfurados

Nucleófilos nitrogenados

- aminas primárias
- aminas secundárias
- hidroxilamina
- hidrazina e semi-carbazida
- Redução de Wolf-kishner

Reação de Wittig

## 5.2.1 – Adição de água

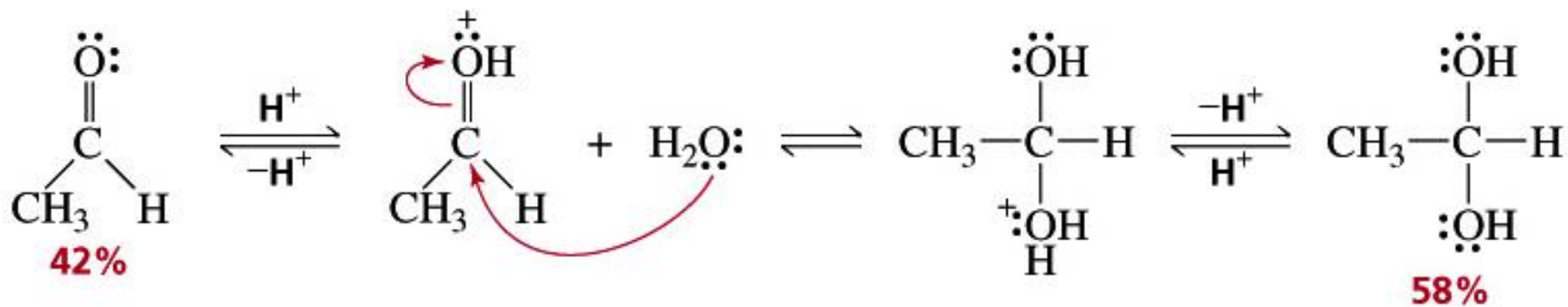


A reação é sempre um equilíbrio porque:

- O produto é instável;
- A água é um nucleófilo fraco.

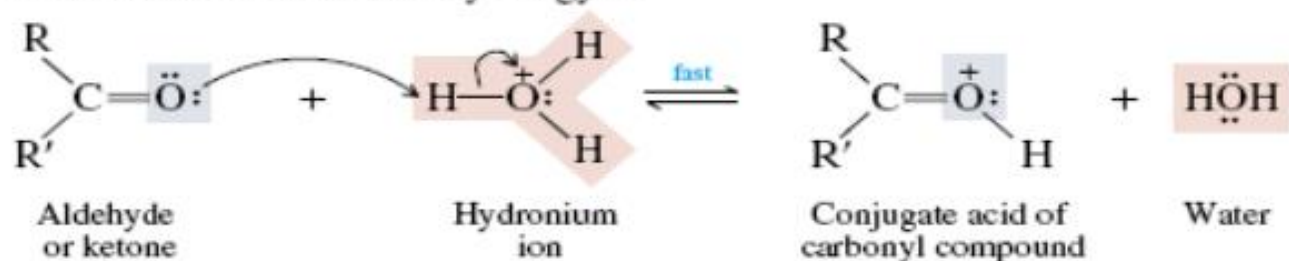
O equilíbrio pode ser atingido mais rapidamente utilizando-se catálise ácida.

# Mecanismo

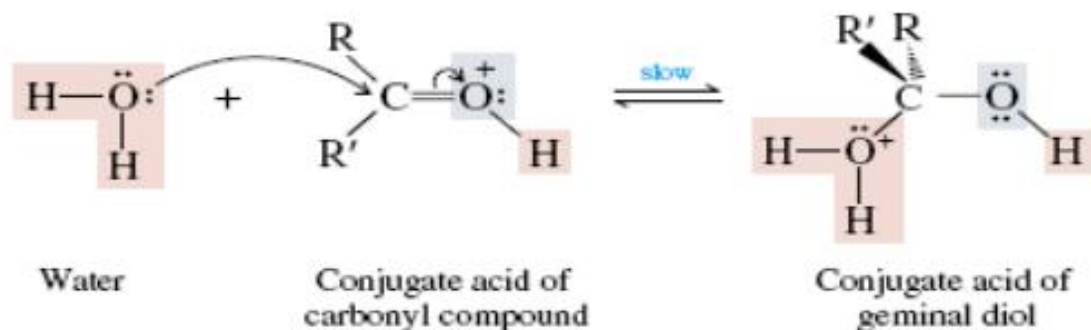


# Formação de *gem*-diol (hidrato) catalisada por ácido

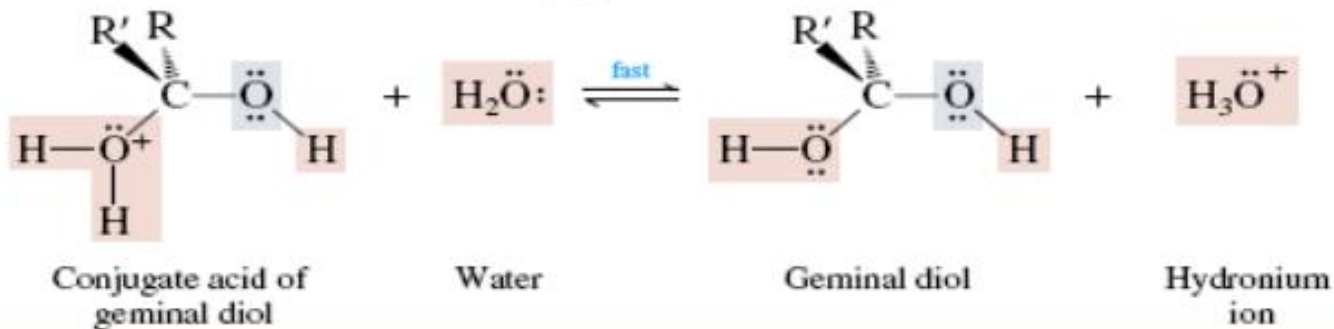
**Step 1:** Protonation of the carbonyl oxygen



**Step 2:** Nucleophilic addition to the protonated aldehyde or ketone

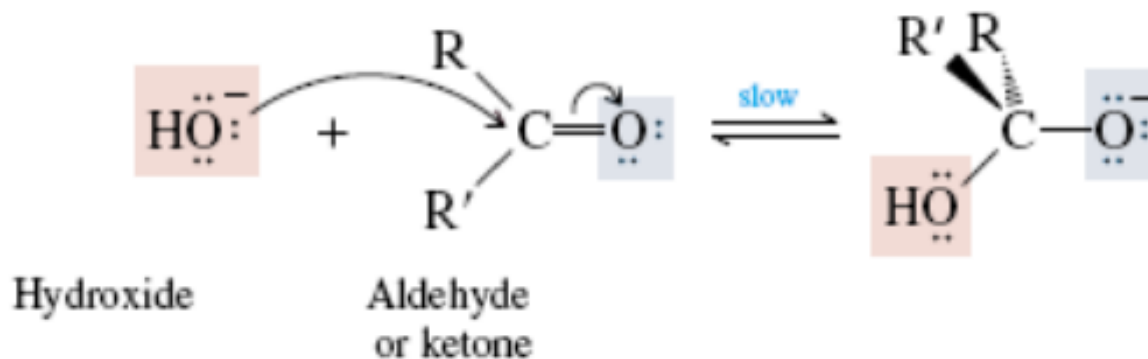


**Step 3:** Proton transfer from the conjugate acid of the geminal diol to a water molecule

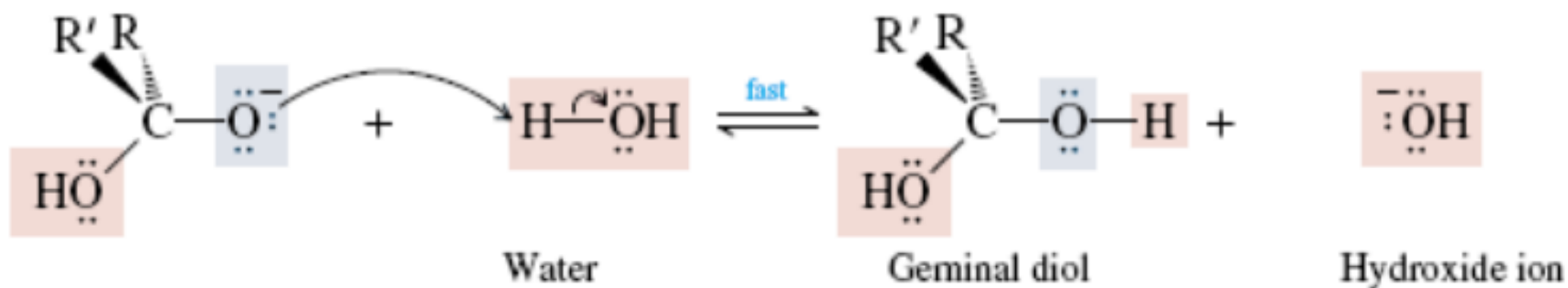


# Formação de *gem*-diol (hidrato) promovida por base

**Step 1:** Nucleophilic addition of hydroxide ion to the carbonyl group

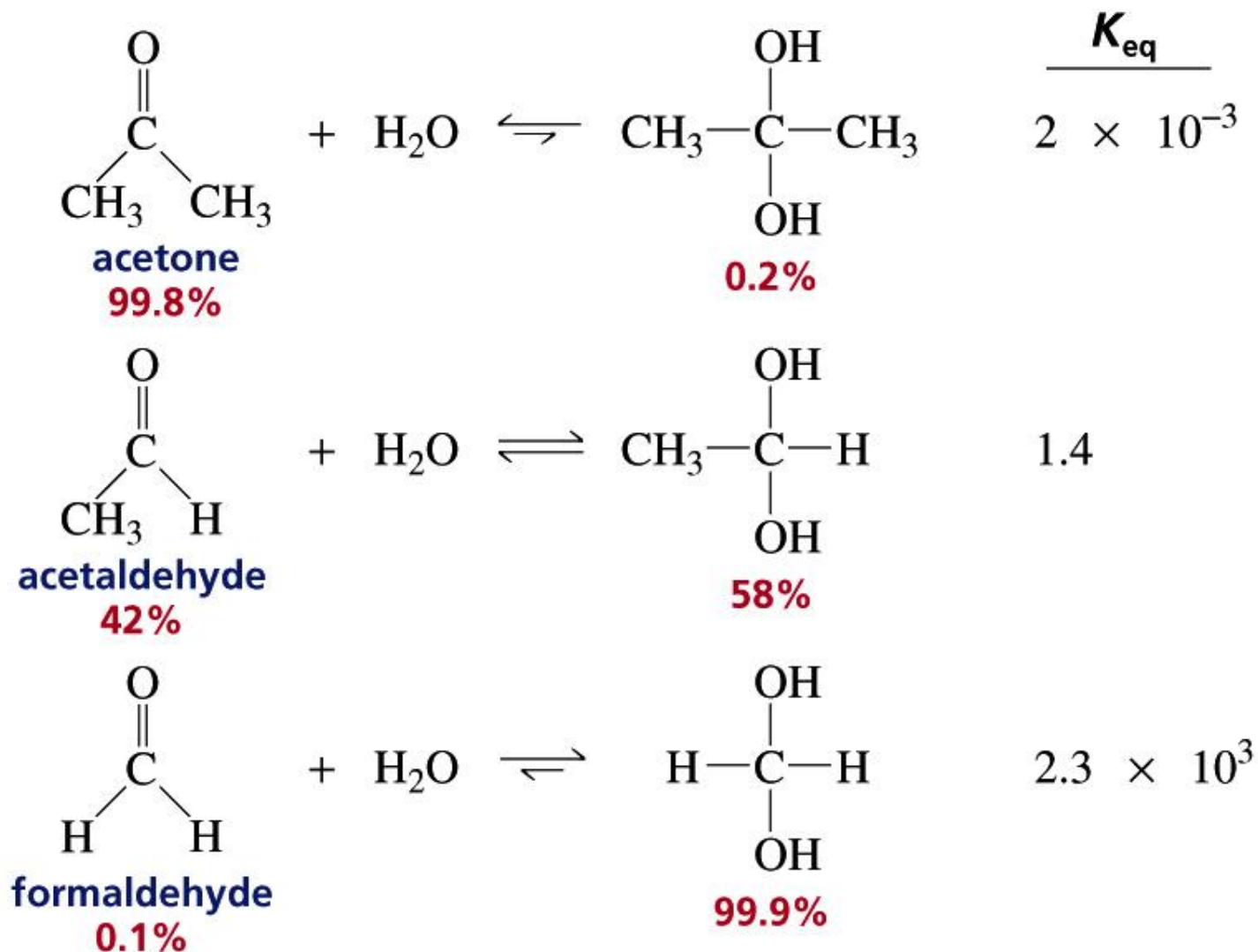


**Step 2:** Proton transfer from water to the intermediate formed in the first step

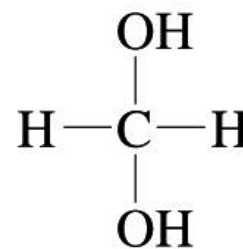
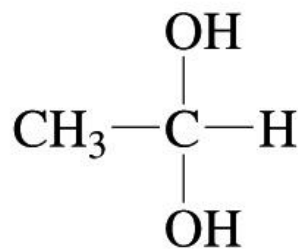
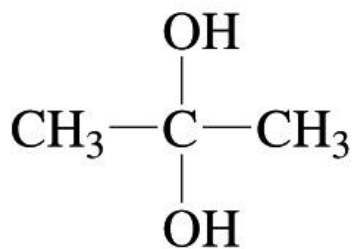
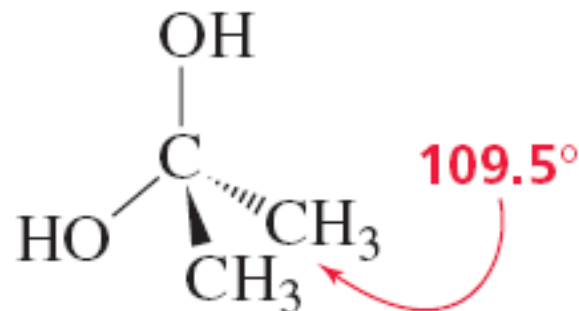
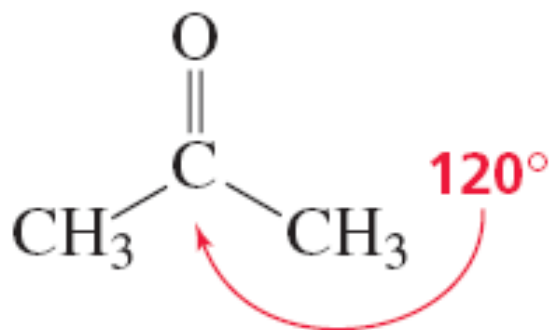


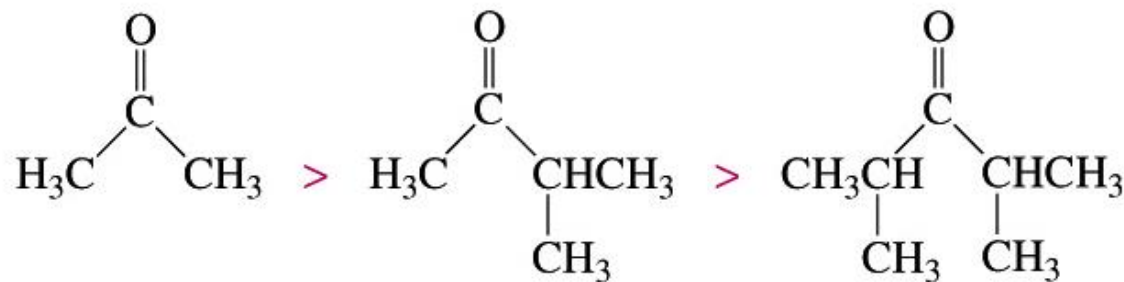
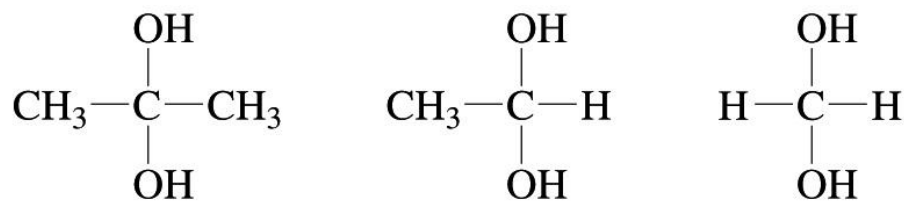
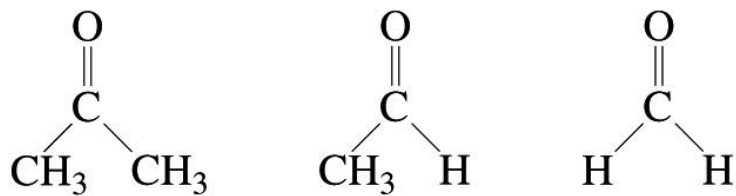


# Diferença nos valores de $K_{eq}$

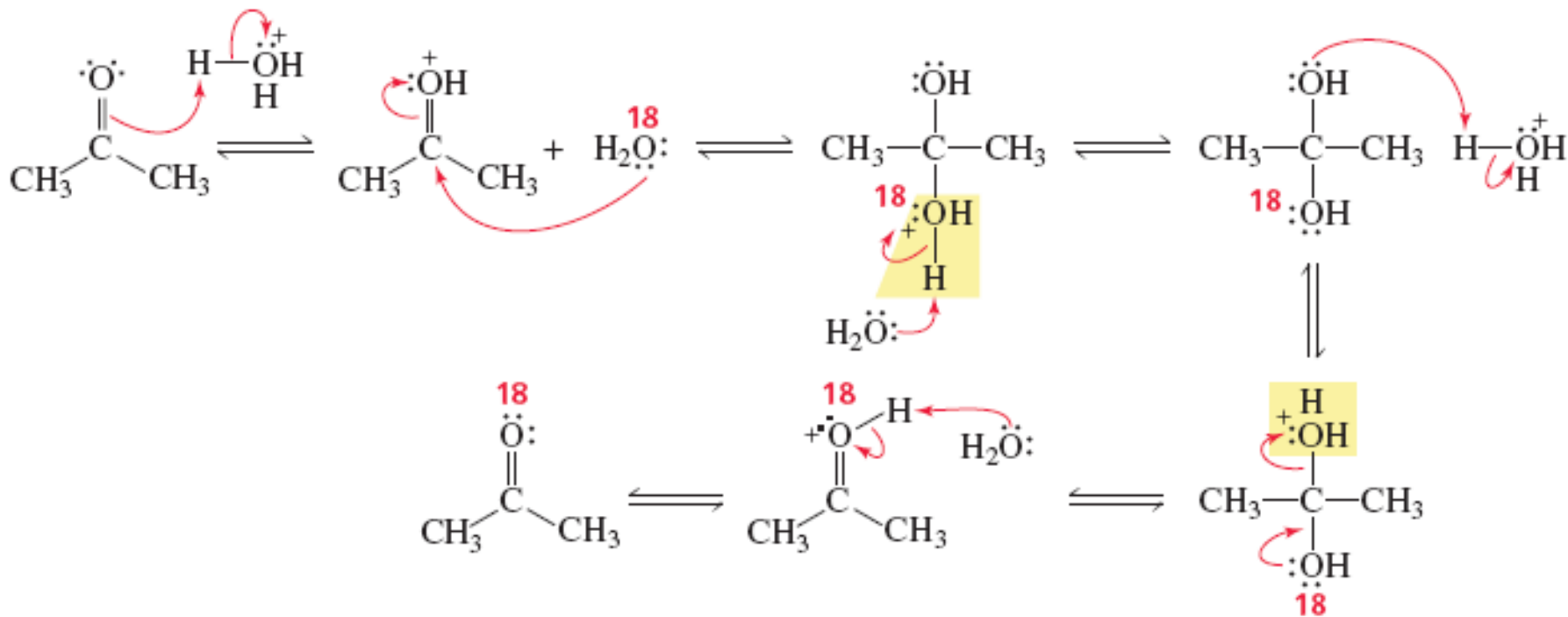


- A constante de equilíbrio para uma reação depende da estabilidade relativa de reagentes e produtos.





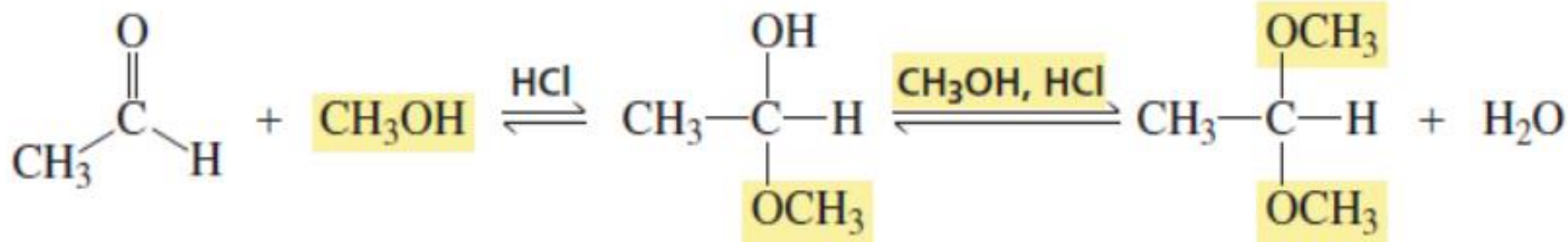
# Adição de água à propanona levando à formação do *gem*-diol (hidrato) correspondente



## 5.2.2 – Adição de álcool

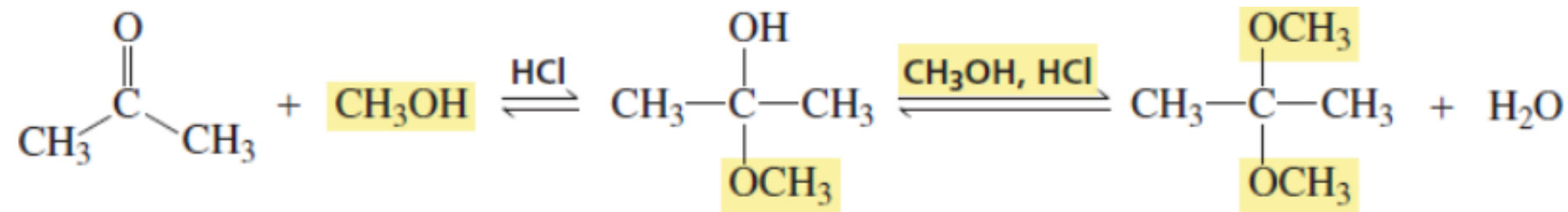
- A reação de aldeídos e cetonas com álcoois produz um **acetal** passando pela formação de um **hemiacetal** (do grego, o prefixo *hemi*, que significa "metade").
- Um hemiacetal apresenta um carbono ligado simultaneamente a um grupo hidróxi e a um grupo alcóxi.
- Um acetal apresenta um carbono ligado simultaneamente a dois grupos.



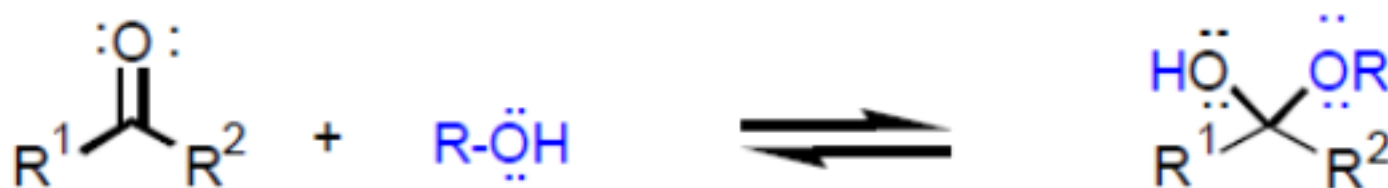
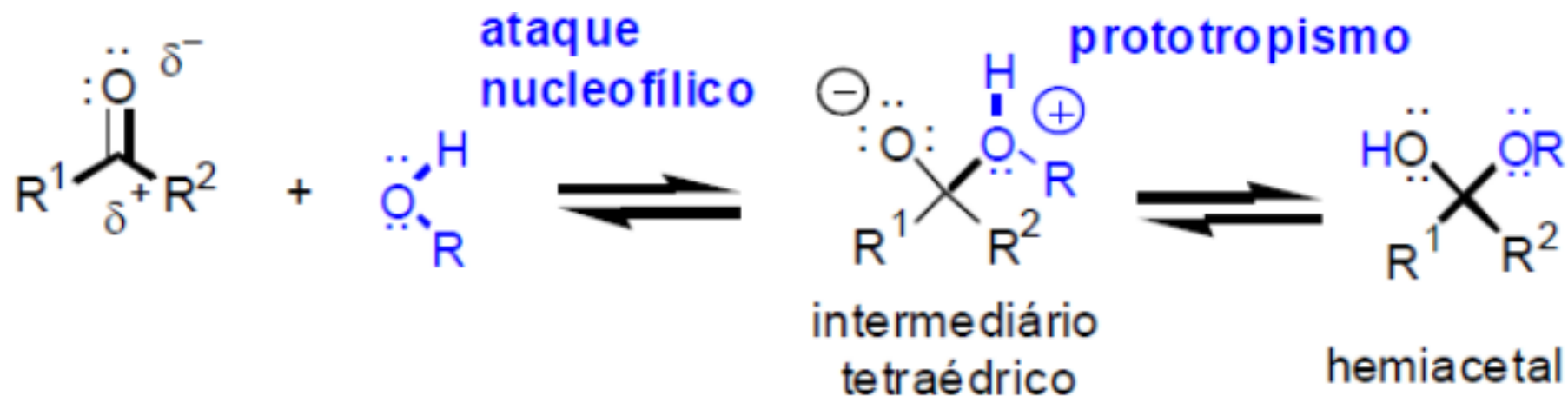


hemiacetal

acetal

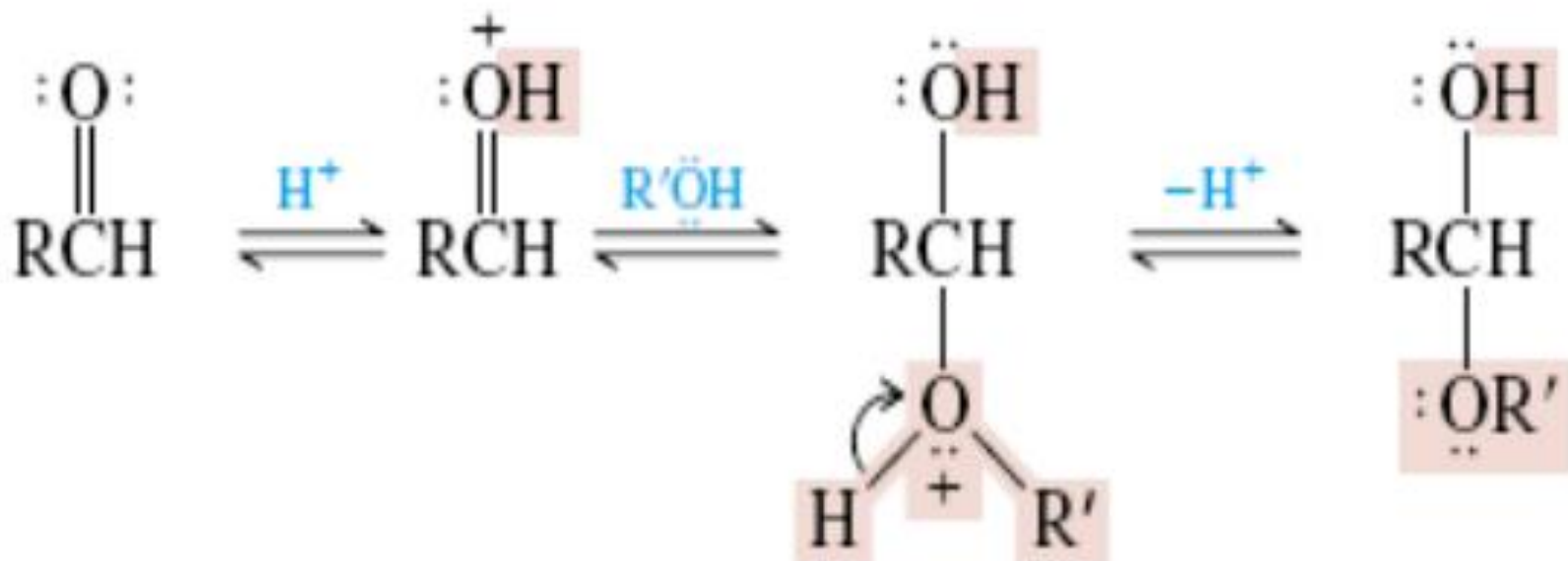


# Mecanismo de formação de Hemiacetais em Meio Neutro



Normalmente um hemiacetal é muito instável para ser isolado.

# Mecanismo de formação de Hemiacetais em Meio Ácido

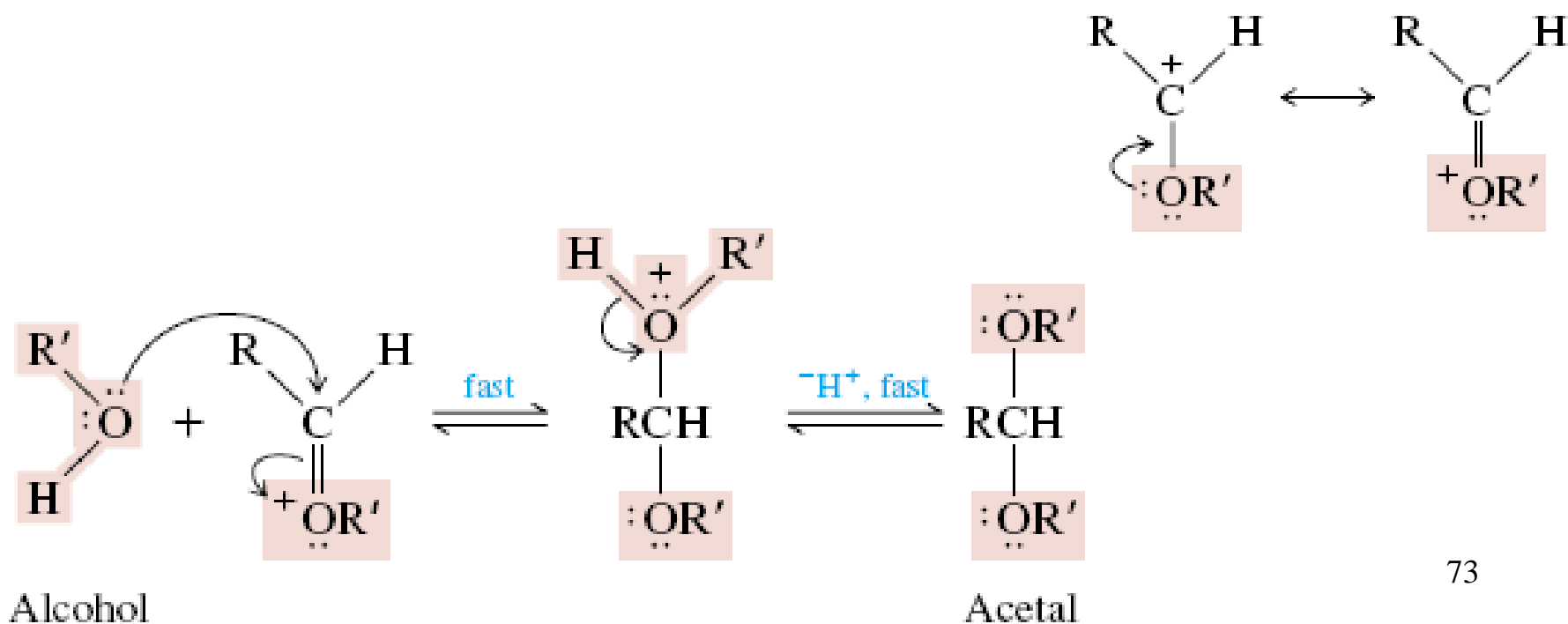
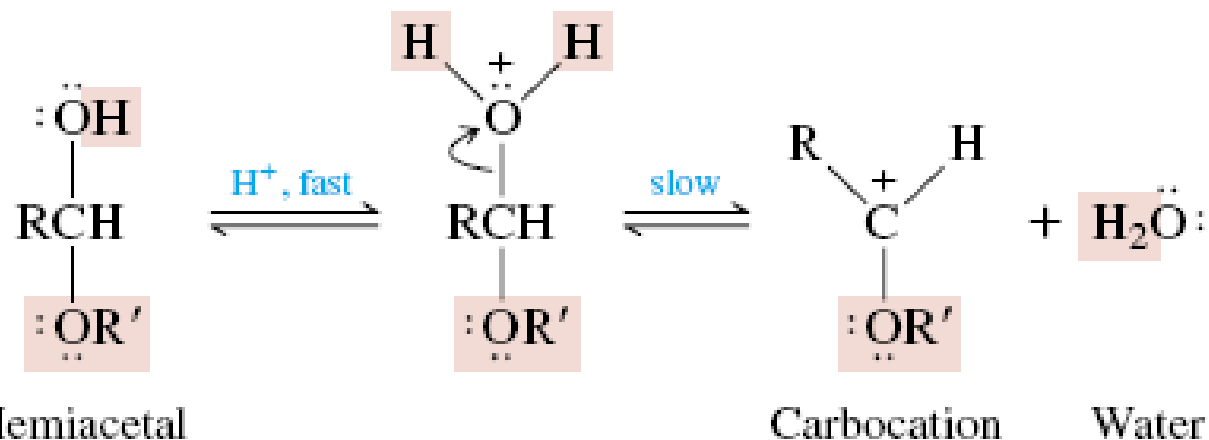


Aldehyde

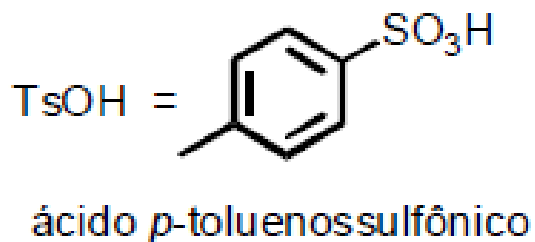
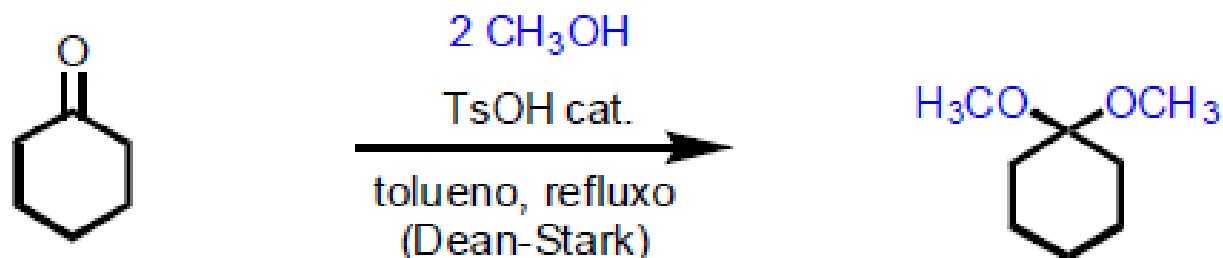
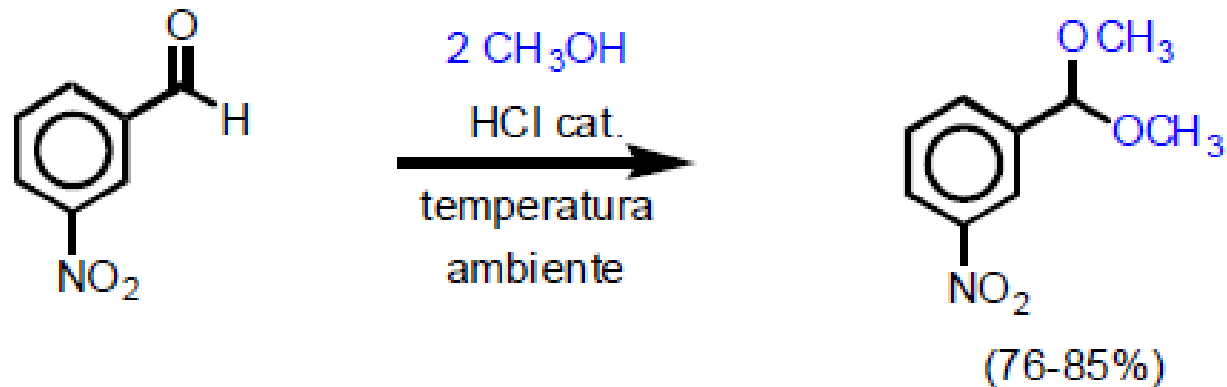
Hemiacetal



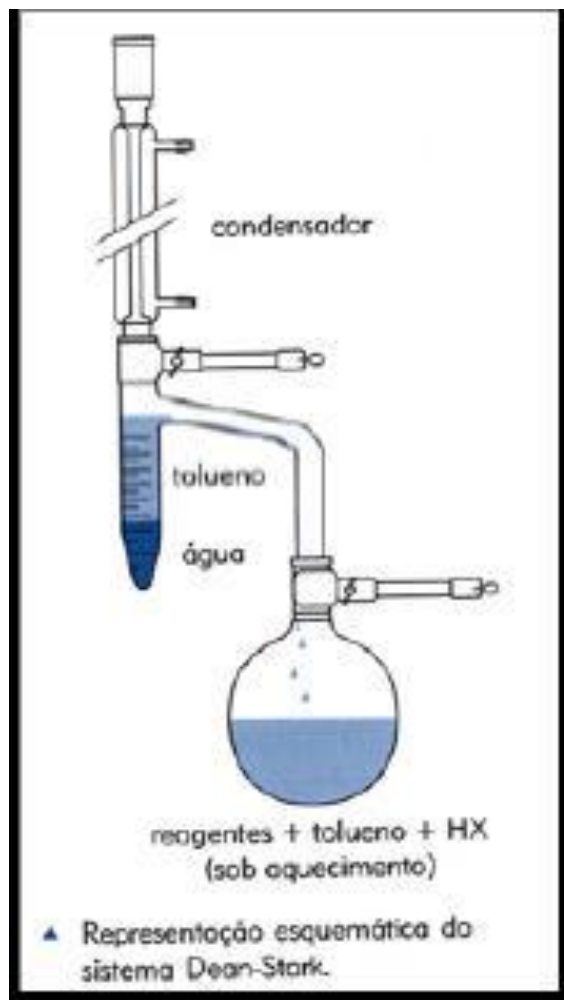
# Mecanismo de formação de Acetais em Meio Ácido



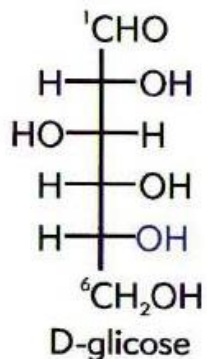
# Exemplos:



## Deslocando o equilíbrio da reação...



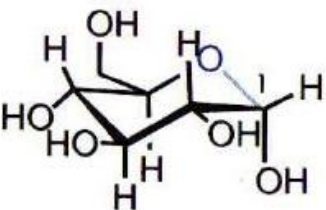
- A formação intramolecular de hemiacetais é comum na química de açúcares.



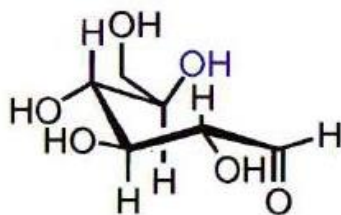
representação de Fischer; presença de centros estereogênicos nos carbonos 2, 3, 4 e 5

grupo carbonila com faces diastereotópicas

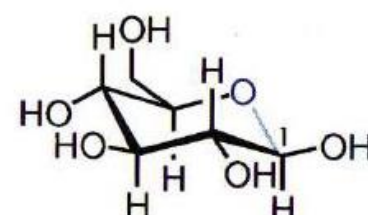
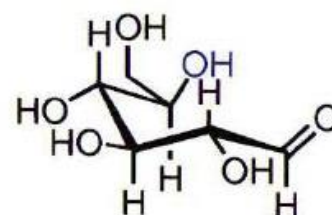
o equilíbrio é deslocado no sentido das formas cíclicas e estabelece-se mesmo na ausência de catálise



$\alpha$ -D-glicose  
 $[\alpha]_D = +112$   
 36%



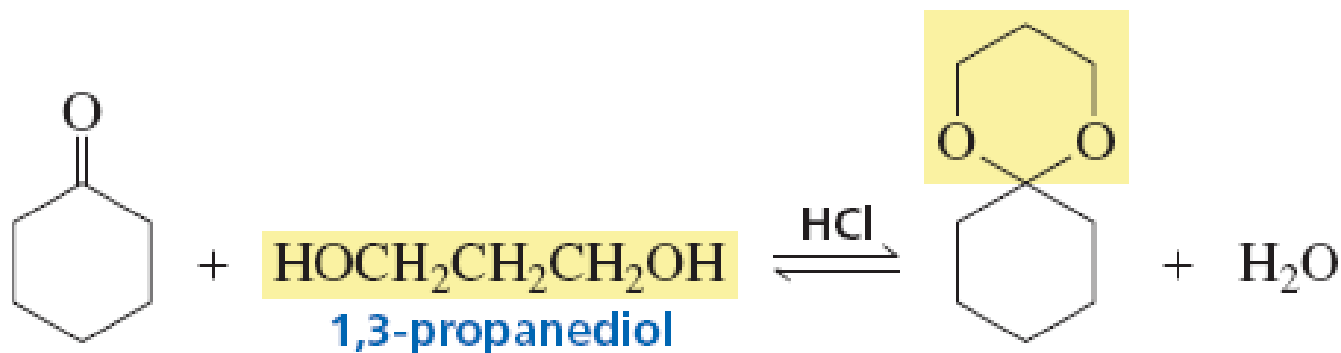
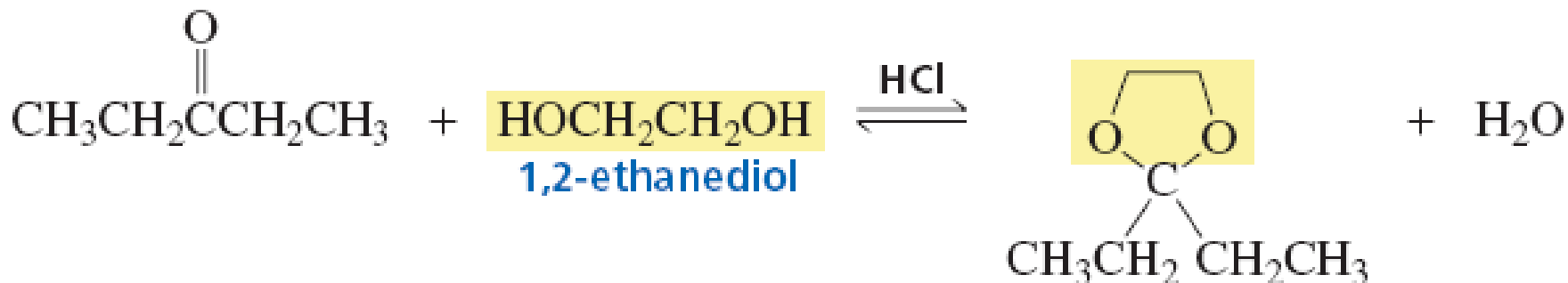
confôrmeros da D-glicose



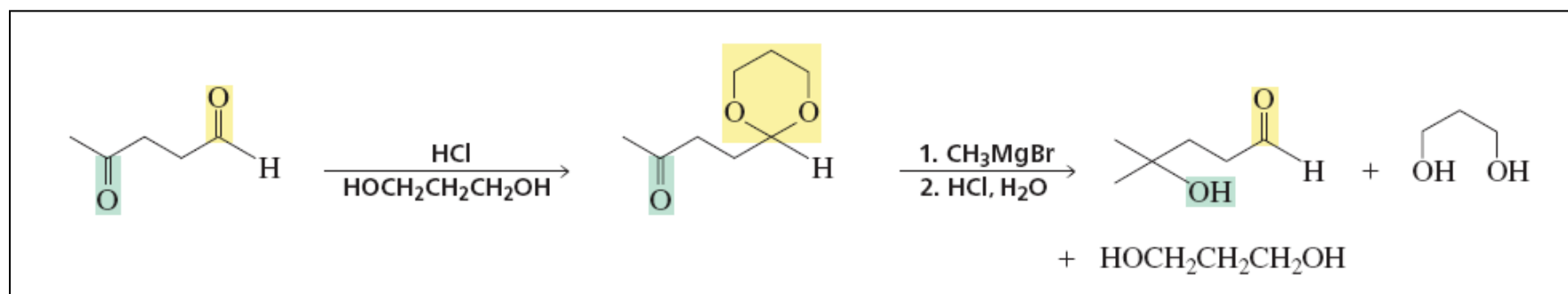
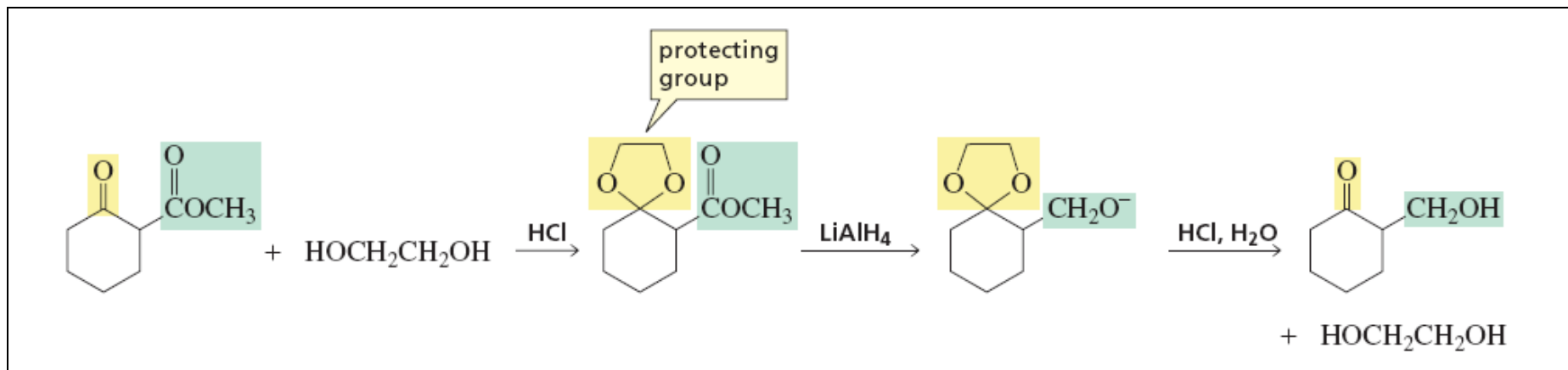
$\beta$ -D-glicose  
 $[\alpha]_D = +18,7$   
 64%

## Acetais como grupos protetores

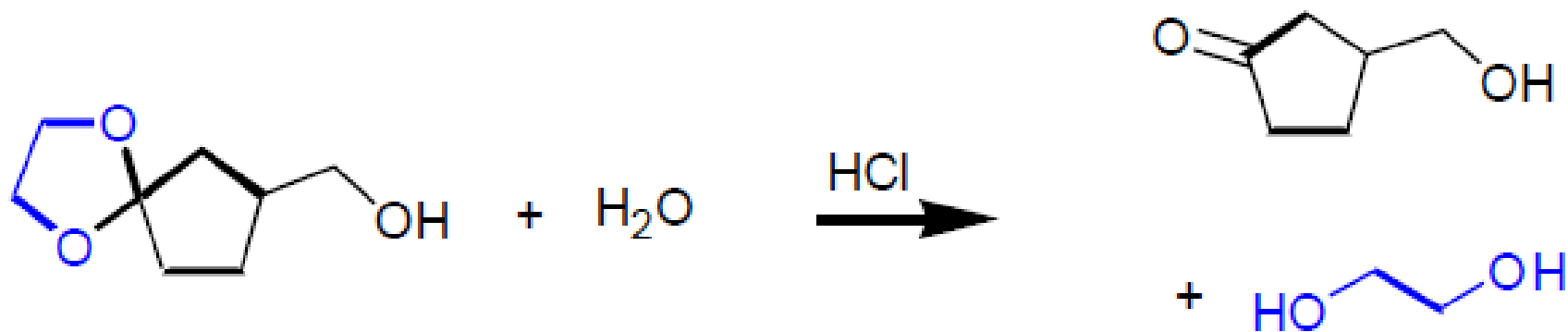
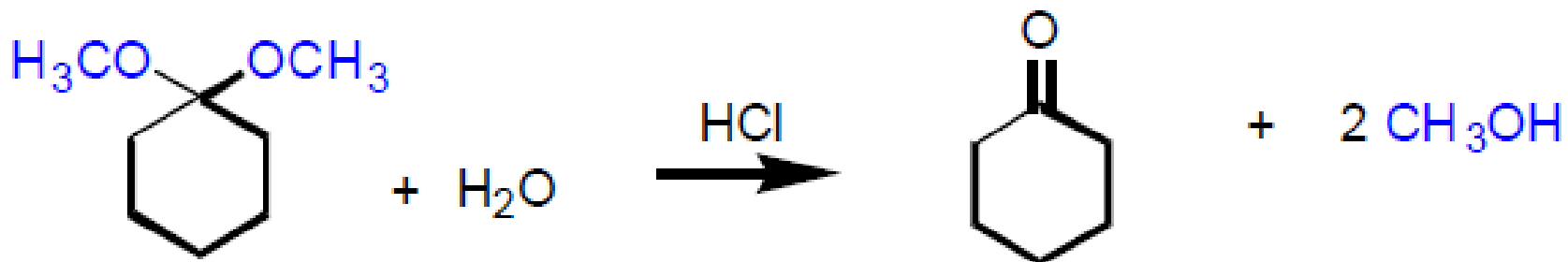
- Cetonas ou aldeídos reagem com 1,2-dióis para formar cetais com anéis de cinco membros;
- E reagem com 1,3-dióis para formar cetais com anéis de seis membros.



# Exemplos:

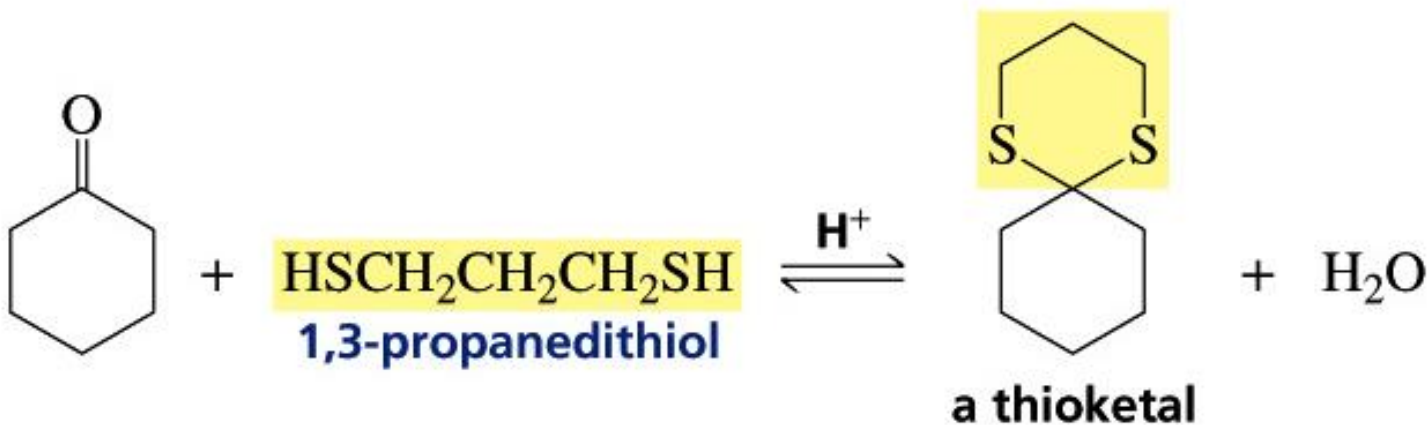
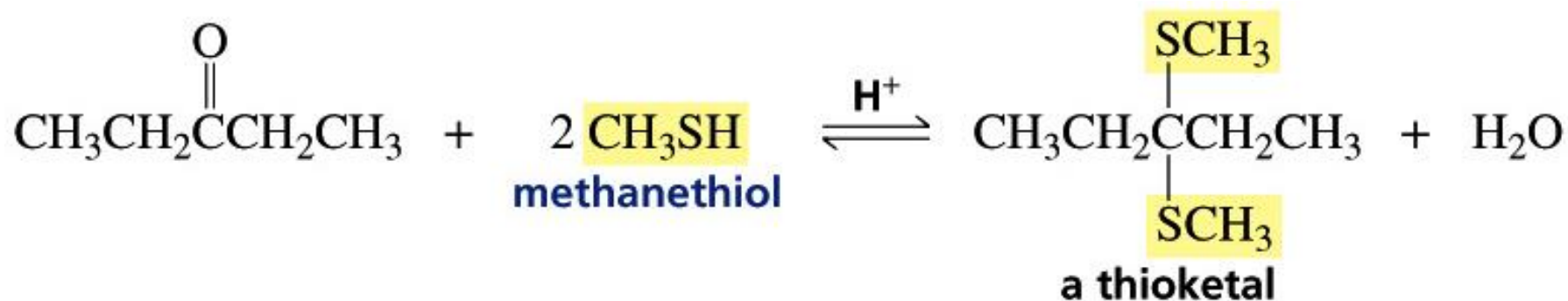


- A reação é reversível – Hidrólise do acetal



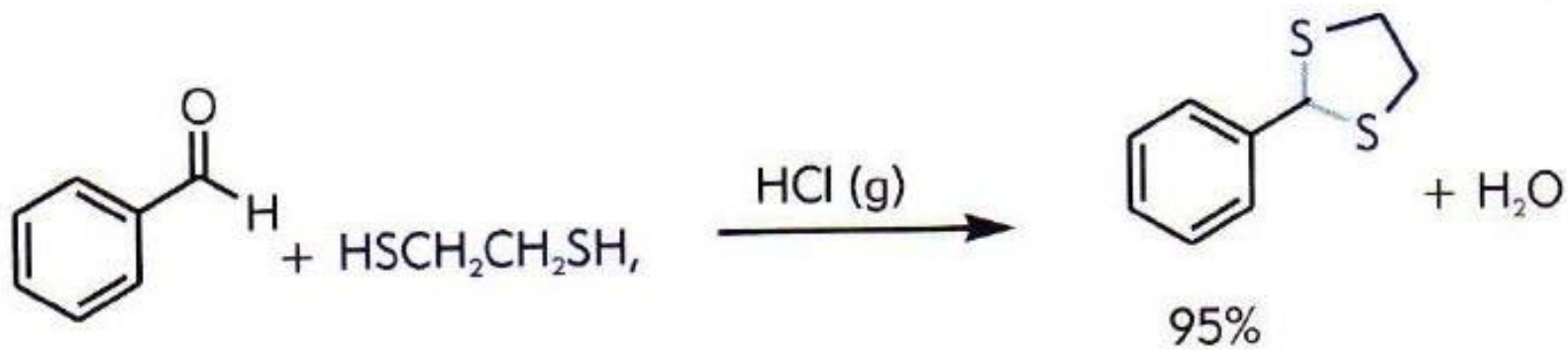
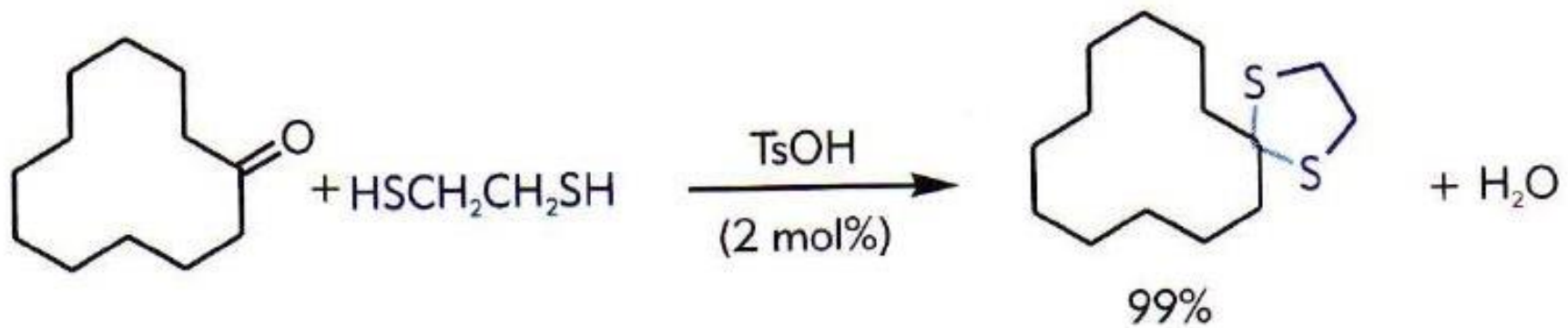
## 5.2.3 – Adição de nucleófilos de enxofre

- Aldeídos e cetonas reagem com tióis formando tiocetais.
- O mecanismo de adição de um tiol é o mesmo que ocorre durante a adição um álcool.

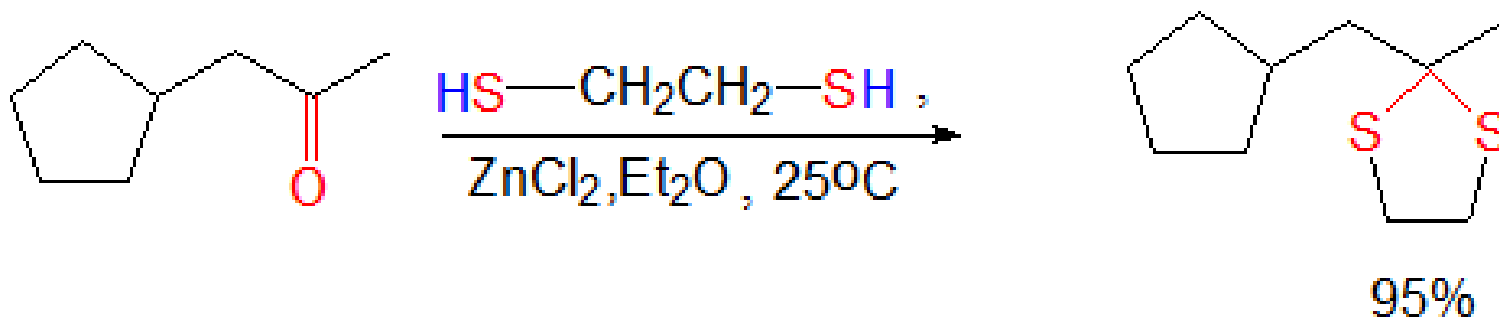
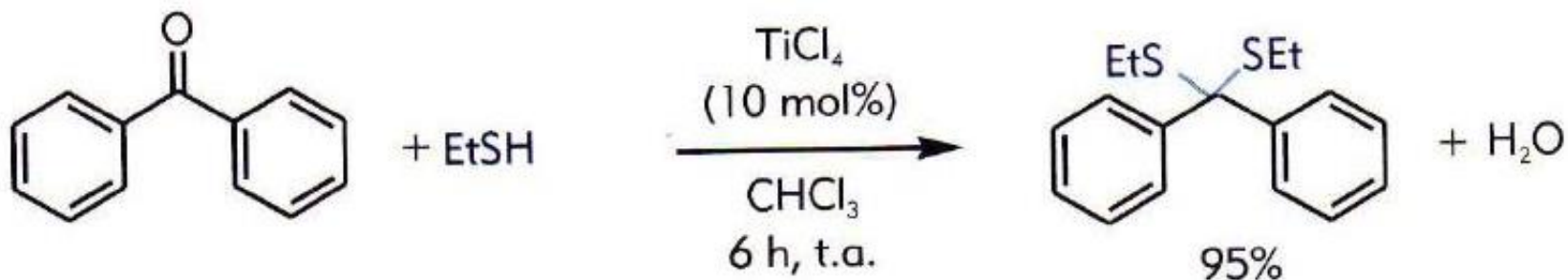
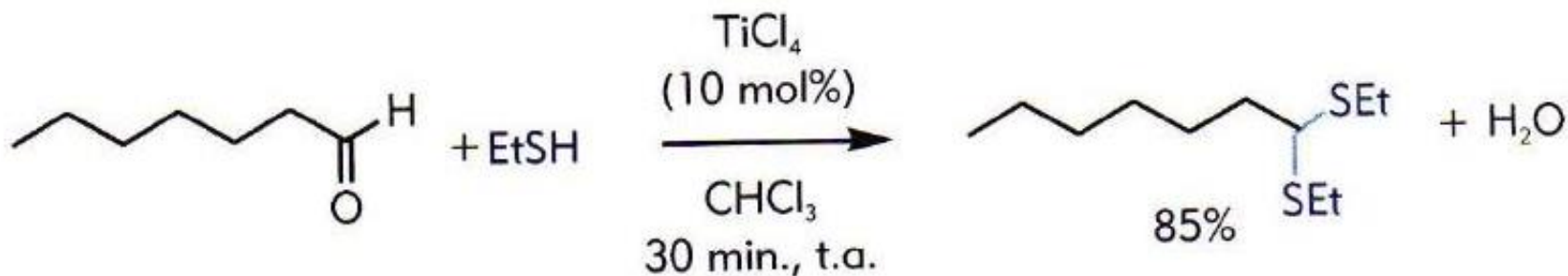




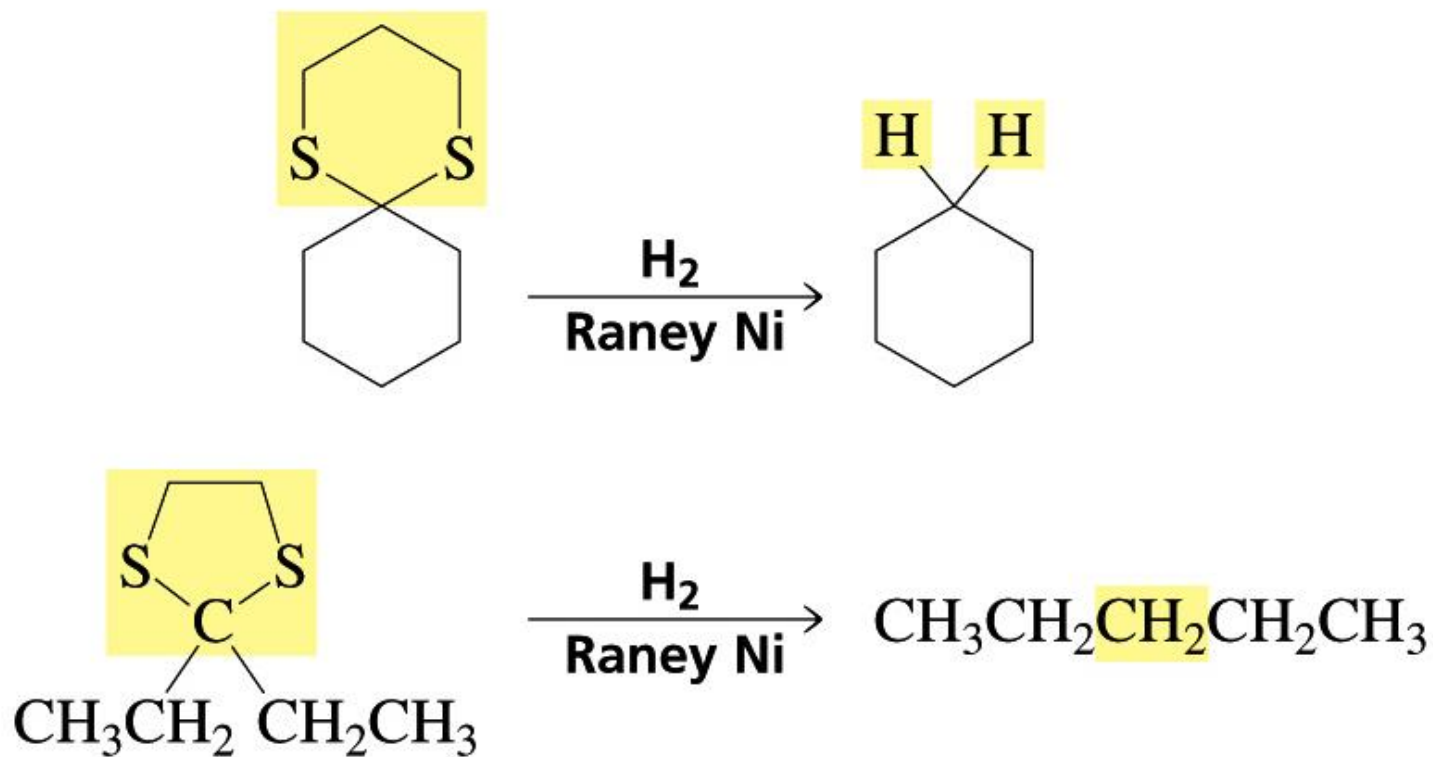
ácidos próticos



- Ácidos de Lewis como  $\text{BF}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{ZnCl}_2$  podem ser utilizados para ativar a carbonila.

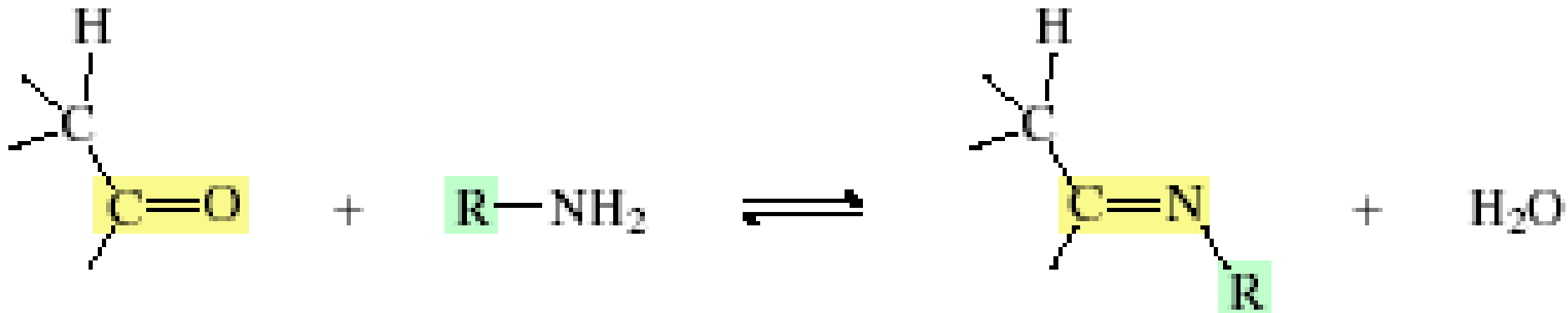


- Dessulfurização - troca ligações C-S por ligações C-H.



## 5.2.4 – Adição de aminas primárias

- Aldeídos e cetonas reagem com aminas primárias formando **iminas**.

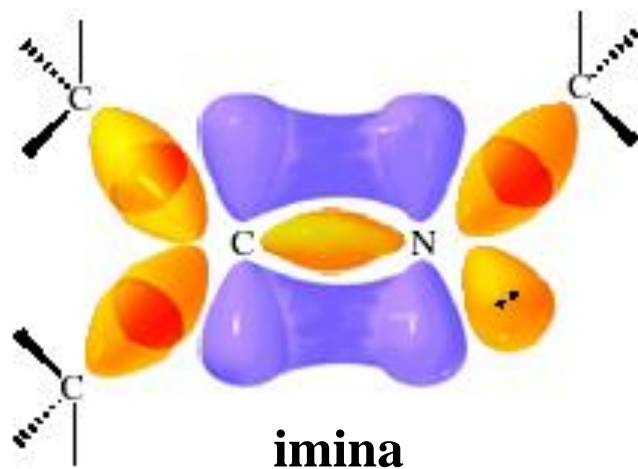


Aldeído  
ou  
cetona

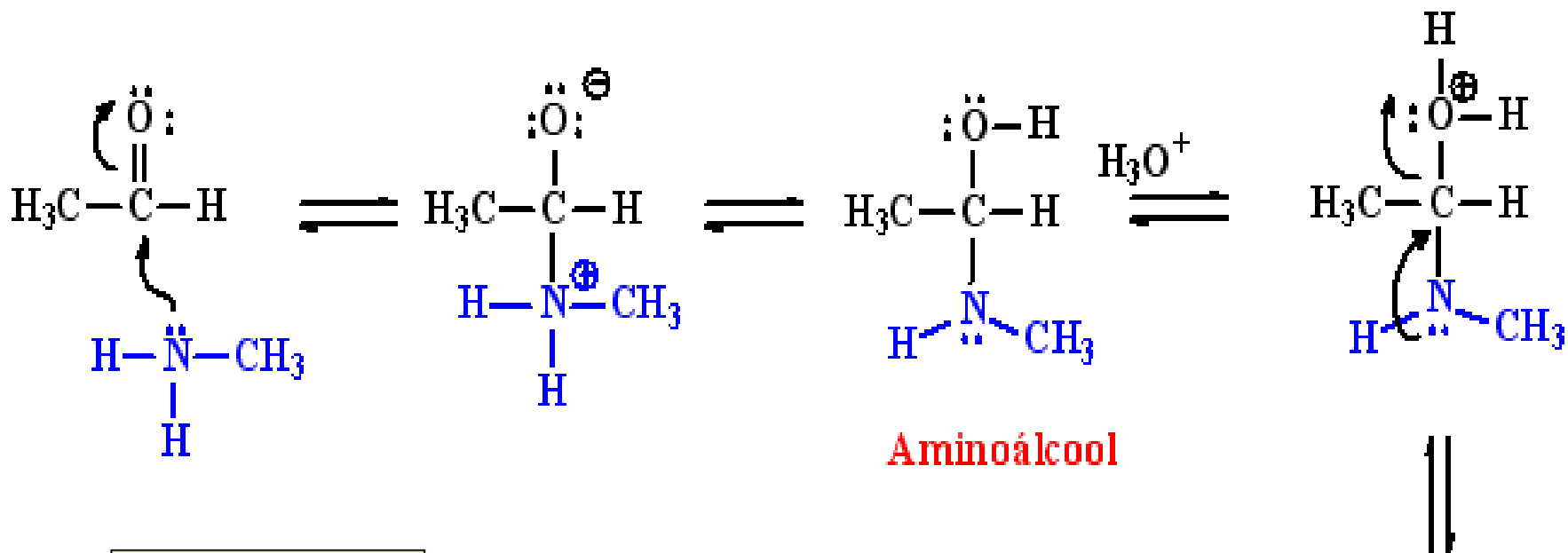
amina primária

imina

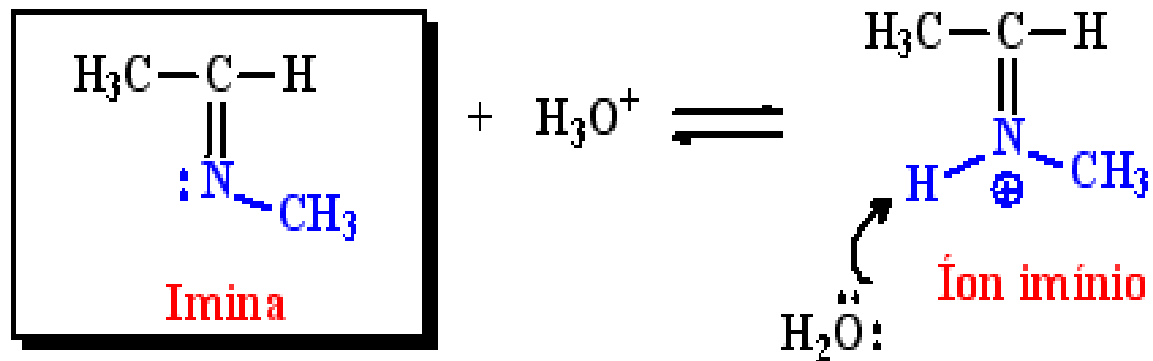
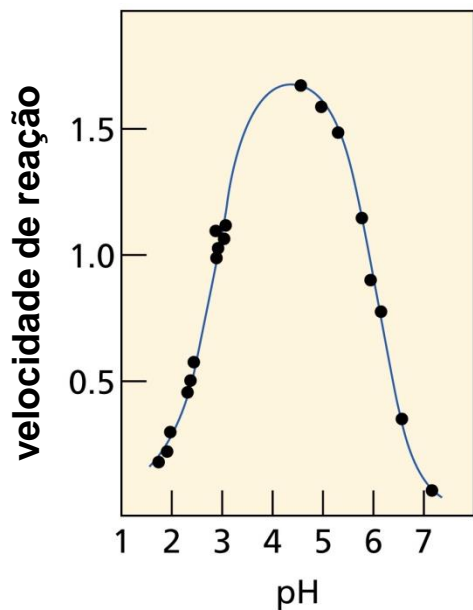
**Base de Schiff**



- O pH da reação deve ser controlado. (pH ideal entre 4 e 5)



Aminoálcool



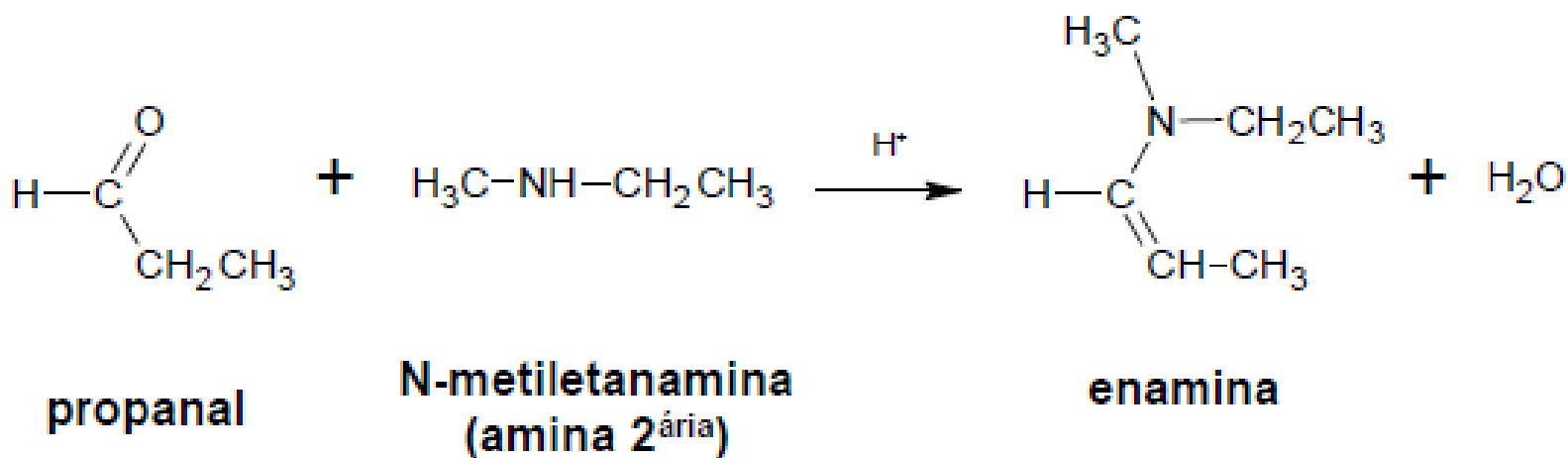
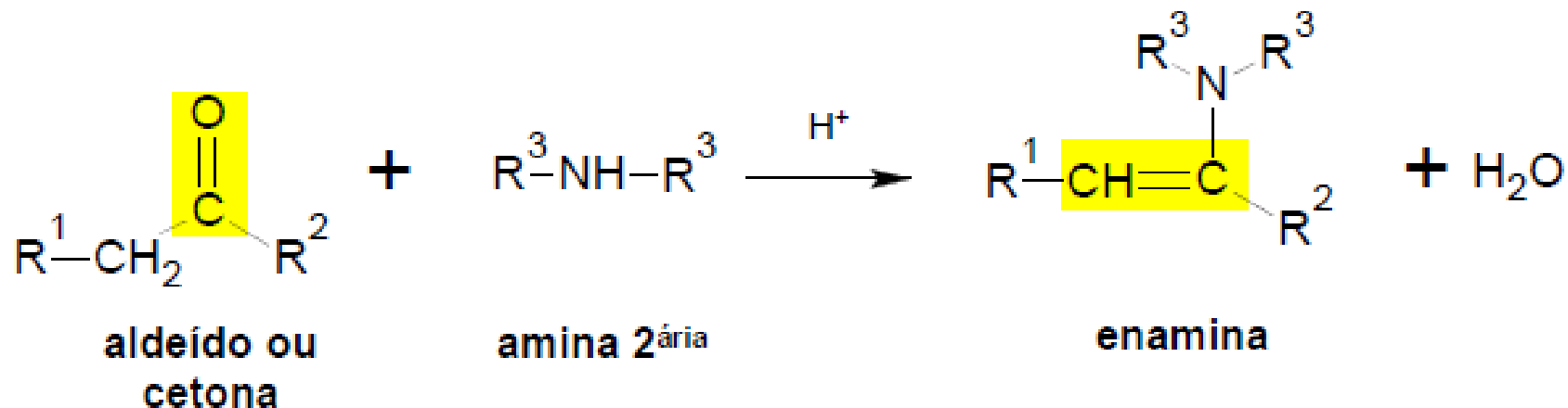
Imina

Íon imínio

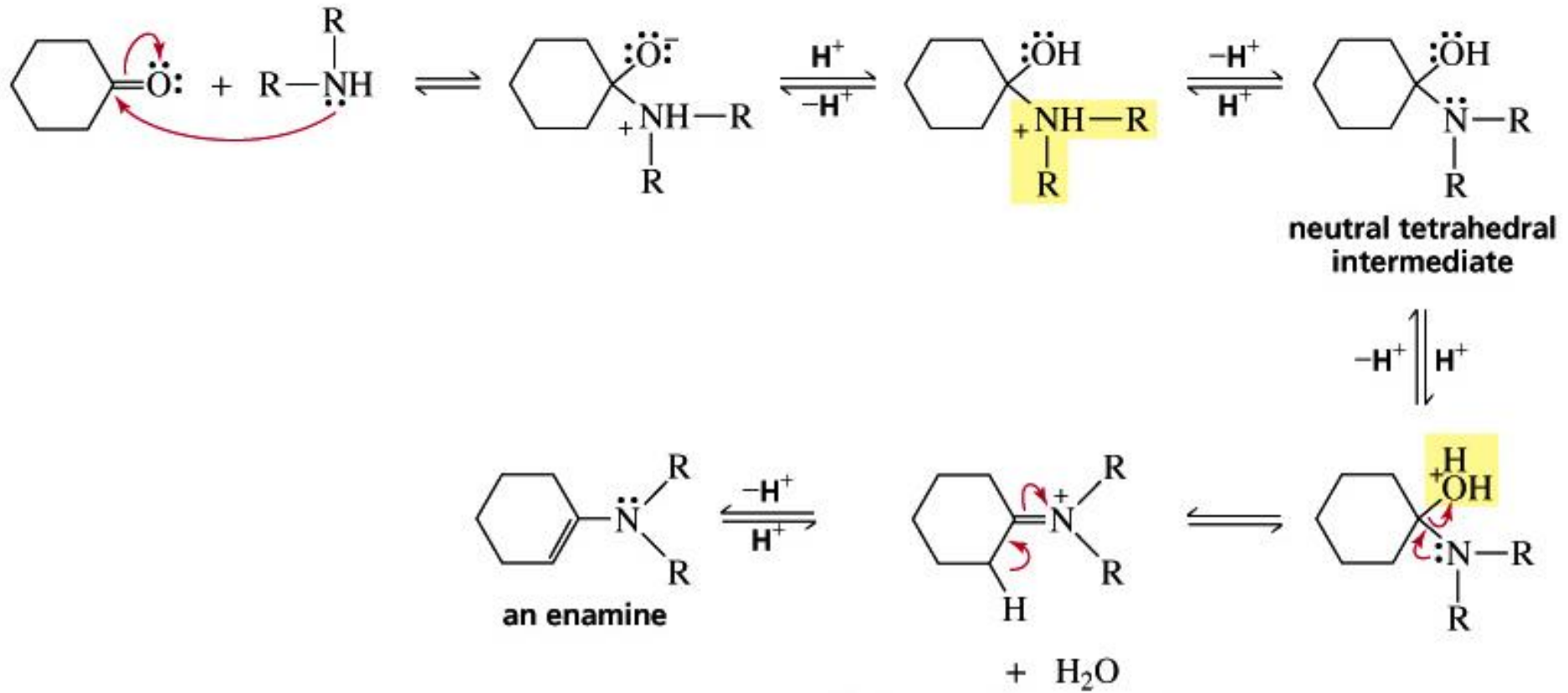
- Catálise ácida, mas o pH deve ser bem controlado;
- O meio deve ser ácido o suficiente para que o intermediário tetraédrico seja protonado;
- O meio não pode ser tão ácido a ponto de protonar a amina;
- A quantidade de ácido não é suficiente para protonar o oxigênio carbonílico;
- Em soluções aquosas ácidas a reação é revertida;
- O equilíbrio pode ser deslocado para a formação da imina, pela retirada de água ou precipitação da imina.

## 5.2.5 – Adição de aminas secundárias

- Aldeídos e cetonas reagem com aminas secundárias formando enaminas.



# Mecanismo

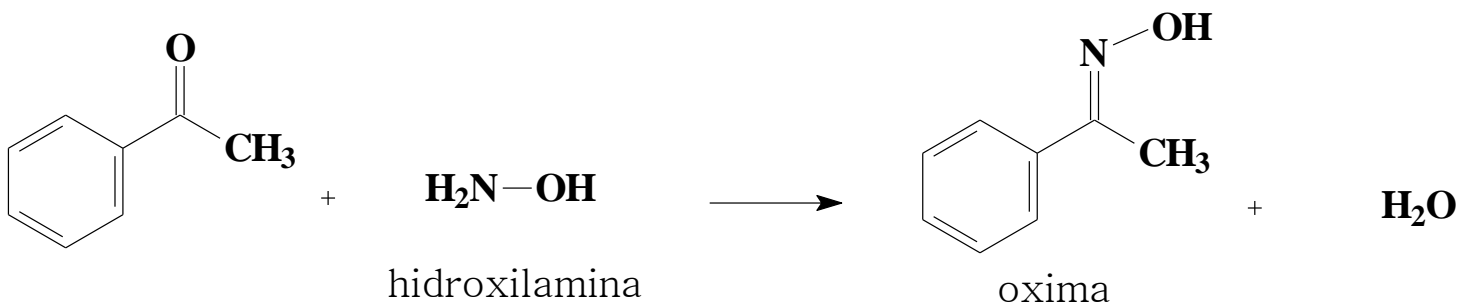
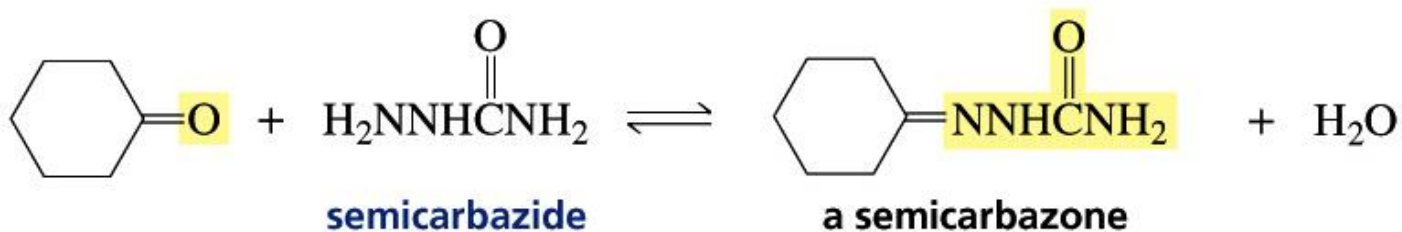
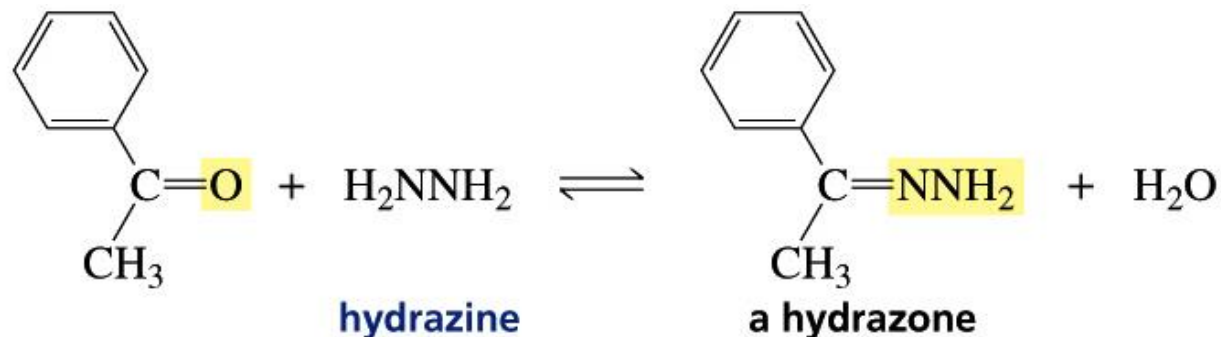




- Também requer catálise ácida;
- Difere do mecanismo de formação de imina apenas no último passo;
- Solução aquosa ácida reverte a reação.

## 5.2.6 – Adição de derivados de aminas

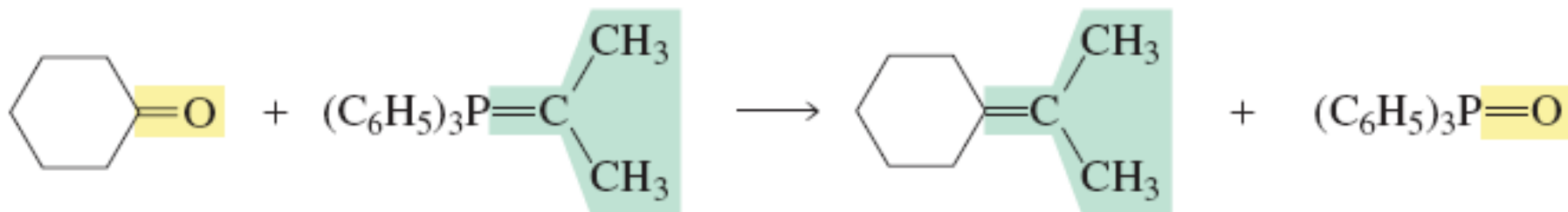
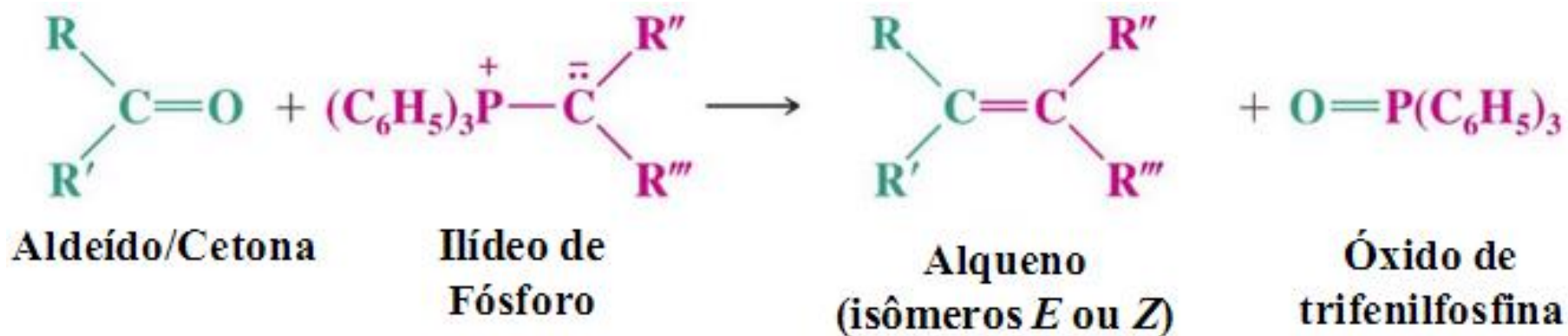
- Aldeídos e cetonas reagem com derivados de aminas formando derivados de iminas.



Fazer o mecanismo para cada exemplo acima

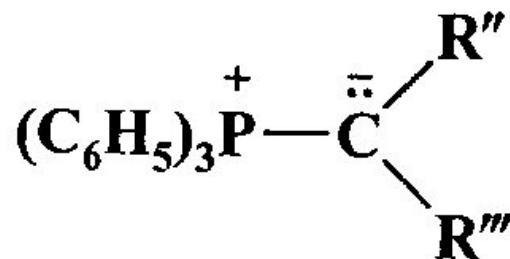
## 5.2.7 – Reação de Wittig

- Síntese seletiva de alcenos (reação regioespecífica).
- A ligação dupla do alqueno ocupa sempre o mesmo lugar do grupo carbonila no precursor, e não se obtêm misturas de produtos (exceto os isômeros *E*, *Z*).



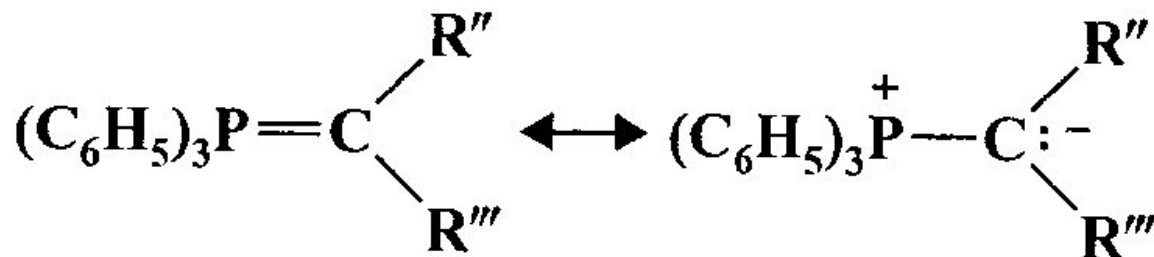
## Ílideo

- Molécula neutra que possui carbânion adjacente a um heteroátomo positivo.



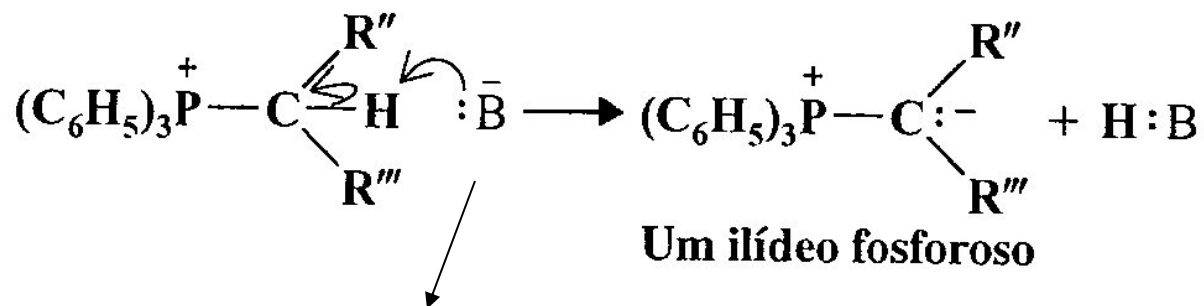
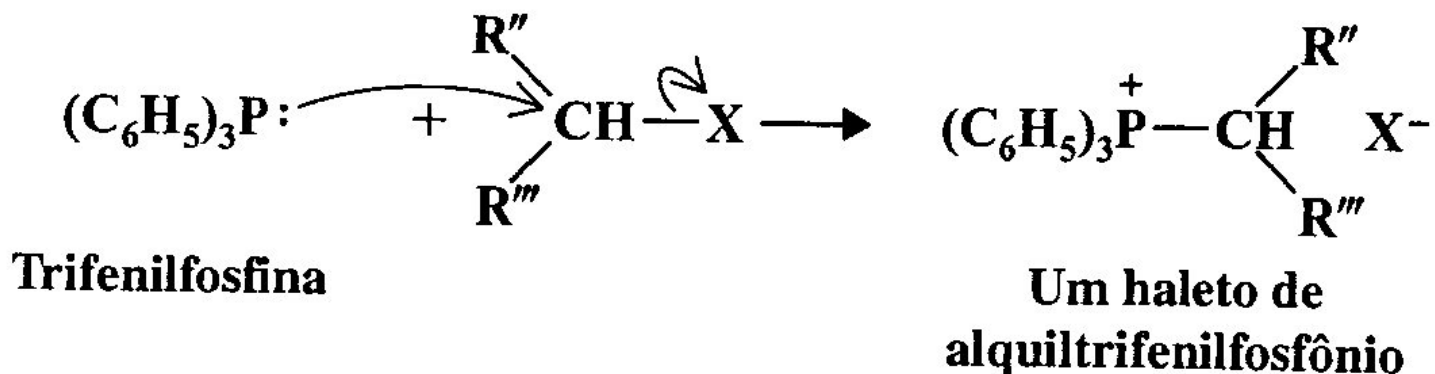
**Ílideo de fósforo  
(ou fosforano)**

Duas estruturas de ressonância, embora a primeira não seja importante.



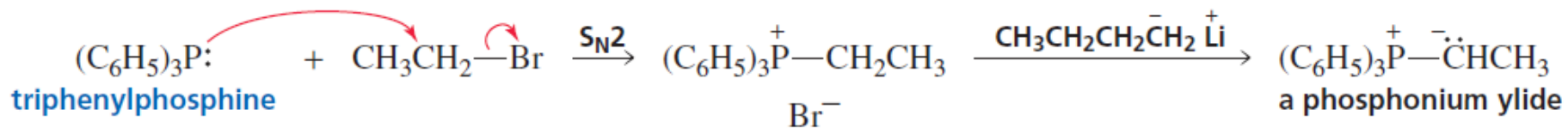
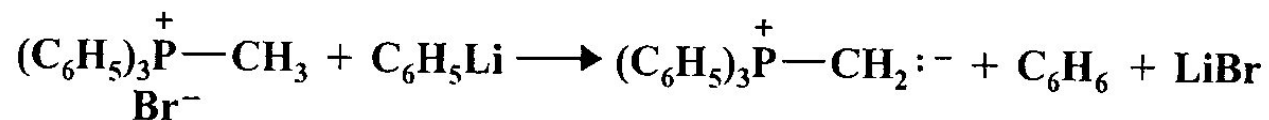
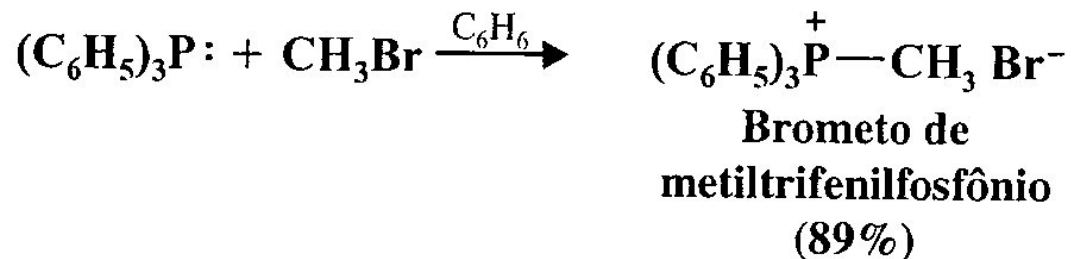
## Síntese do ílideo de fósforo – dois passos

$S_N2$  – entre a trifenilfosfina e um haleto de alquila



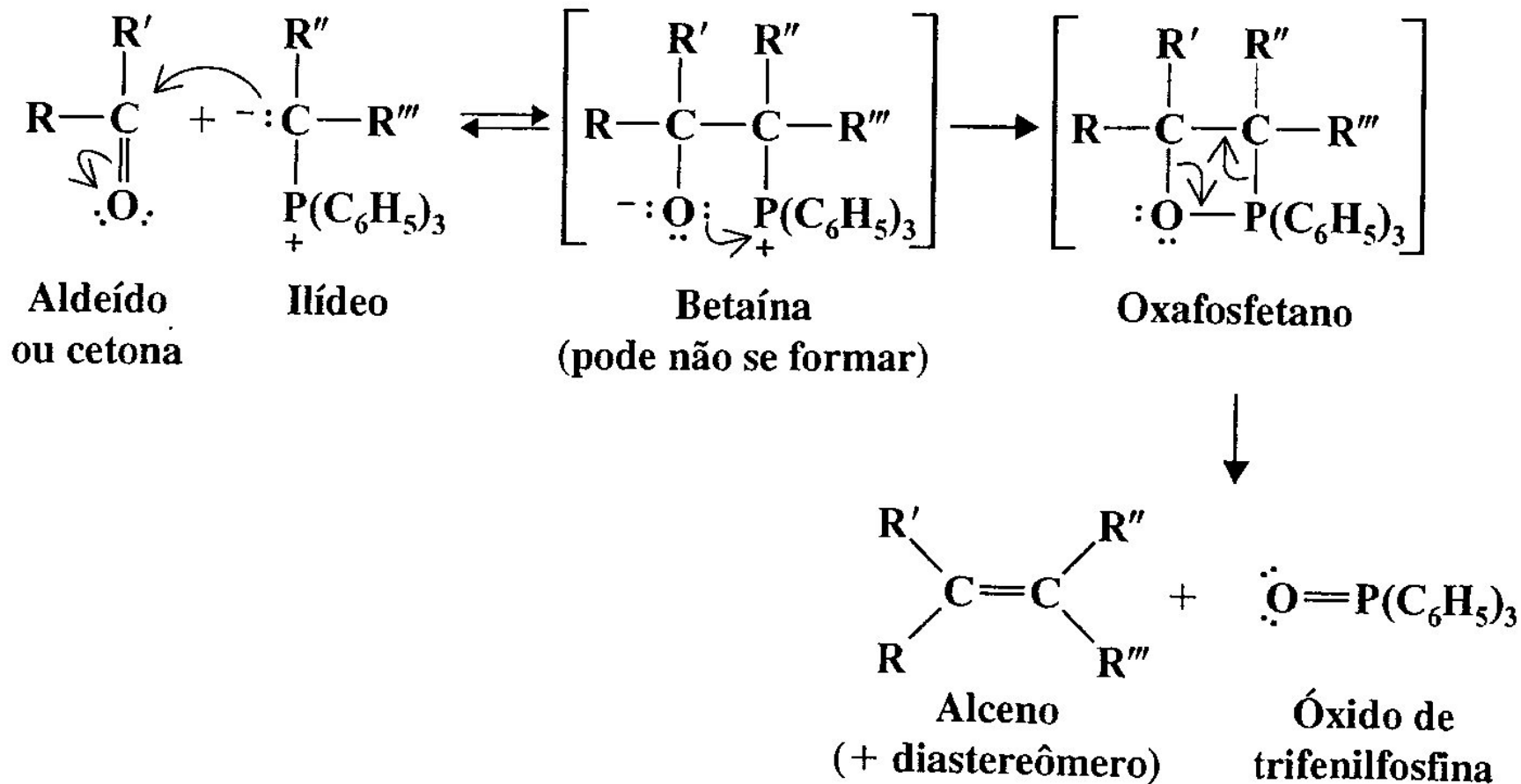
Base forte capta o próton

Exemplos:

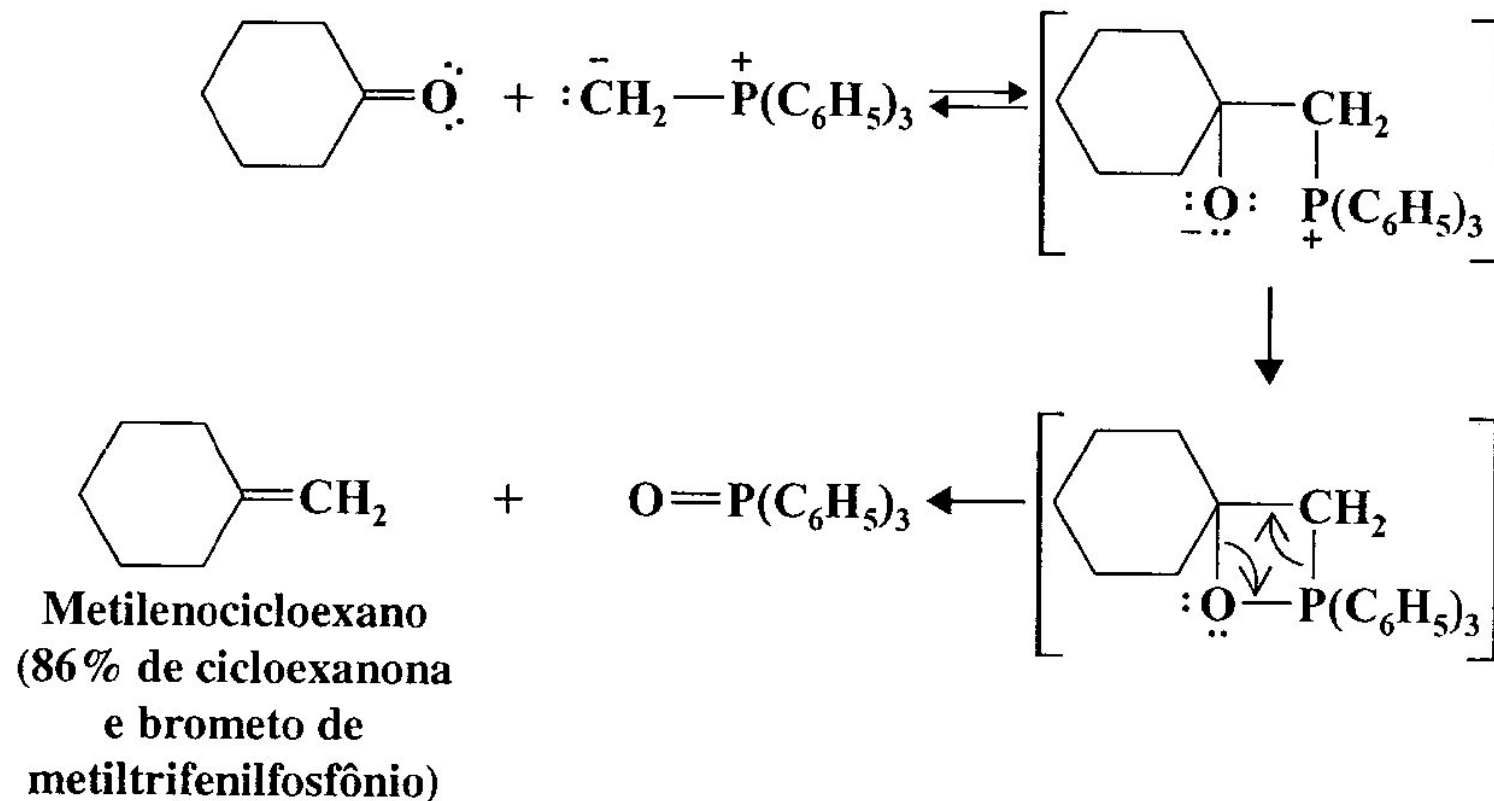


## Mecanismo para a reação de Wittig

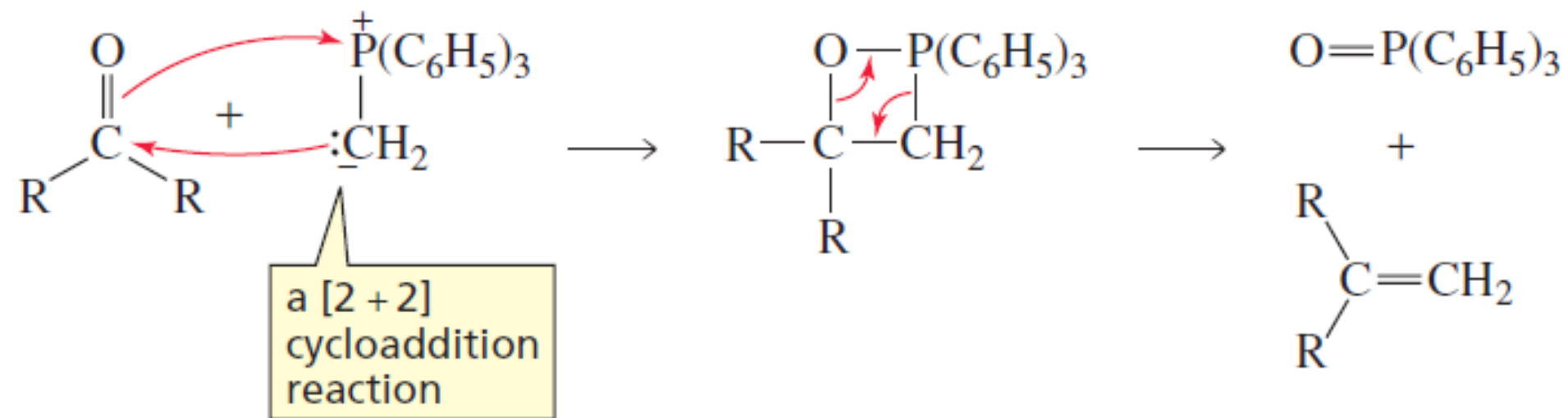
Há controvérsias quanto à formação da betaína



Exemplos:



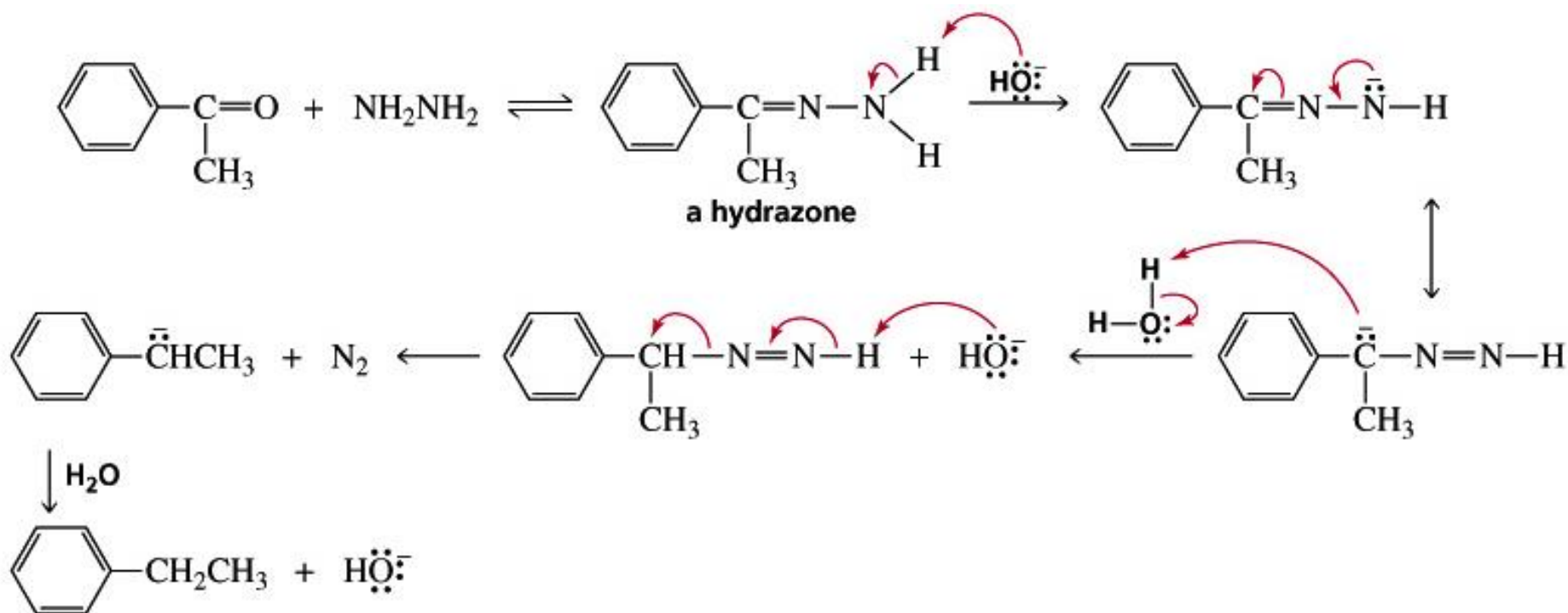




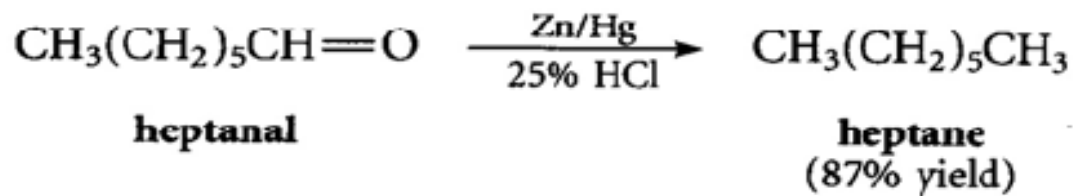
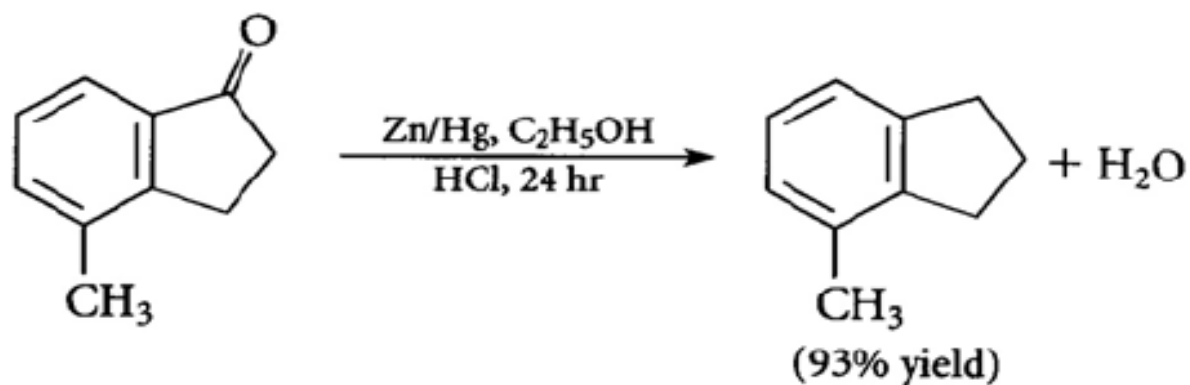
## 5.2.8 – Desoxigenação do grupo carbonila

### 5.2.8.1- Redução de Wolf-Kishner

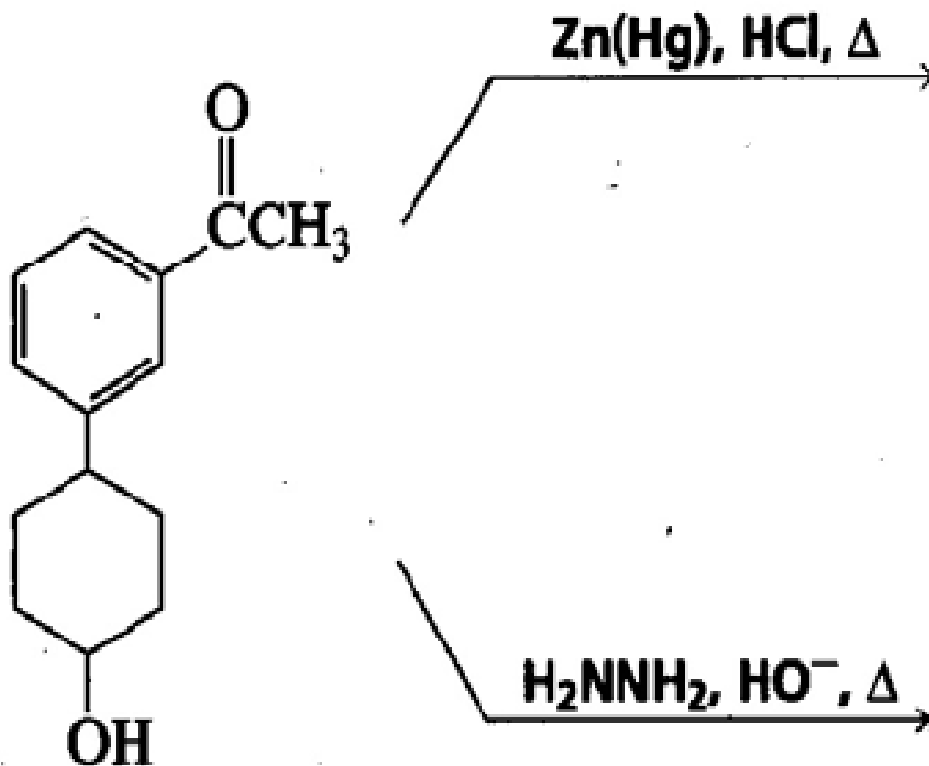
- Aquecimento com solução básica de hidrazina.
- Desoxigenação – necessidade de calor e íons hidróxido.



## 5.2.8.2 - Redução de Clemmensen



Qual o produto principal de cada uma das reações abaixo?



## 6 – Bibliografia

- SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**, vol. 2, 7ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 474p.
- BRUICE, P. **Química Orgânica**, vol. 2, 4ed. São Paulo: Pearson, 2006. 641p.