

Aldeídos & Cetonas

Prof. Hugo Braibante

UFSM

Referências

Aldeídos e Cetonas

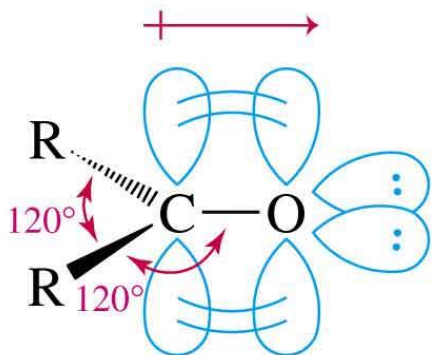
- Paulo Costa, Ronaldo Pilli, Sergio Pinheiro, Mário Vasconcellos, *Substâncias Carboniladas e derivados*, Bookman, 2003.
- L. G. Wade, Jr., *Organic Chemistry*, 5th Ed., Prentice Hall, 2007.
- Clayden, Greeves, Warren e Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford, NY, 2001

Compostos Carbonílicos

Grupo Funcional	Fórmula	Grupo Funcional	Fórmula
Cetona	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	Aldeídos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$
Acido Carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Cloretos Ácidos	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$
Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$	Amidas	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$

Estrutura da Carbonila

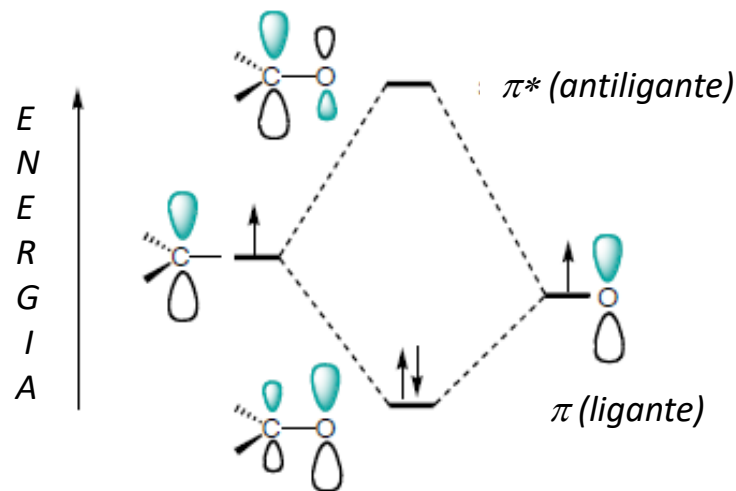
- *Carbono tem hibridização sp^2*
- *A ligação $C=O$ é mais curta, mais forte e mais polar que a $C=C$ em alcenos.*



	Comprimento ligação	Energia da ligação
Cetona C=O	1,23 A	178 Kcal/mol 745 Kj/mol
Alceno C=C	1,34 A	146 Kcal/mol 611 Kj/mol

Estrutura da Carbonila

- **Orbital Molecular**
- *A ligação C=O é mais curta, mais forte e mais polar que a ligação C=C em alcenos.*
- Considerar a ligação π – da função C = O: no estado fundamental $\pi_{C=O}$ é polarizado na direção de oxigênio (coeficiente maior no O).
Nota (o OM π^* é polarizada coeficiente maior no C).



Estrutura da Carbonila

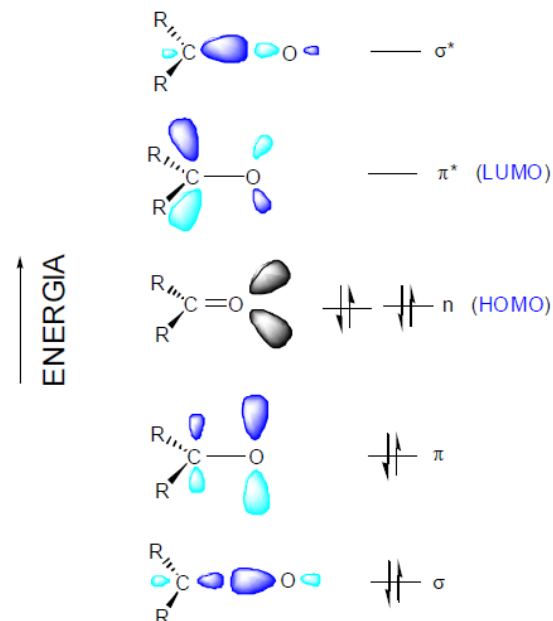
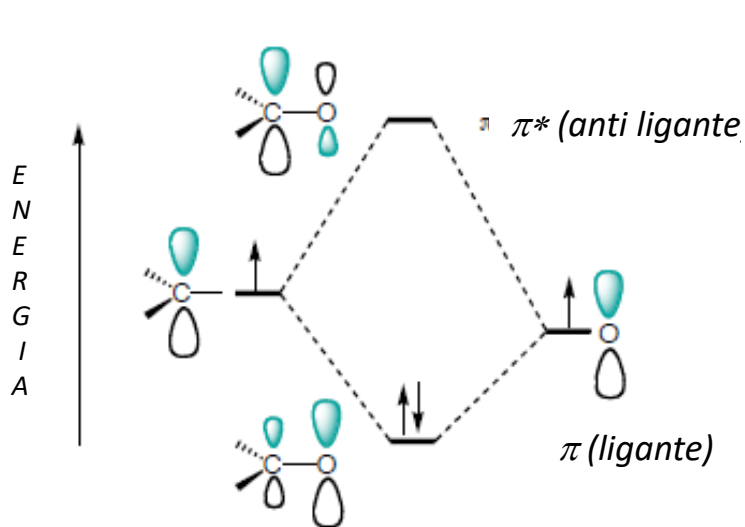
Orbital Molecular

A ligação C=O é mais curta, mais forte e mais polar que a ligação C=C em alcenos.

Considerar a ligação π – da função C = O: no estado fundamental

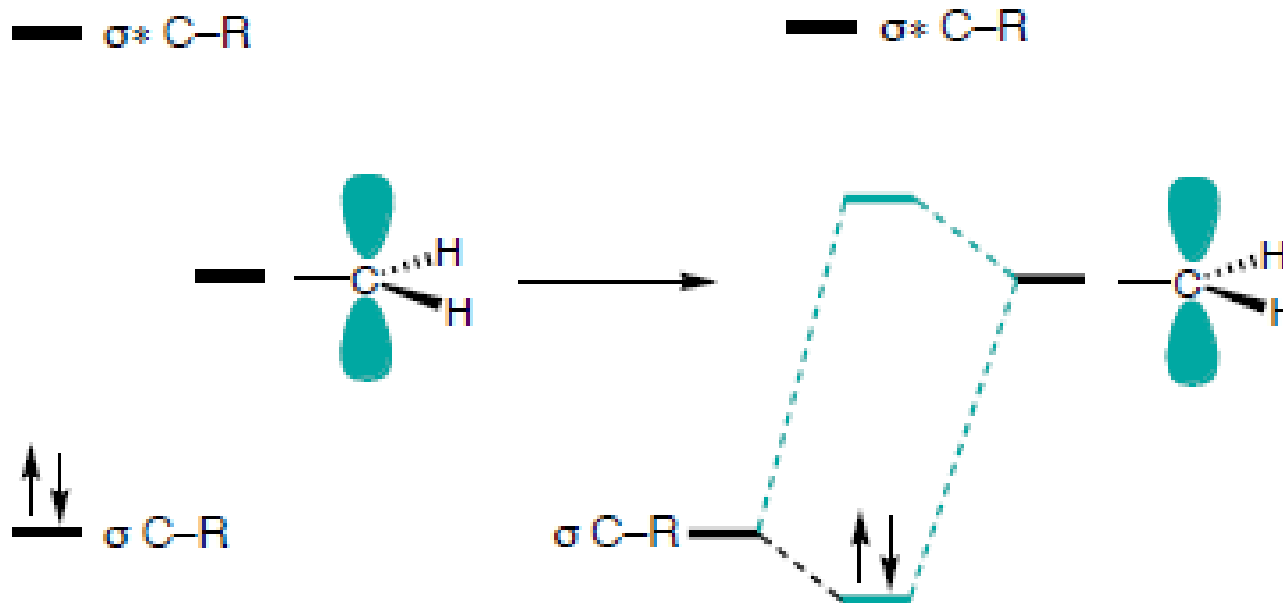
$\pi_{C=O}$ é polarizado na direção de oxigênio (coeficiente maior no O).

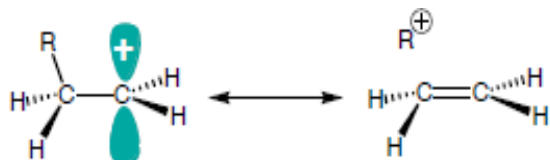
Nota (o OM π^* é polarizada coeficiente maior no C).



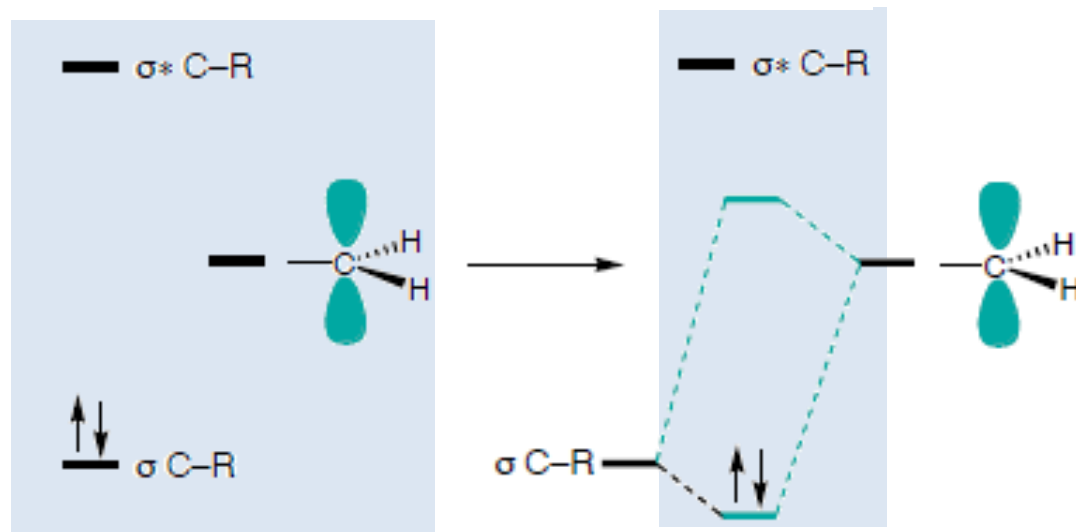
Estrutura da Carbonila

- *Orbital Molecular*
- Hiperconjugação: CH com C⁺



Hiperconjugação (C^+)

Orbital Molecular



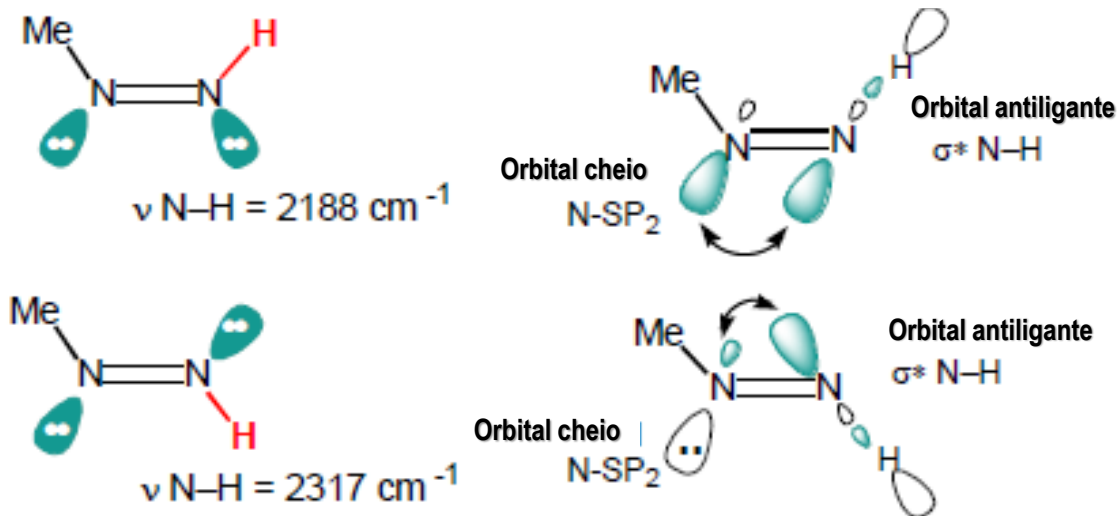
☐ Combinação Linear da ligação σ_{C-R} e orbital p_{CSP^2}

“O novo orbital ligante tem menor energia. Quando você estabiliza os elétrons o sistema é estabilizado”

Estrutura da Carbonila

- *Orbital Molecular*
- **Hiperconjugação negativa**
- A menor frequência do isômero *cis* é resultado do enfraquecimento da ligação N – H devido o par elétrons “n” anti sobre o nitrogênio (vicinal) adjacente que está interagindo com o orbital antiligante N–H. Observe que a sobreposição dos orbitais no isômero *trans*, não é boa.

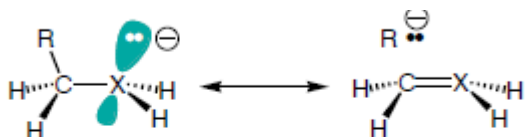
A frequência do estiramento N-H do *cis* metil diazeno é 200 cm^{-1} menor que a do isômero *trans*



Hiperconjugação (C⁻)

Hiperconjugação negativa

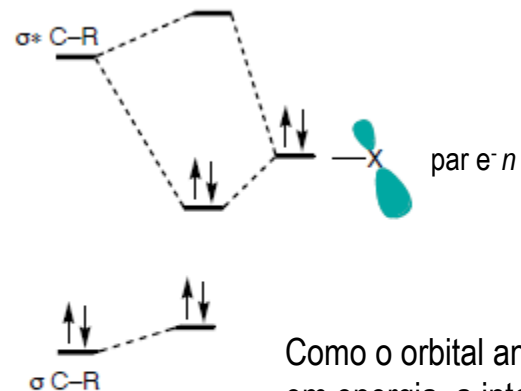
É possível a deslocalização de elétrons n em orbitais vicinais antiligante



A deslocalização é denominada como
“hiperconjugação negativa”

Os elétrons n preferem o orbital híbrido ao invés de orbitais p , este orbital pode adotar sobreposição *syn* ou *anti* a ligação C-R.

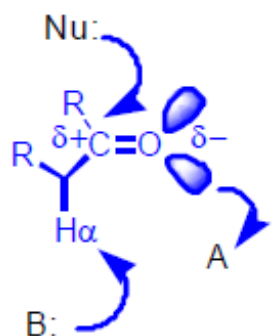
Orbital Molecular



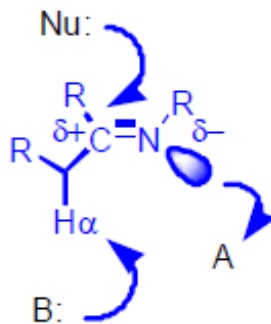
Como o orbital antiligante diminui em energia, a interação aumenta

A ligação σ C-R é um pouco desestabilizada

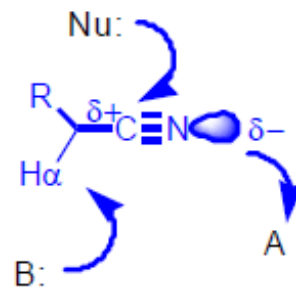
Reatividade dos Grupos C=O(N)



**aldeídos
e cetonas**



iminas



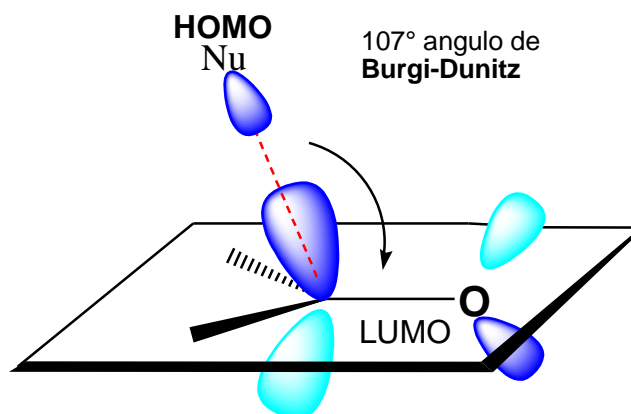
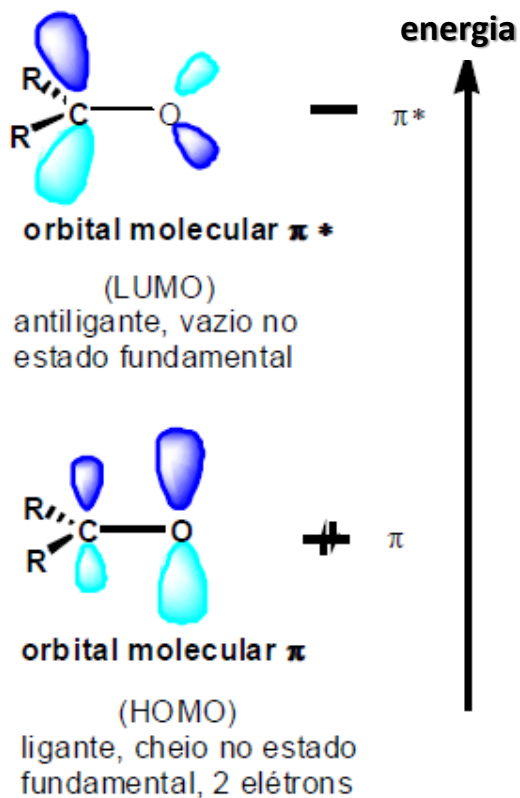
nitrilas

Nu = nucleófilo, A = H⁺ ou ácidos de Lewis, B = base

philos, em Grego = afinidade
nucleófilos, espécies com afinidade por núcleos,
ácidos, espécies com afinidade por elétrons

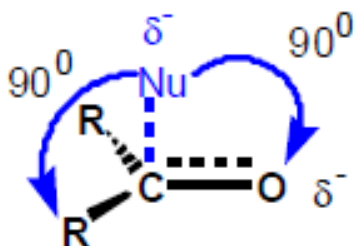
carbono = sítio eletrófilico
oxigênio e nitrogênio = sítios básicos
H α = sítio ácido

Reatividade dos Grupos C=O(N)



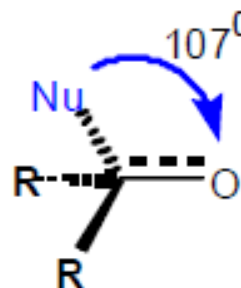
Reatividade dos Grupos C=O(N)

Trajatória clássica para o ataque nucleofílico



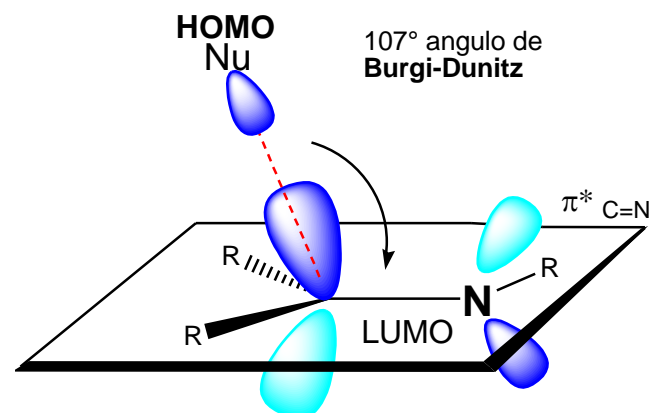
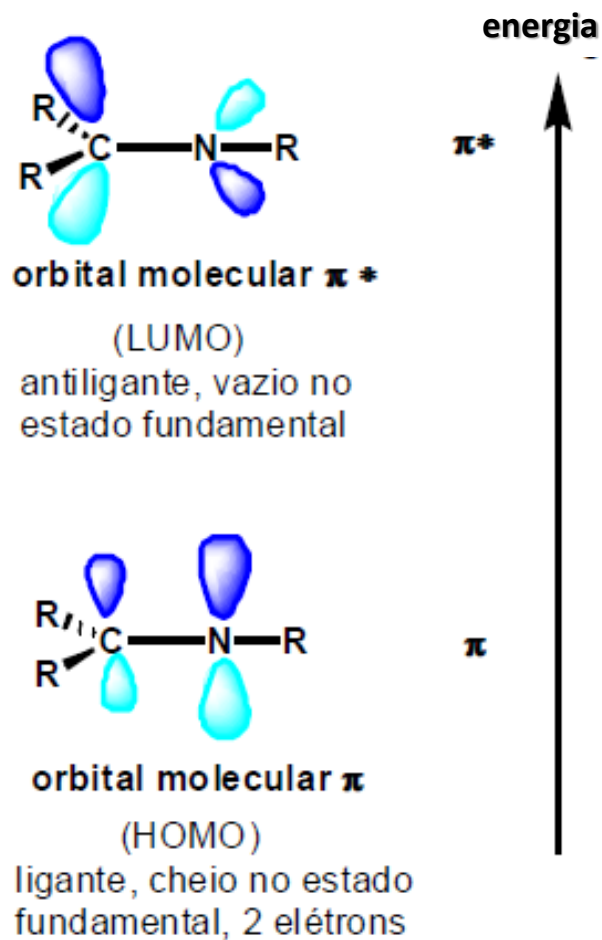
-Nu faz um ângulo de aproximadamente 90° com os dois substituintes R (apenas um ângulo é mostrado na figura) e com a carbonila.

Trajetória Burgi-Dunitz para o ataque nucleofílico

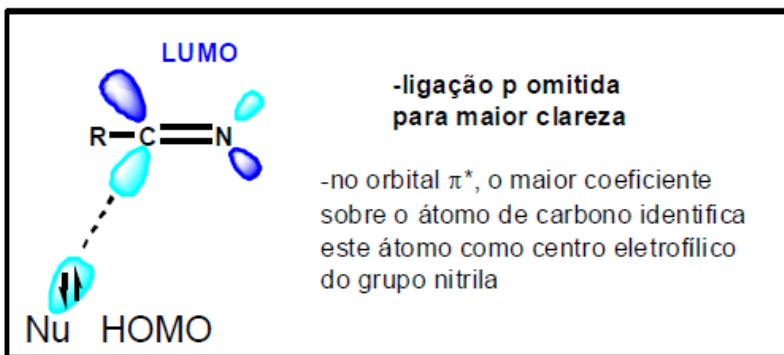
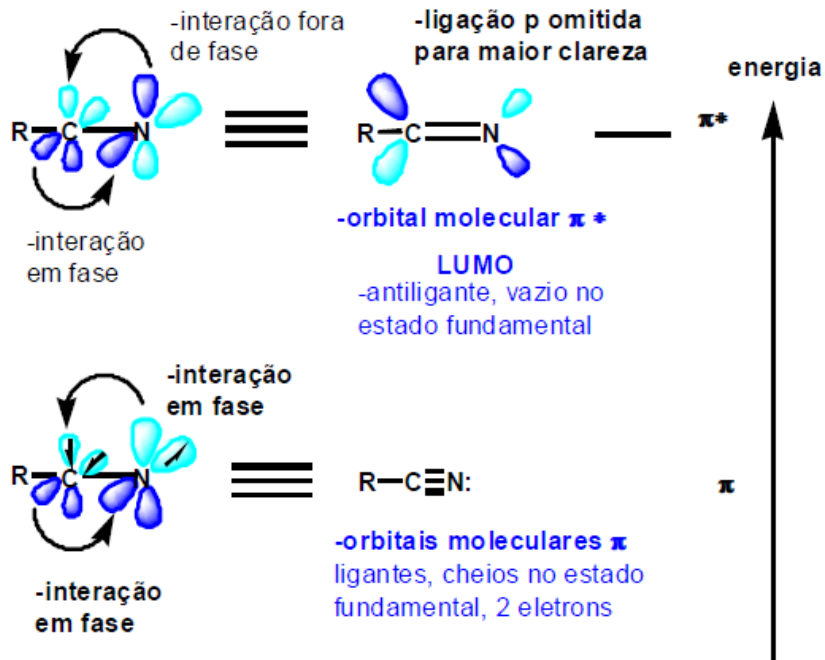


-Nu faz um ângulo de aproximadamente 107° com a carbonila

Reatividade dos Grupos C=(N)

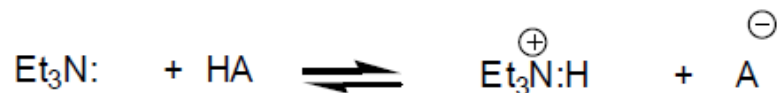


Reatividade dos Grupos $C\equiv(N)$

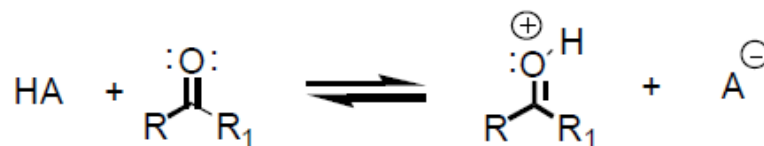


Basicidade dos Grupos C=O, C-NHR e C≡(N)

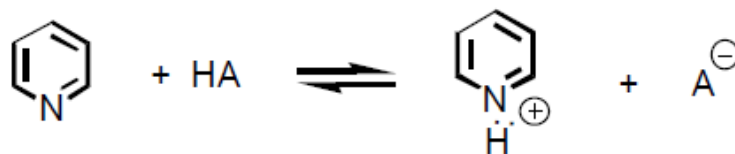
Esquema 2.1 Basicidade de Aldeídos, Cetonas, Aminas e Nitrilas Expressa Pela Medida do pKa do Ácido Conjugado



pKa = 11



pKa ~ -8 a -4



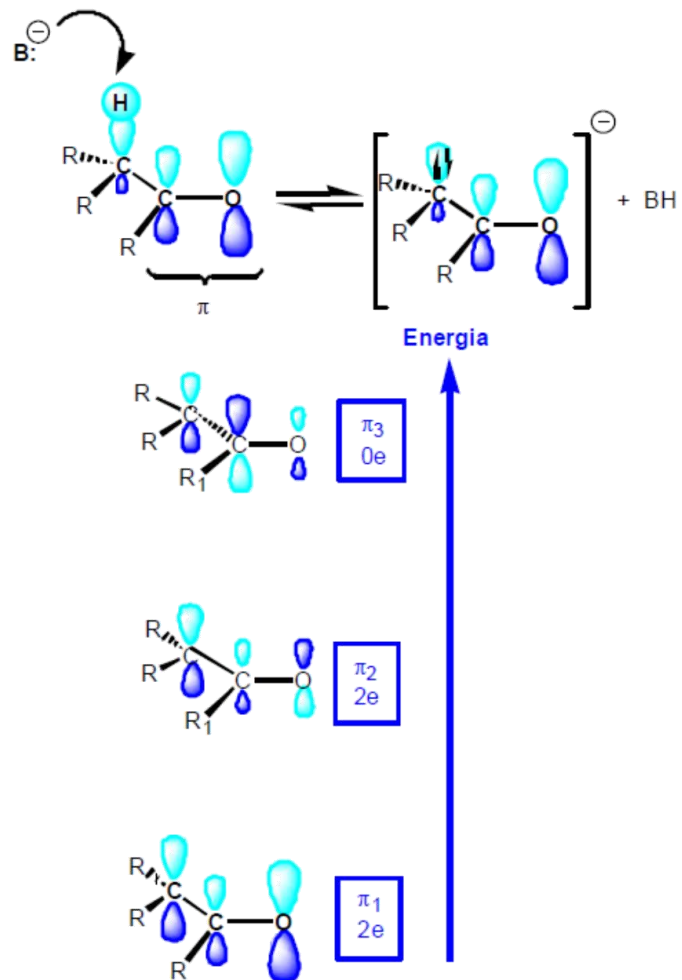
pKa = 5,5



pKa = -1,1

Acidez H_{α} do Grupo $C=O$ (N)

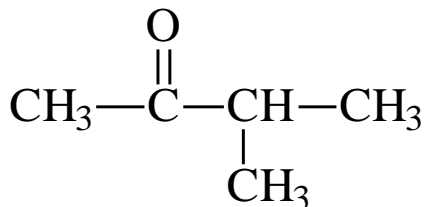
Esquema 2.3 Requisitos Estereoeletrônicos para a Reação de Desprotonação de H_{α} a Grupos Carbonila. Coplanaridade entre o Orbital π e o Orbital σ_{C-H} .



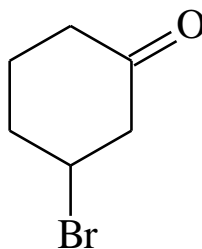
Nomenclatura Cetonas - IUPAC

- Trocar a terminação **-o** por **-ona**. Indicar a posição do grupo Carbonila com número.
- Numerar a cadeia de modo a carbonila ter numeração mais baixa.
- Para cetonas cíclicas ao grupo carbonila é atribuído o numero 1.

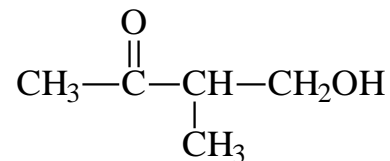
Exemplos



3-metil-2-butanone



3-bromocicloexanona

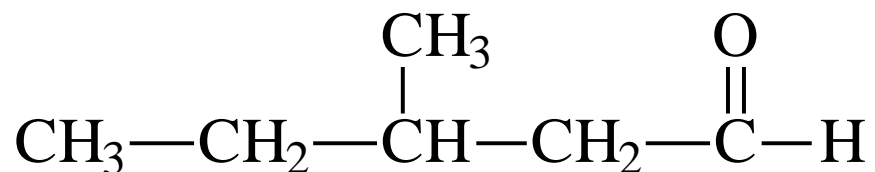


4-hidroxi-3-metil-2-butanona

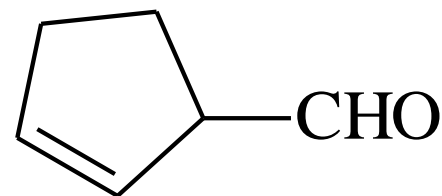
Nomenclatura Aldeídos - IUPAC

- IUPAC: Trocar a terminação *-o* por *-al*.
- O Carbono carbonílico é o nº 1.
- Se **-CHO** está ligado ao anel, usar sufixo *-carbaldeído*.

Exemplos



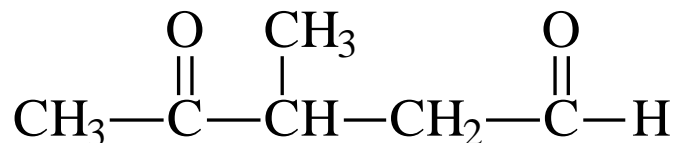
3-metilpentanal



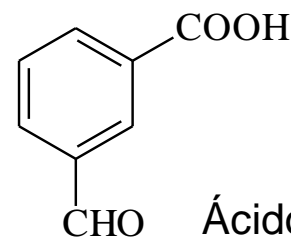
2-ciclopenteno-carbaldeído

Nomenclatura como substituinte

- Nomear substituintes alquila como ligados ao grupo $-C=O$.
- Usar letras Gregas ao invés de números.



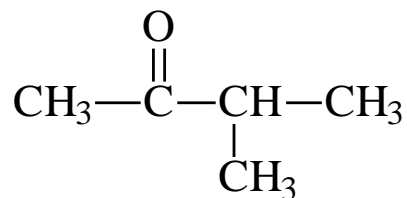
3-metil-4-oxopentanal



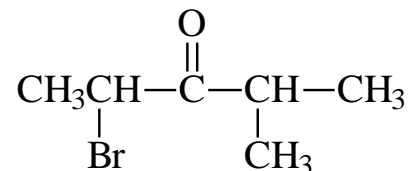
Ácido 3-formilbenzoico

Nomenclatura Comum

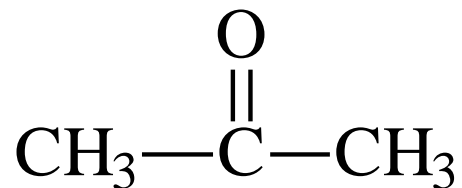
- Aldeído tem maior prioridade que cetona.
- Em uma molécula contendo grupo funcional com maior prioridade que o grupo $C=O$, este será *oxo-* e o $-CHO$ será *formil*.



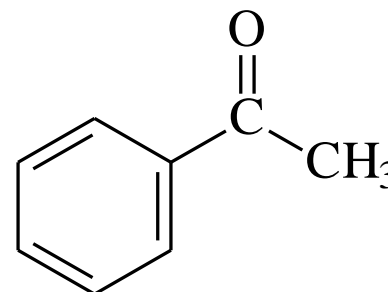
Metil-isopropila-cetona

 α -bromoetil-isopropil cetona

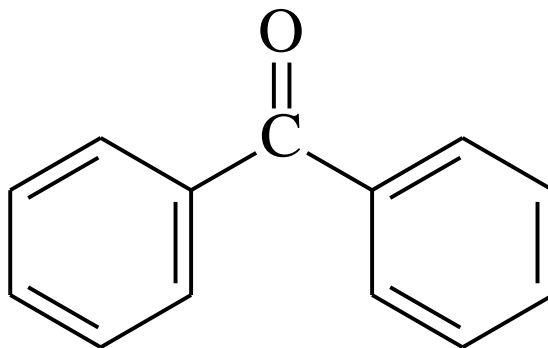
Nomes Comuns



Acetona



Acetofenona



Benzofenona

Nomes Comuns - Aldeídos

- Usar o nome do ácido correspondente.
- Substituir -ico do ácido por **-aldeído**.
 - 1 C: ácido fórmico, - form**aldeído**
 - 2 C's: ácido acético – acet**aldeído**
 - 3 C's: ácido propiônico - propion**aldeído**
 - 4 C's: ácido butírico - butir**aldeído**.

Ponto de Ebulição

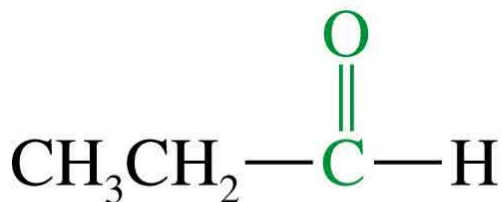
- Mais polar, maior o ponto de ebulição que o alcano ou éter correspondente.
- Não havendo Ligação (ponte) de H com outro, então diminui o PE comparado ao álcool.



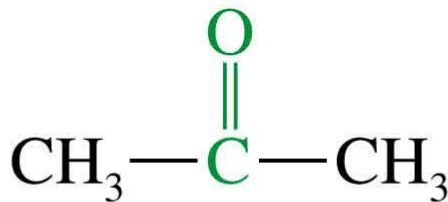
Butano
PE 0°C



Metoxietano
PE 8 °C



propanal
PE 49 °C



acetone
bp 56°C



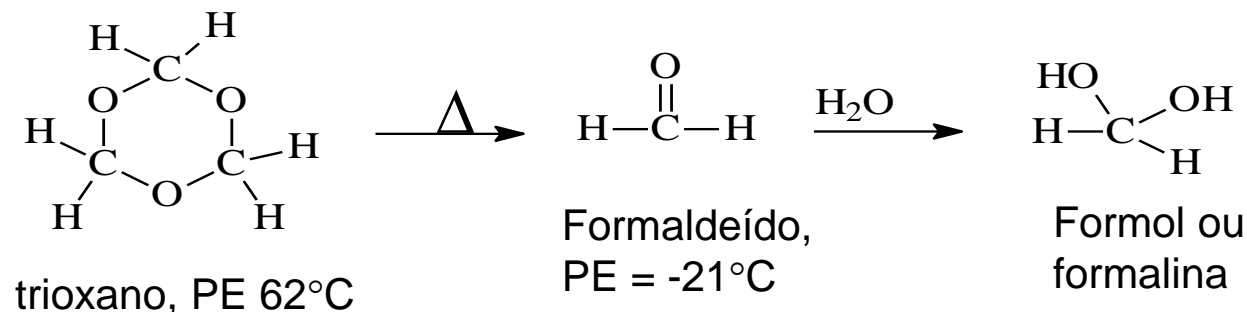
1-propanolacetona
PE 97 °C

Solubilidade

- Bom solvente para álcoois.
- Par de elétrons n no oxigênio da carbonila pode efetuar uma ligação(ponte) de -H ou N-H.
- A Acetona e o Acetaldeído são miscíveis em água.

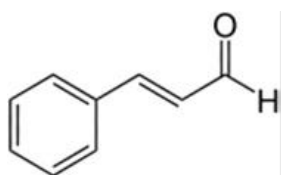
Formaldeído

- Gás à temperatura ambiente.
- Formol é uma solução aquosa a 40%.

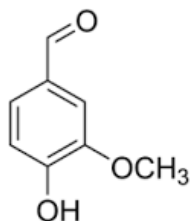


Importância Industrial

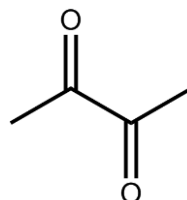
- Acetona e a metil-etil-cetona são solventes importantes.
- Formaldeído usado em polímeros como Bakelite[®].
- Flavorizantes e aditivos como vanilina, canela, manteiga artificial.



aldeído cinâmico



vanilina

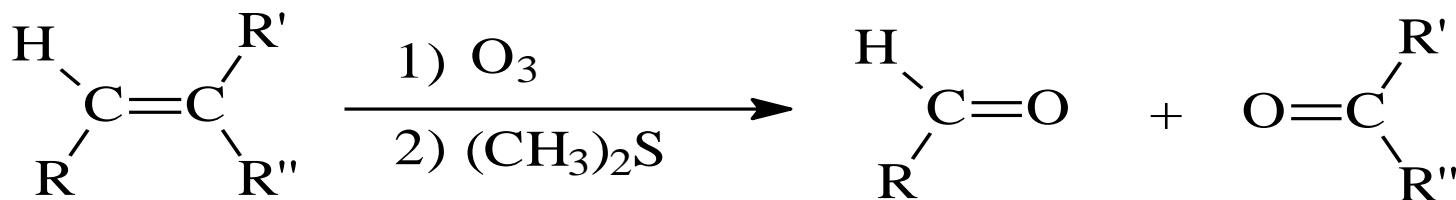


butadiona

Biacetila ou butadiona é usada como um aromatizante imitação de manteiga na fabricação de alimentos como a pipoca amanteigada, a própria manteiga e a margarina. Está presente também em algumas cervejas, para acentuar um sabor amanteigado ou caramelado.

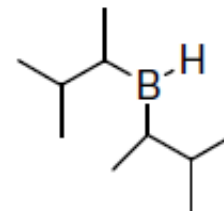
Obtenção - Revisão

- Oxidação
 - Álcool 2° + Na₂Cr₂O₇ → Cetona
 - Álcool 1° + PCC → Aldeído
- Ozonólise de alcenos.

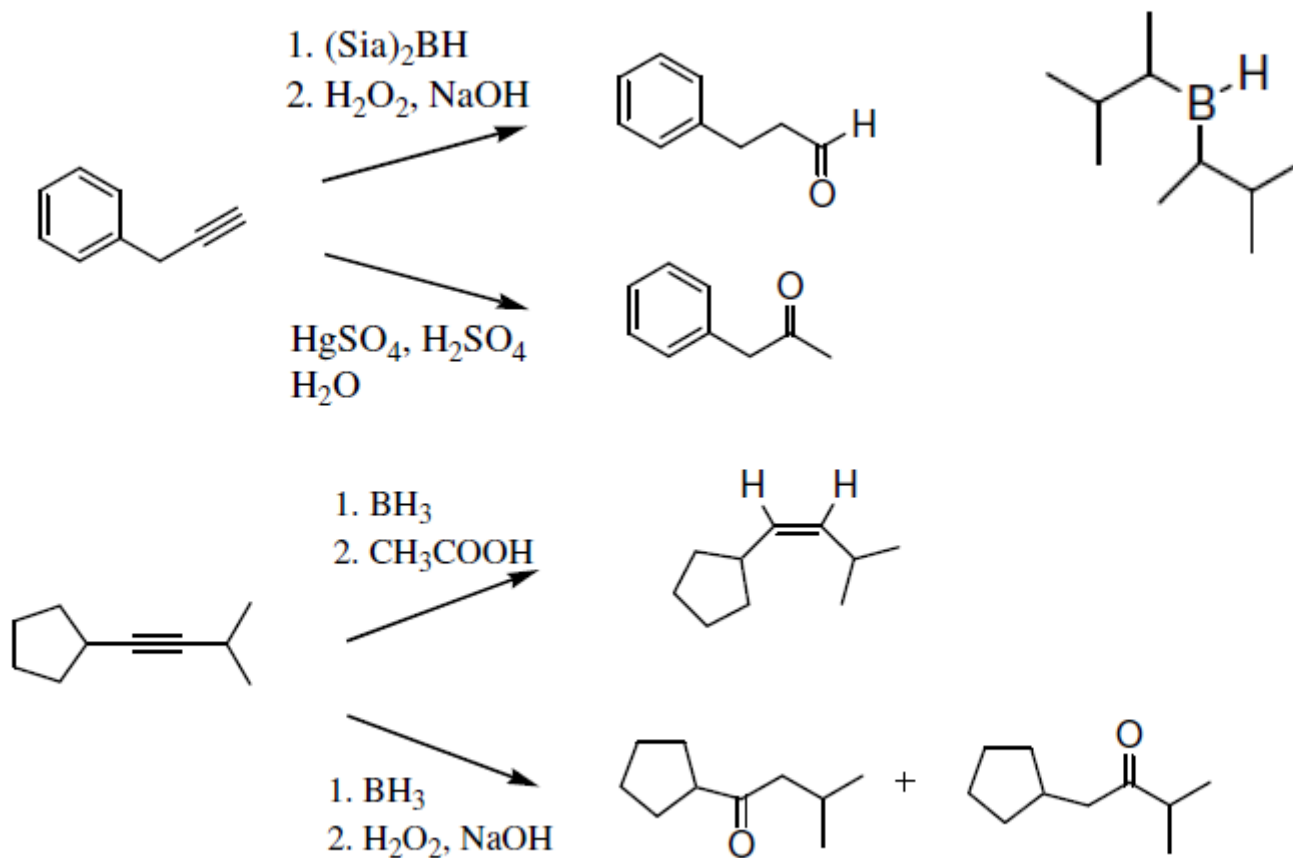


Obtenção - Revisão

- Acilação de Friedel-Crafts
 - Cloreto de Acido /AlCl₃ + benzeno → Cetona aromática
 - CO + HCl + AlCl₃/CuCl + benzeno → benzaldeído (Gatterman-Koch)
- Hidratação de alcino terminal
 - Usar HgSO₄, H₂SO₄, H₂O obtém metil cetona
 - Usar Sia₂BH seguido de H₂O₂ / NaOH obtém aldeído. (Di-sec-isoamilborano - (sia)₂BH).

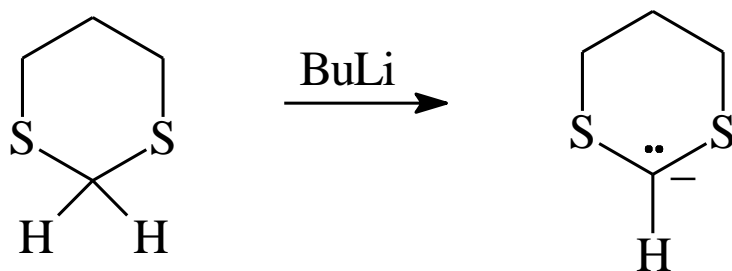


Obtenção - Revisão

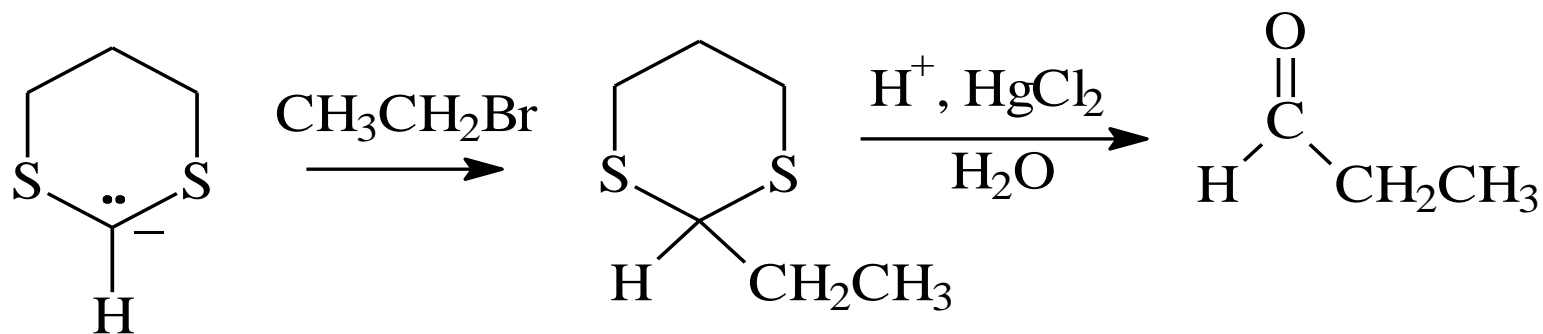


Obtenção usando 1,3-Ditiano

- Remover H⁺ com *n*-butil-lítio.

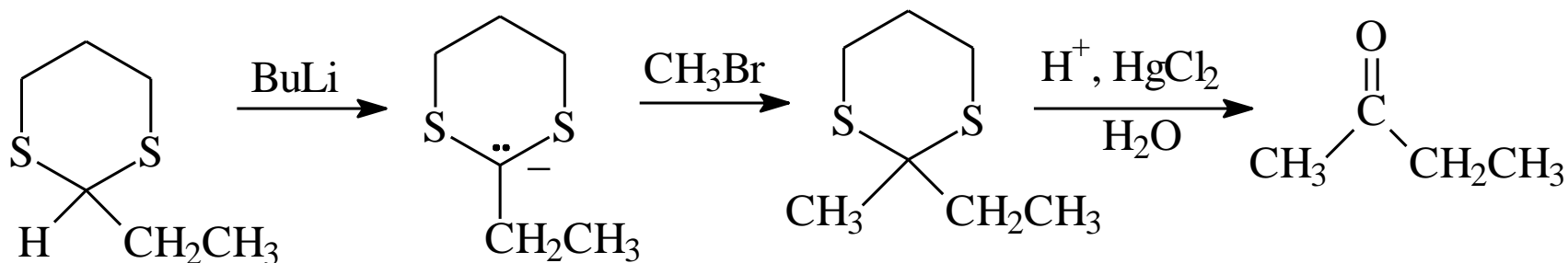


- Alquilar com haletos de alquila, depois hidrolisar.



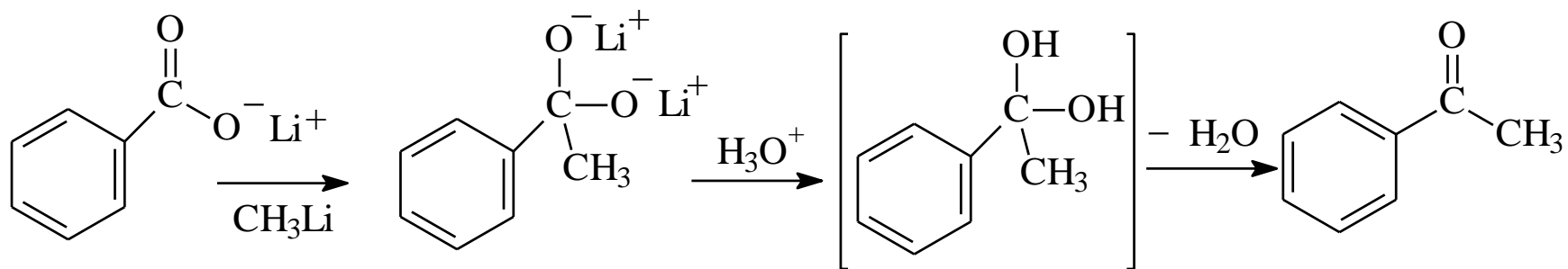
Cetonas a partir de 1,3-Ditiano

- Após a primeira alquilação, remover o segundo H^+ , reagir com outro haleto de alquila primário, e após, hidrolisar.



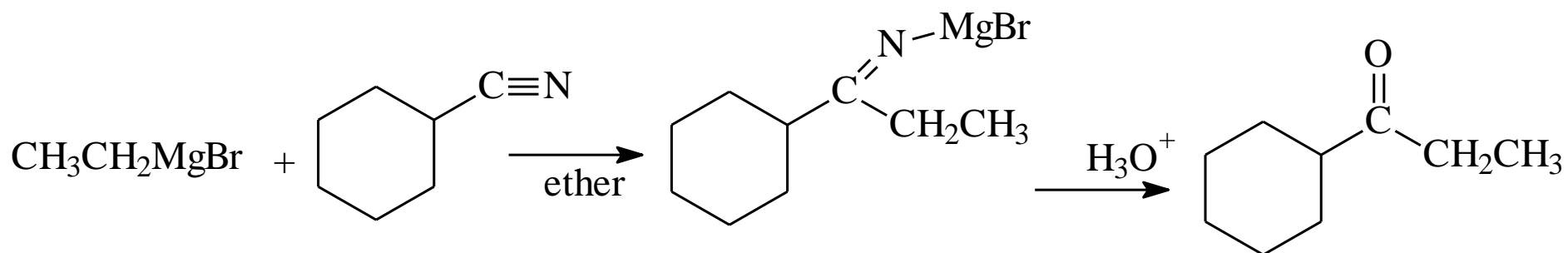
Cetonas a partir de Carboxilatos

- Compostos organolítios atacam a carbonila e formam um di-anión.
- Neutralização com ácido em solução aquosa produz um hidrato instável que perde água e forma uma cetona.



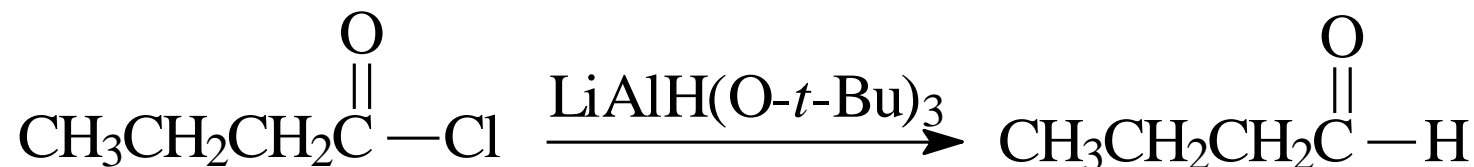
Cetonas a partir de Nitrilas

- Um reagente de **Grignard** ou organolítios atacam o carbono da nitrila.
- O sal da imina é então hidrolisado para formar uma cetona.



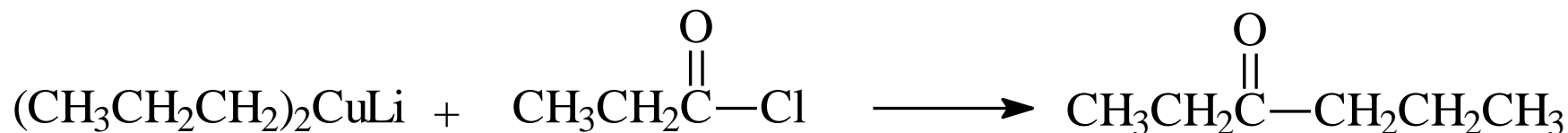
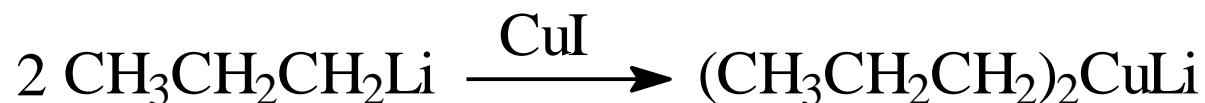
Aldeídos a partir de Cloretos Ácidos

Usar um agente redutor suave para evitar redução a álcoois primários.



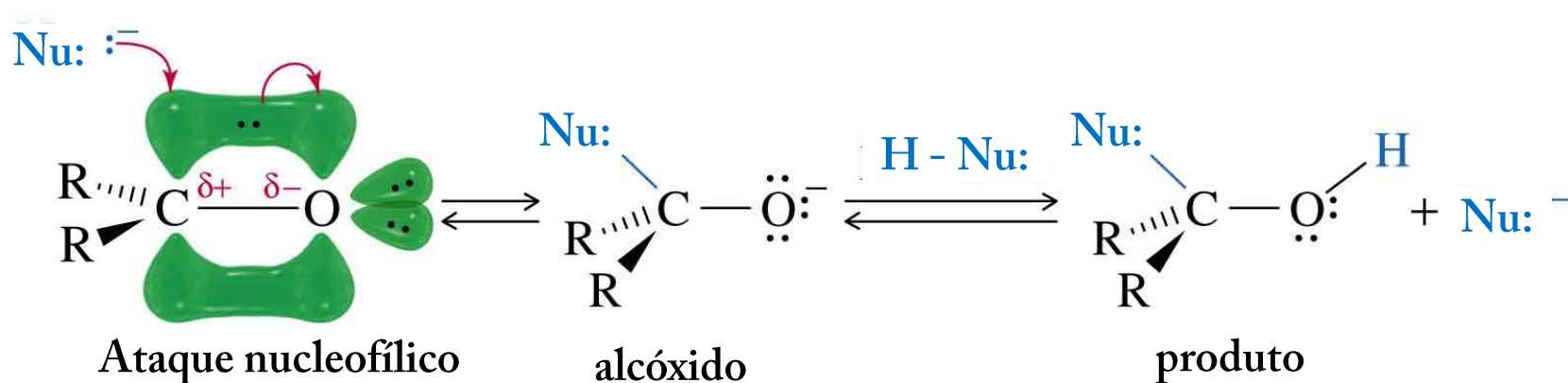
Cetonas a partir de Cloretos Ácidos

Uso de lítio dialquilcupratos (R_2CuLi), formado pela reação de 2 mol de $R-Li$ com iodeto cuproso.



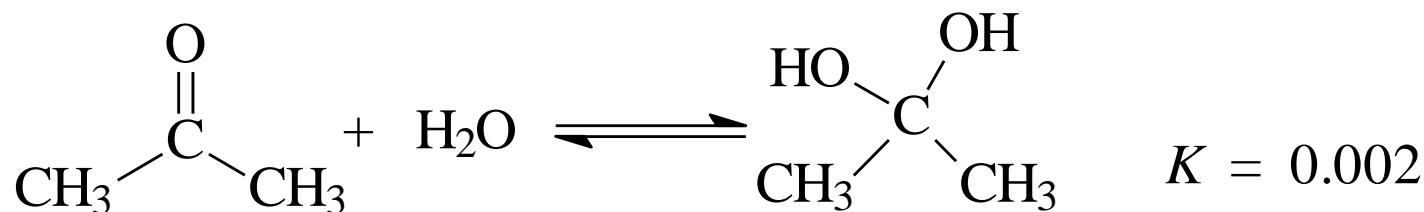
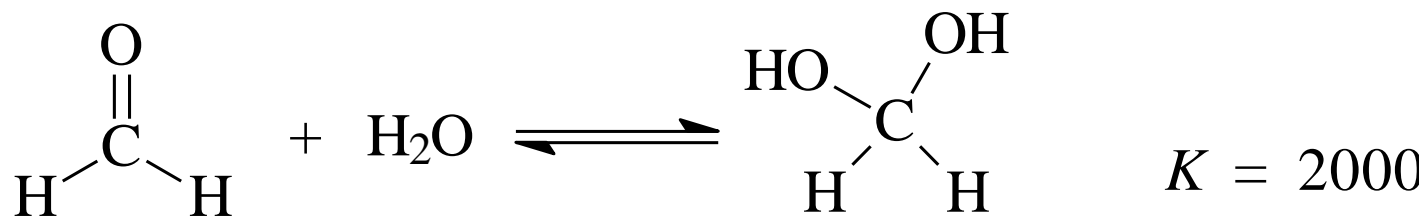
Adição Nucleofílica

- Um nucleófilo forte ataca o carbono da carbonila, formando um íon alcóxido que é então protonado.
- Um fraco nucleófilo atacará a carbonila quando protonada, pois a catálise ácida aumenta a sua reatividade. (baixa E_{LUMO})
- Aldeídos são mais reativos que as cetonas.

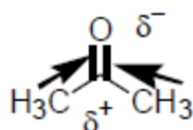
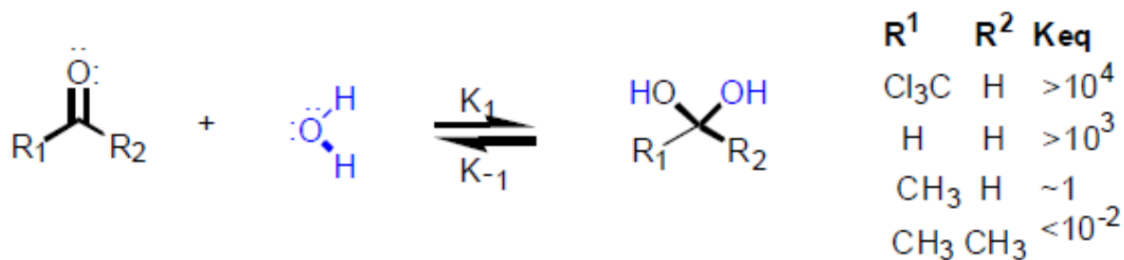
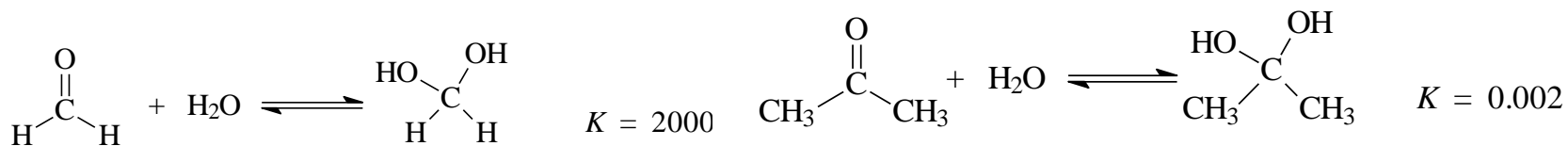


1. Adição de Água

- Em ácido, a água é o nucleófilo.
- Em meio básico, o hidróxido é o nucleófilo.
- Aldeídos são mais eletrofílicos, uma vez que têm menor hiperconjugação de grupos alquilas.

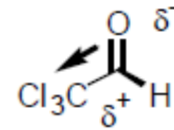


1. Adição de Água



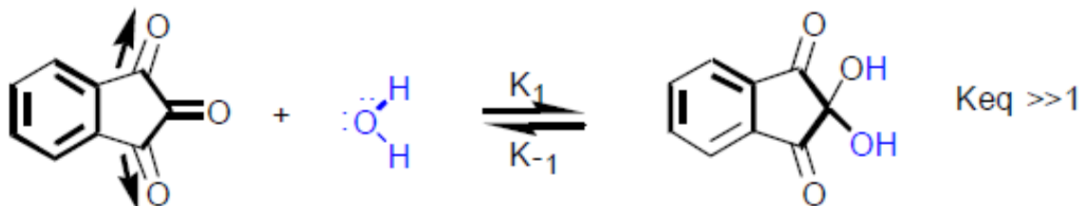
Acetona

efeito doador de elétrons
estabilização da forma
carbonílica



Tricloroacetaldéido

efeito retirador de elétrons
desestabilização da forma
carbonílica



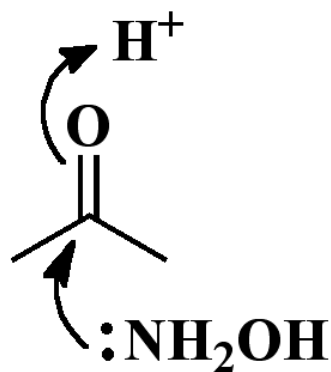
Tricetoindano

Influência do pH

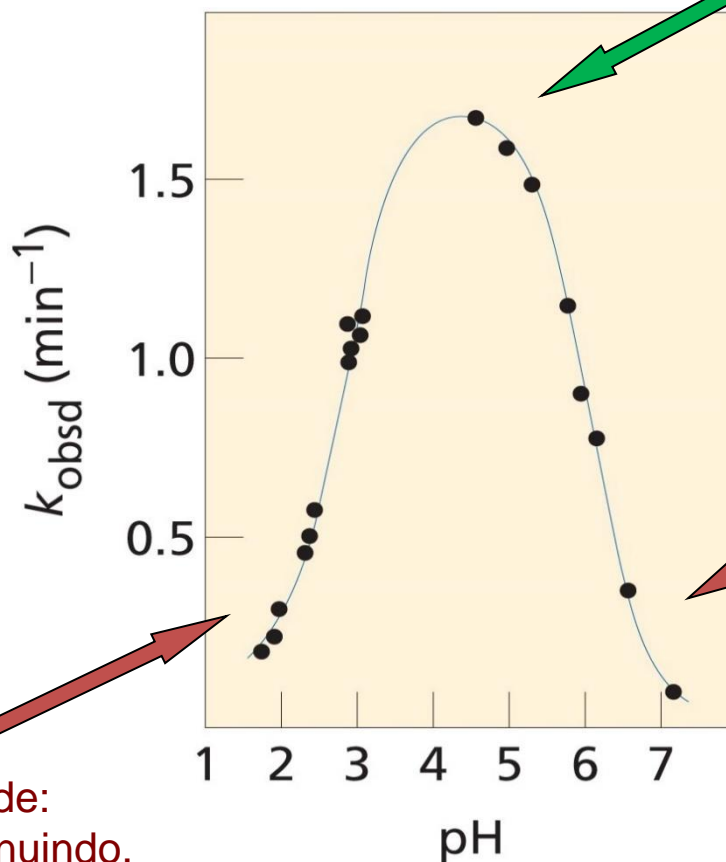
- A perda de água é sob catalise ácida, mas o ácido destrói nucleófilos.
- $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{}^+\text{NH}_4$ (*não nucleofílico*)
- pH ótimo é cerca de 4,5

Influência do pH

Dependência da velocidade da reação de Acetona com hidroxilamina e o pH da reação



Etapa determinante da velocidade:



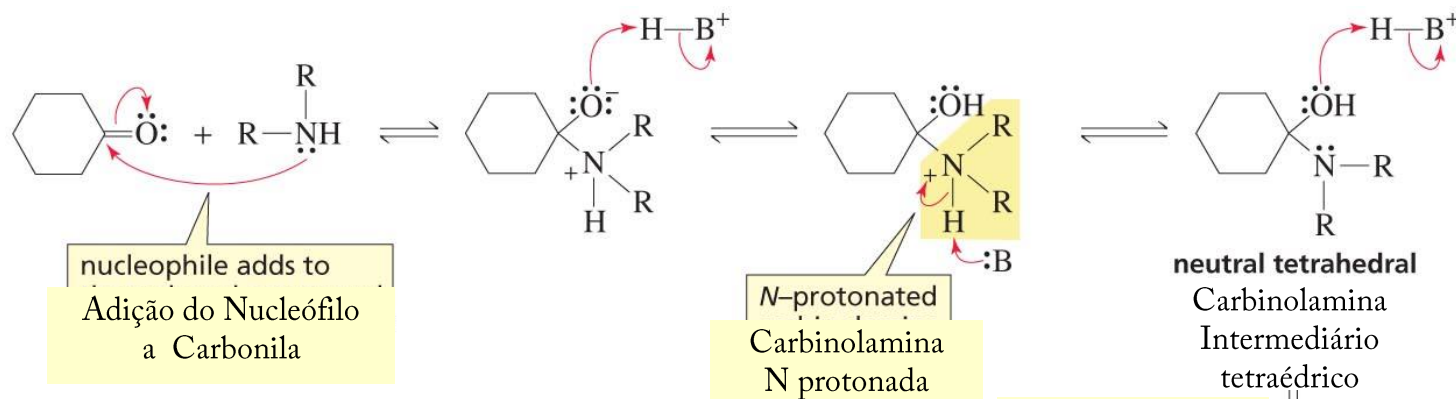
Velocidade máxima a $\text{pH} = \text{p}K_a$ do $^+\text{NH}_3\text{OH}$;
Neste pH, ambos $[\text{H}^+]$ e $[\text{NH}_2\text{OH}]$ tem os mesmos valores

Diminui a velocidade:
 $[\text{H}^+]$ diminui

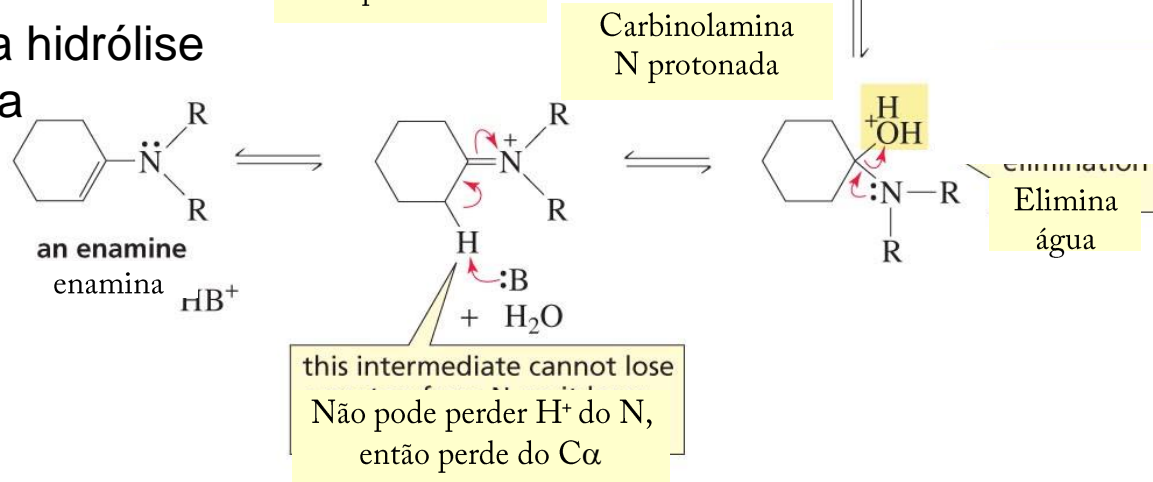
Diminui a velocidade:
 $[\text{NH}_2\text{OH}]$ está diminuindo.

3. Adição de Aminas 2ª - Enaminas

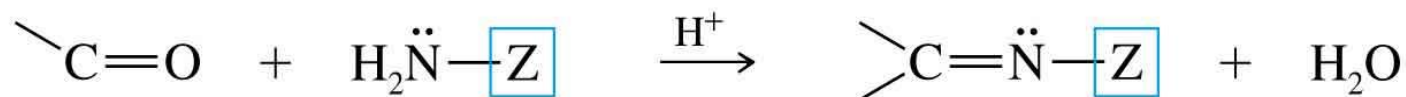
Aldeídos e cetonas reagem com aminas secundárias para formar Enamines



Uma enamina sofre uma hidrólise catalisada por ácido para formar um composto carbonila e uma amina secundária

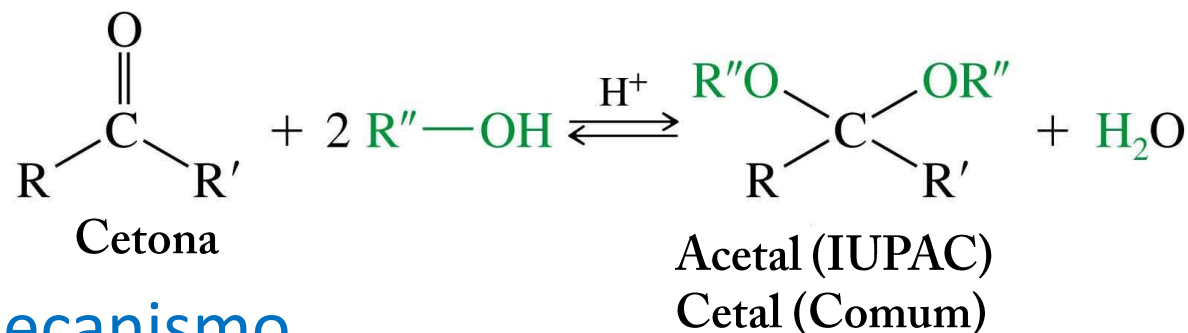
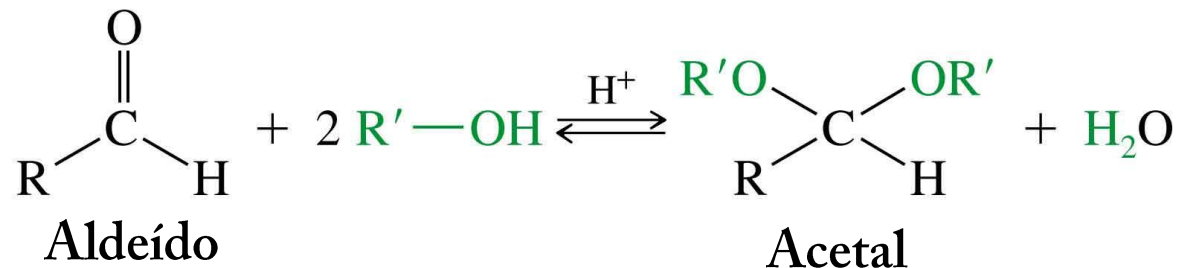


Outras Condensações



R em RNH ₂	Reagente	Produto
-H	H-NH ₂ amônia	>C=N-H imina
-R	R-NH ₂ amina primária	>C=N-R imina (base Schiff)
-OH	OH-NH ₂ hidroxilamina	>C=N-OH oxima
-NH ₂	NH ₂ -NH ₂ hidrazina	>C=N-NH ₂ hidrazona
-NPh	NH ₂ -NPh Fenil hidrazina	>C=N-NPh fenil hidrazona
-NHC(O)NH ₂	NH ₂ -NHC(O)NH ₂ Semicarbazida	>C=N-NHC(O)NH ₂ semi-carbazonaidrazona

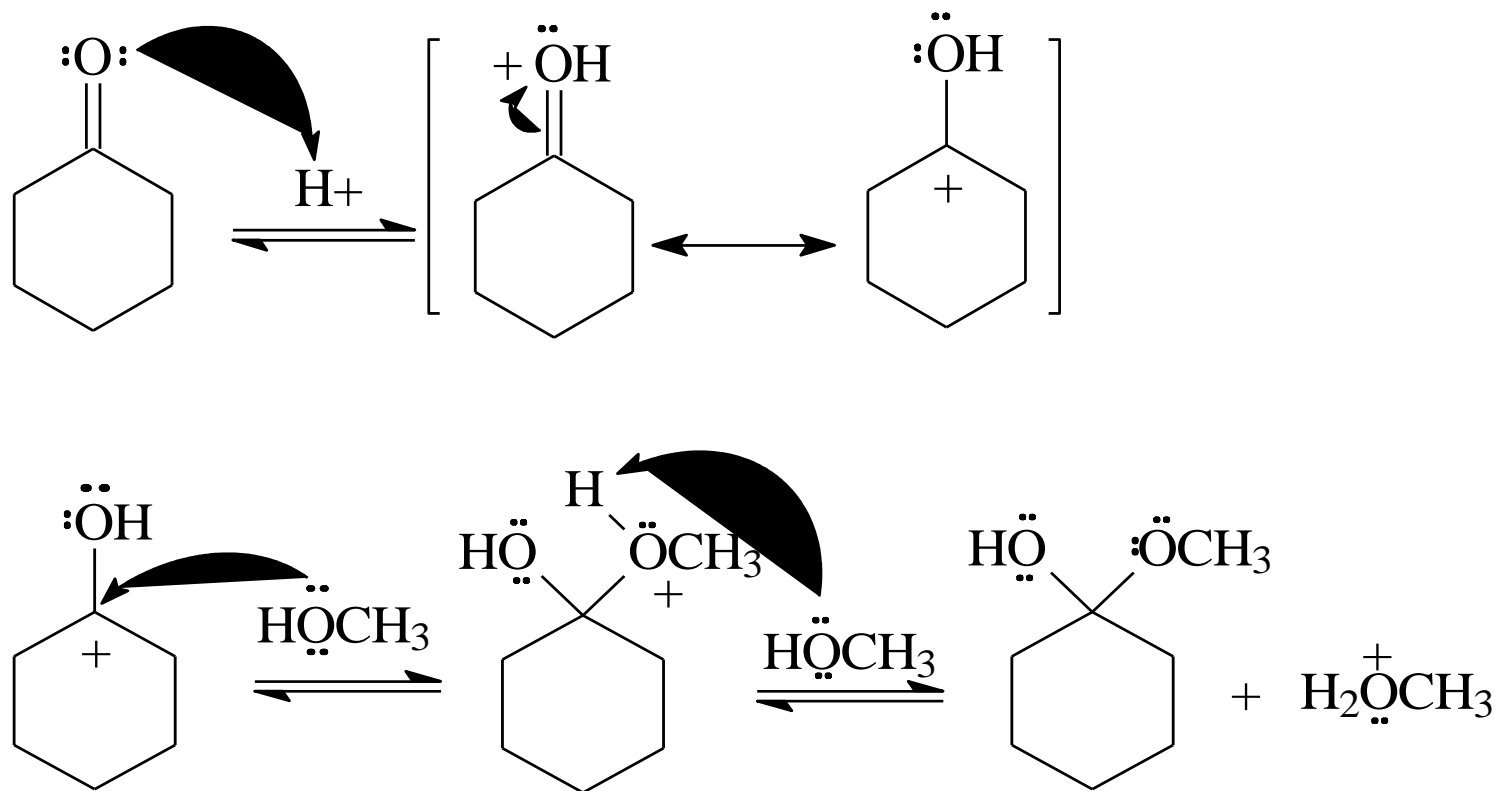
4. Adição de Álcool



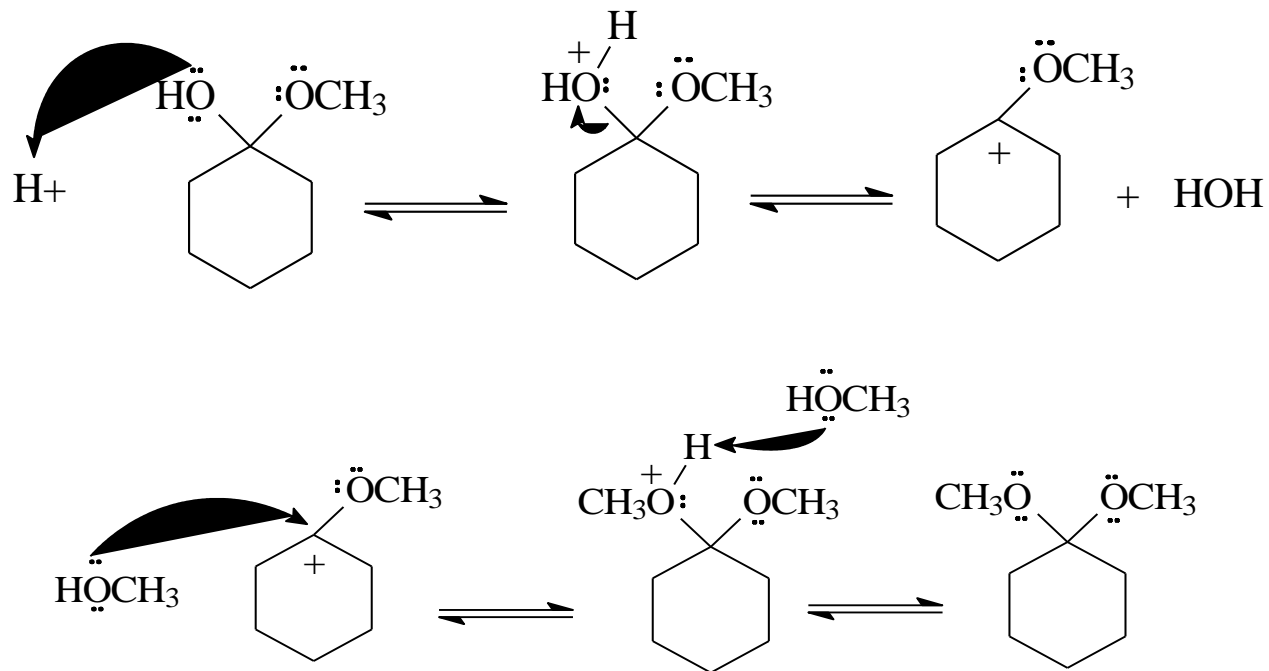
Mecanismo

- Deve ser catalisada por ácido.
- Adicionando H^+ a carbonila torna mais reativo mesmo com Nucleófilo fraco, ROH.
- Hemiacetal forma primeiro, então catalisada por ácido perde água e após, a adição de uma segunda molécula de ROH forma acetal.
- Todas as etapas são reversíveis.

Mecanismo formação de Hemiacetal

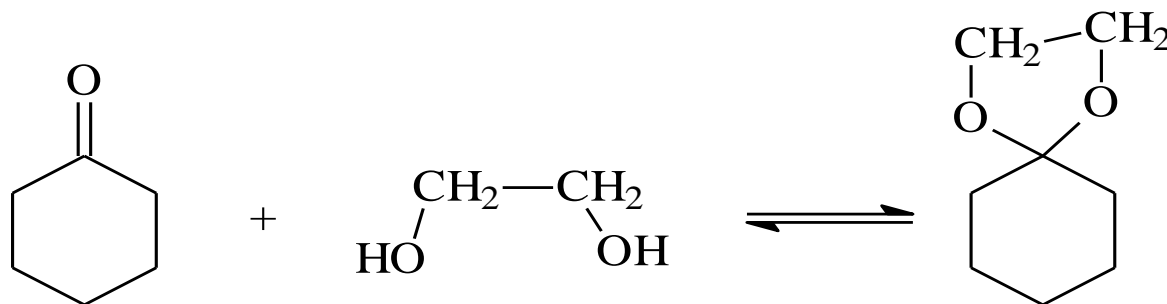


Rota hemiacetal à acetal



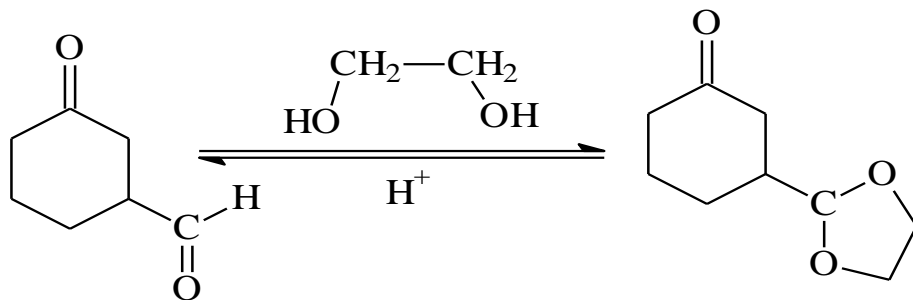
Acetais Cíclicos

- Adição de um diol produz um acetal cíclico.
- Açúcares comumente existem como acetais ou hemiacetais.



Acetais como Grupos Protetores

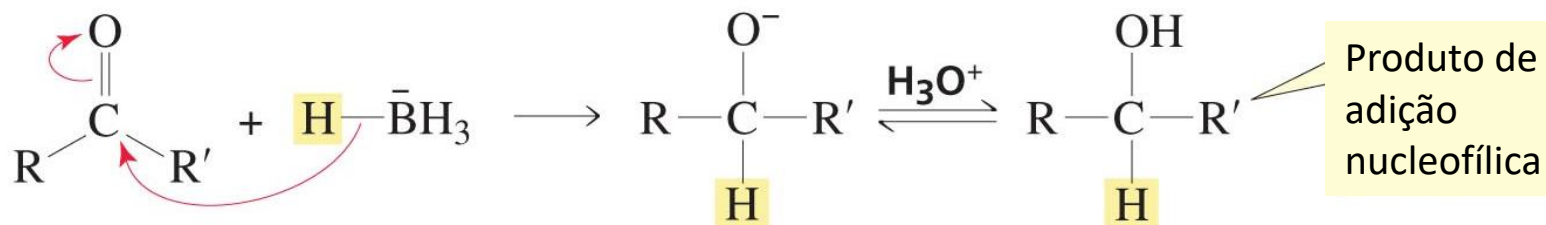
- Hidrolisam facilmente em ácido, estável em meio básico.
- Mais reativos que cetonas e aldeídos.



5. Reagente: íon Hidreto

- H: base forte (Nucleofílico) – H:

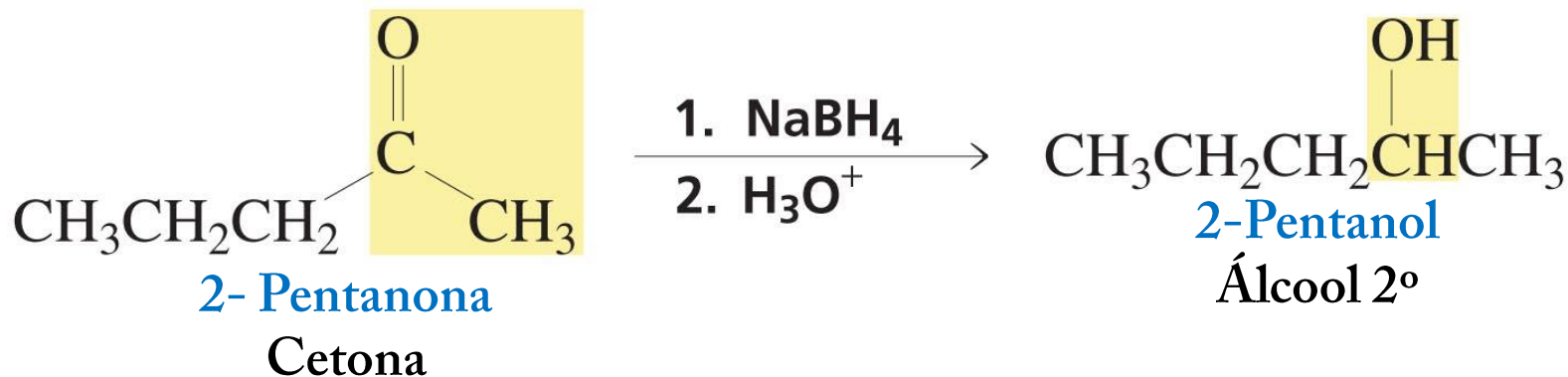
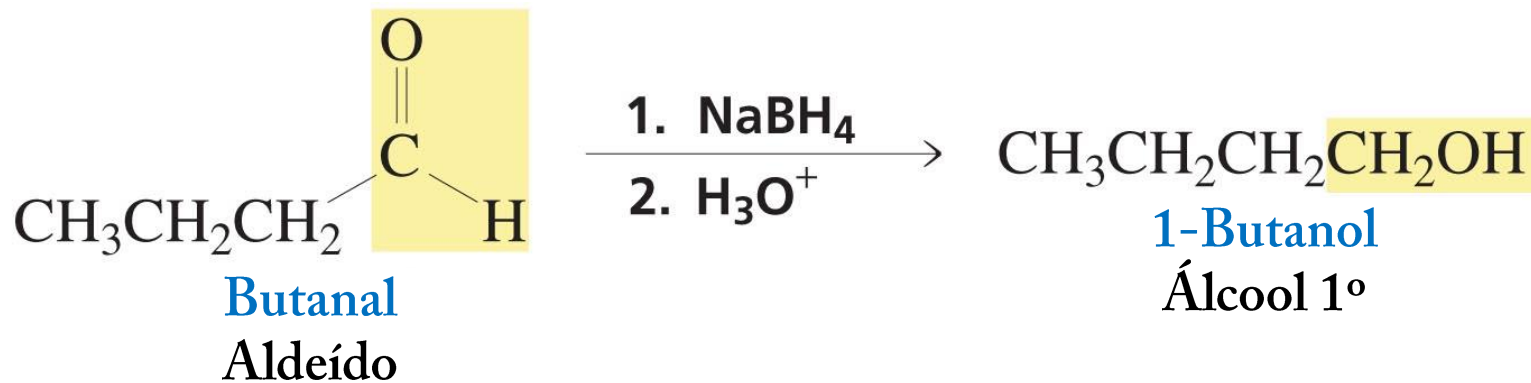
Reação do Íon Hidreto com compostos Carbonílicos



Reagentes Redutores

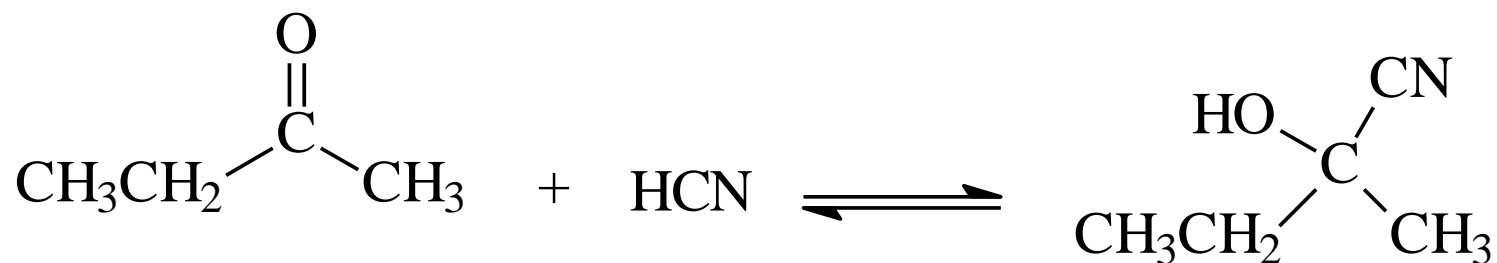
- Boroidreto de sódio, NaBH_4 , reduz $\text{C}=\text{O}$, mas não $\text{C}=\text{C}$
- Hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4), muito mais reativo, difícil de lidar.
- Hidrogênio Gasoso (H_2), com catalisador reduz a ligação $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$.

Exemplos



6. Adição de HCN

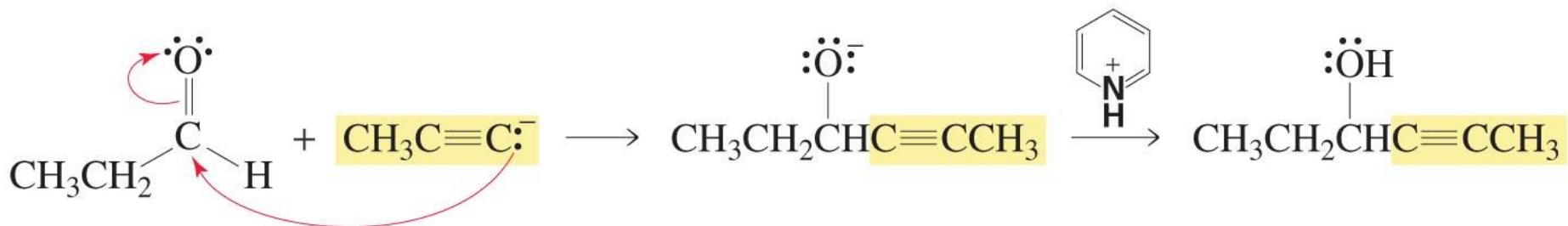
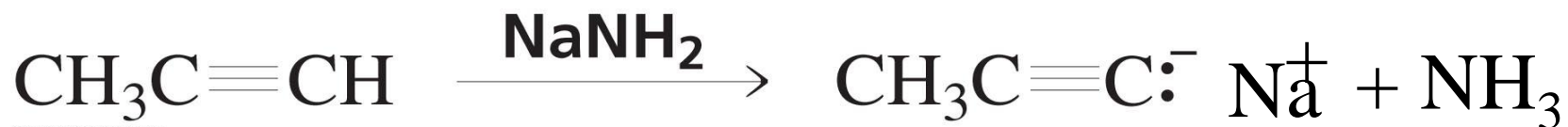
- HCN é altamente tóxico.
- Usar NaCN ou KCN em meio básico para adicionar cianeto e, em seguida, proto
- Reatividade: **formaldeído > aldeídos > cetonas >> cetonas volumosas.**



6. Reagente: Acetileno

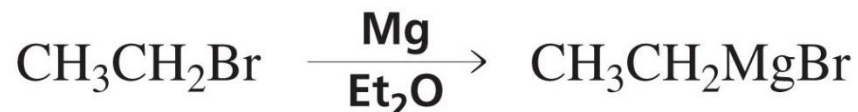
- Carbono Nucleofílico – $RC\equiv C:$
- Hibridização sp

Reação do Íon acetileno com compostos Carbonílicos



7. Reagente de Grignard

- Carbono Nucleofílico - RMgX
- Hibridização sp^3
- Formação de uma nova ligação carbono-carbono



© 2011 Pearson Education, Inc.

Reagentes de *Grignard* reagem com derivados de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos



François Auguste Victor Grignard

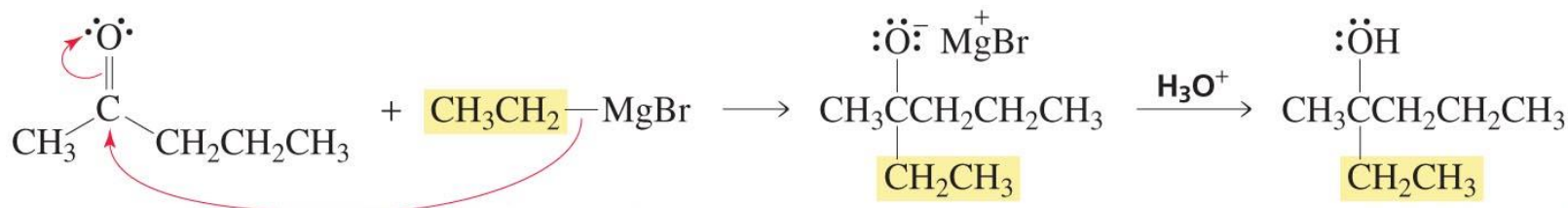
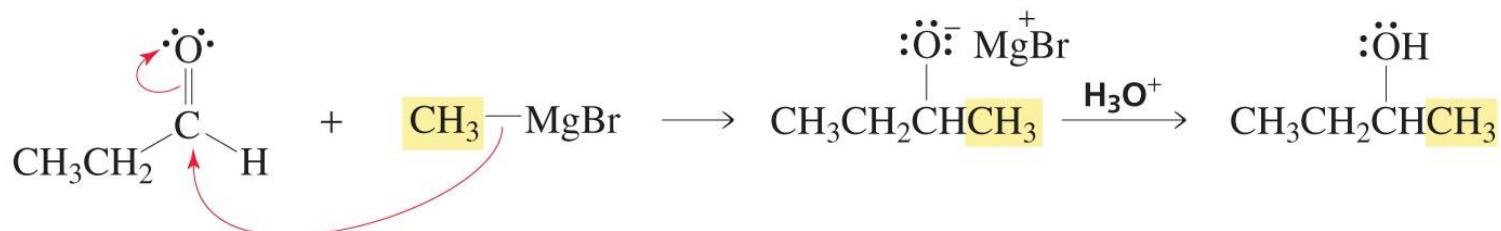
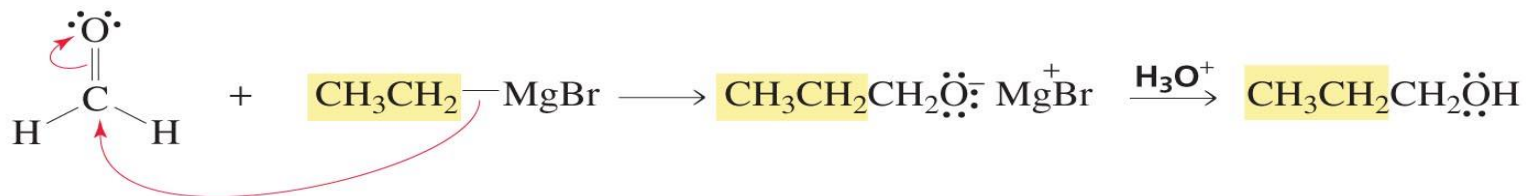
Nasceu 06/05/1871 – Cherburgo, FR

Faleceu 13/12/1935 (64 anos) em Lyon

Nobel 1912 – Organomagnésio

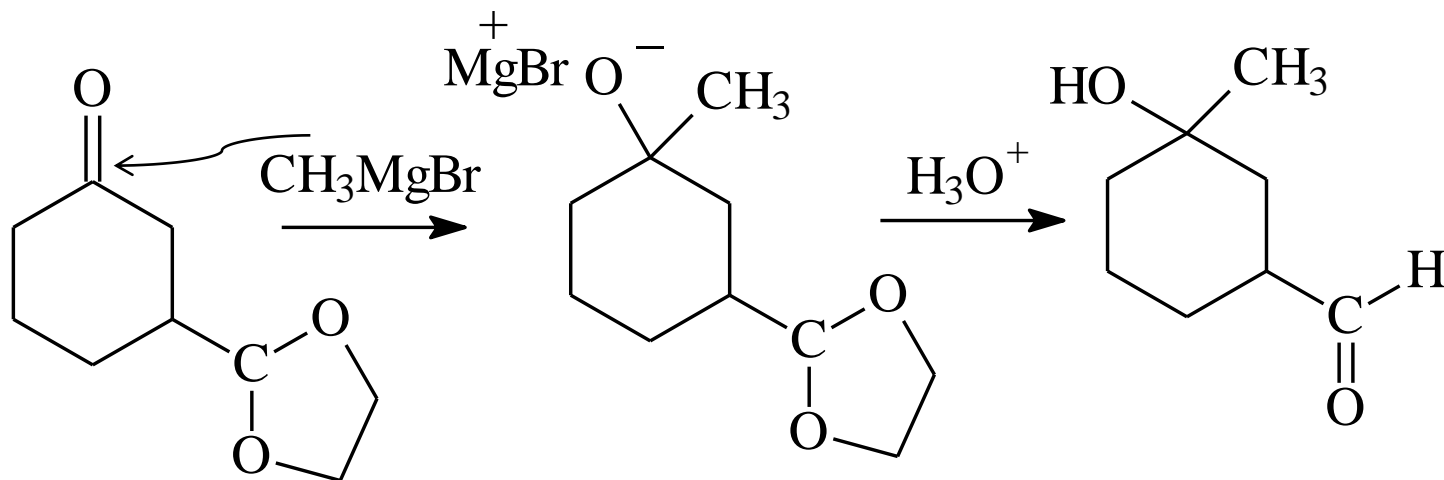
7. Reagente de Grignard

Reagente de Grignard são usados para preparar álcoois:



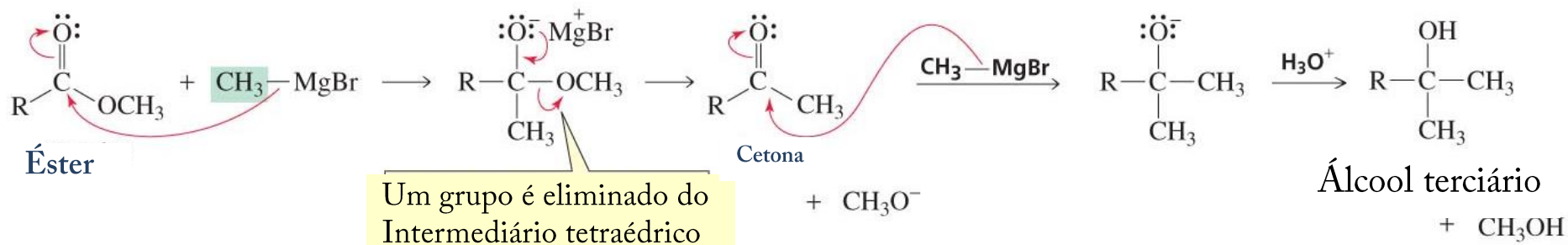
Reações seletivas de Cetonas

- Cetonas reagem com Nucleófilos fortes (base) mas Cetal não.
- Remoção do Grupo Protetor (meio H^+).

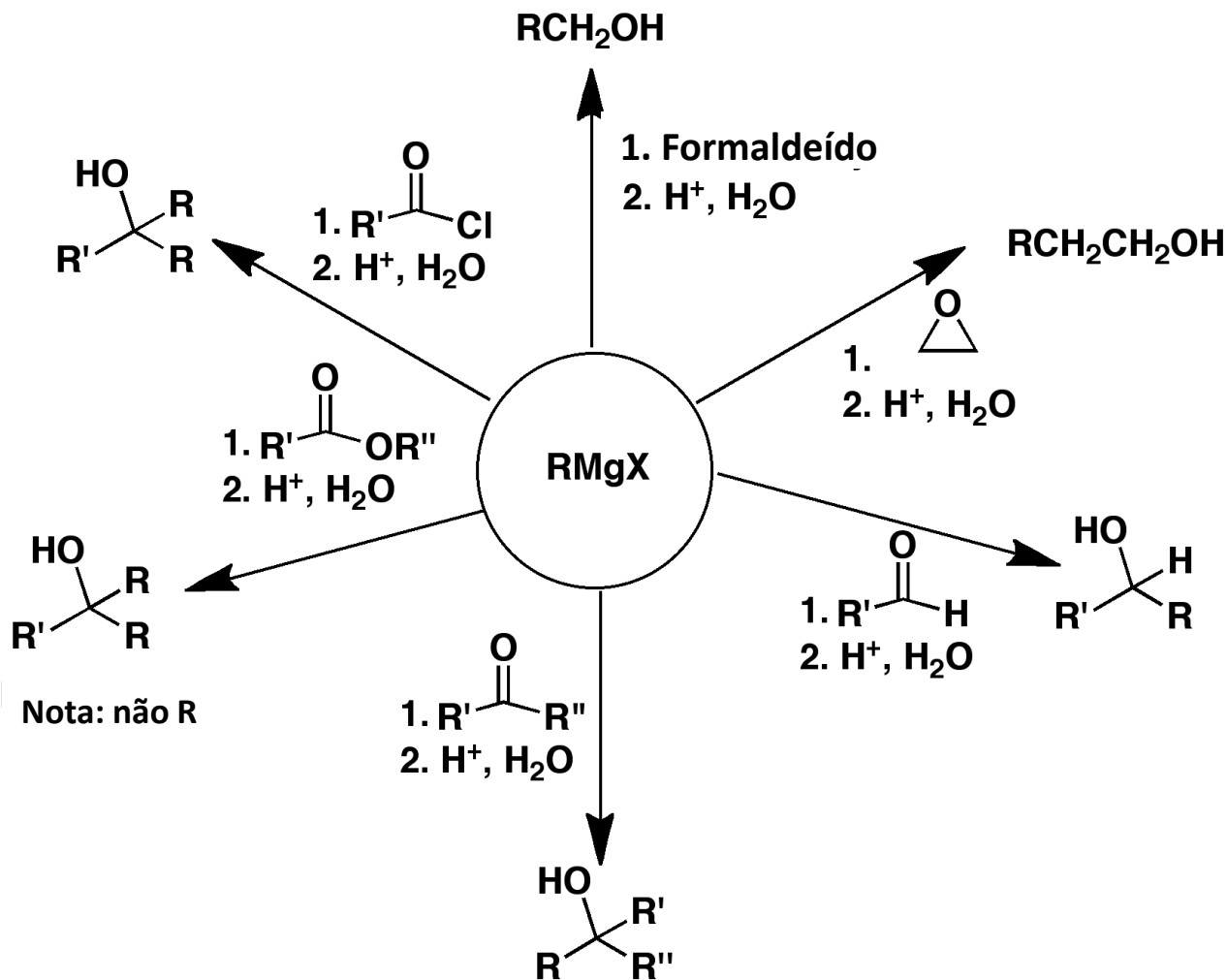


7. Reagente de Grignard

Mecanismo para a reação de um éster com um reagente de Grignard:



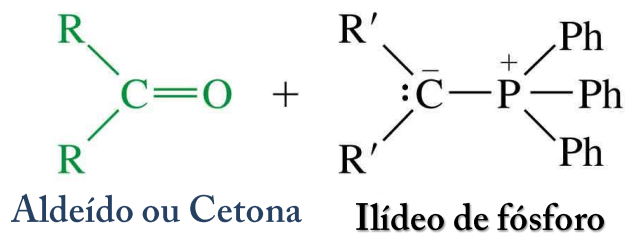
7. Reações de Grignard



8. Reação de Wittig

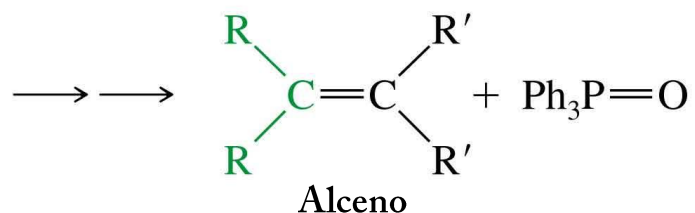
- Adição Nucleofílica de ilídios de fósforo
- O produto é um Alceno C=O torna-se C=C.

A reação de WITTIG



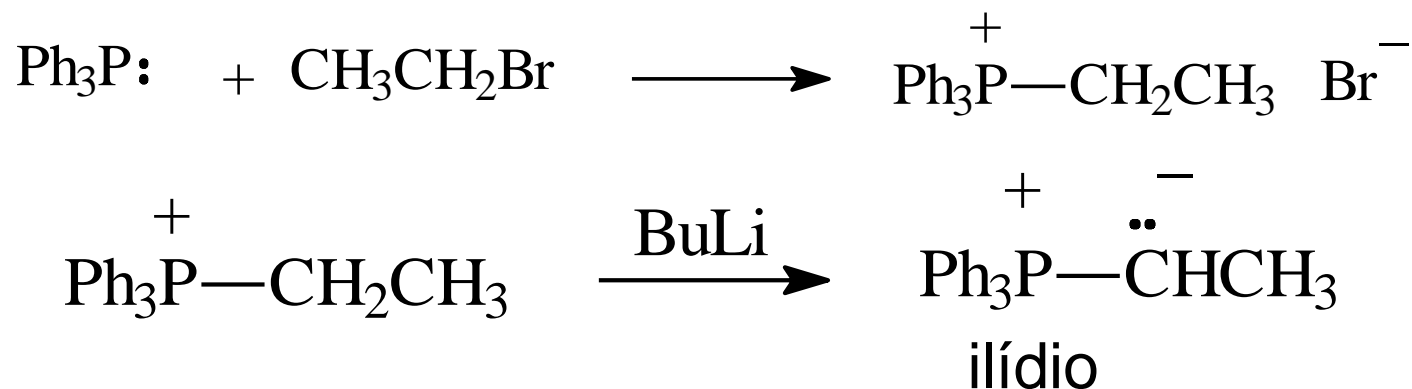
Georg Friedrich Karl Wittig

Nasceu 16 de junho de 1897, Berlim, Alemanha
Faleceu 26 de agosto de 1987, Heidelberg, Alemanha
Nobel 1979 – Ilídeos de Fósforo
Junto com H. C. Brown



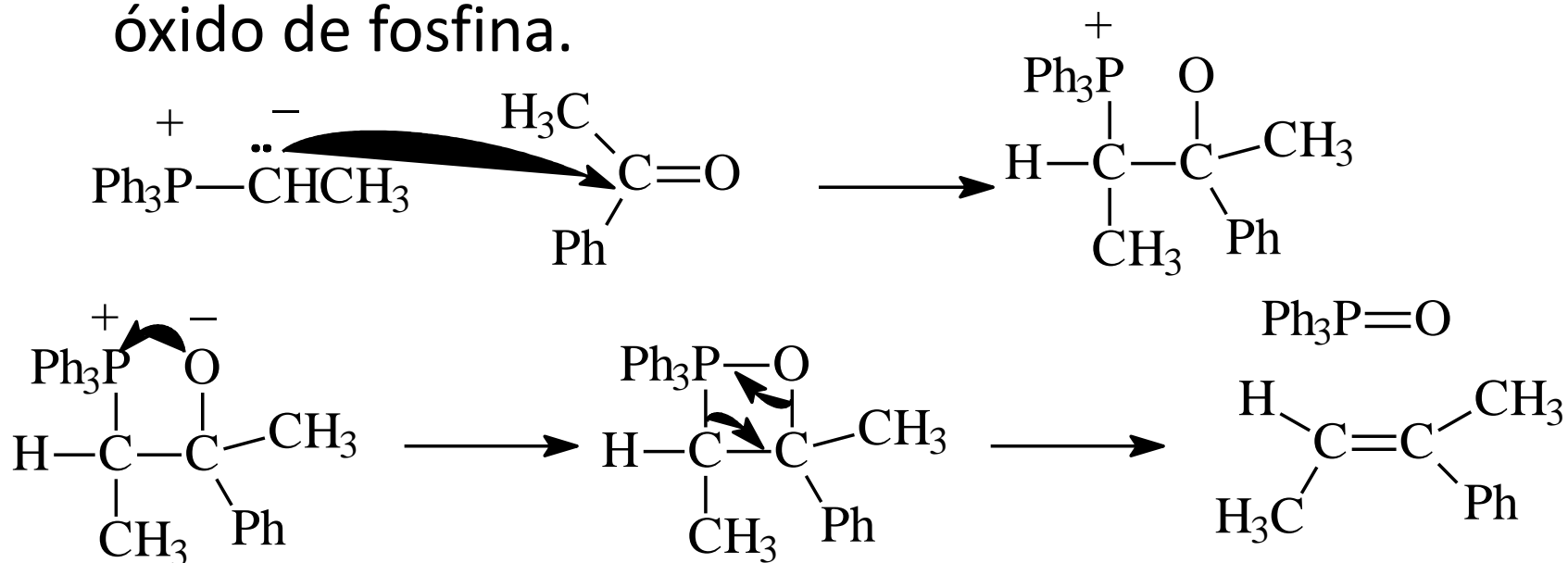
Ilídio de Fósforo

- Preparado a partir de Trifenilfosfina e um haleto de alquila sem impedimentos.
- Butil lítio então abstrai um hidrogênio do carbono ligado ao fósforo.



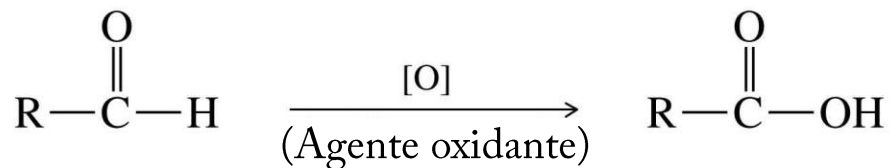
Mecanismo Reação de Wittig

- O C negativo do íldio ataca o C positivo de carbonila para formar uma betaína.
- O Oxigênio combina com fosfina para formar o óxido de fosfina.

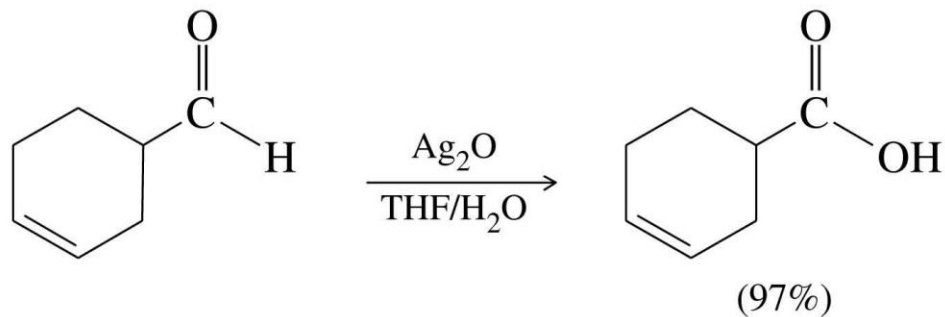
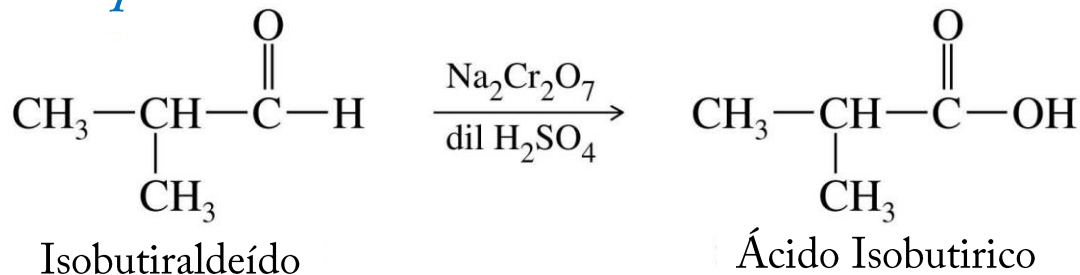


9. Oxidação de Aldeídos

Facilmente oxidado a ácido carboxílico.



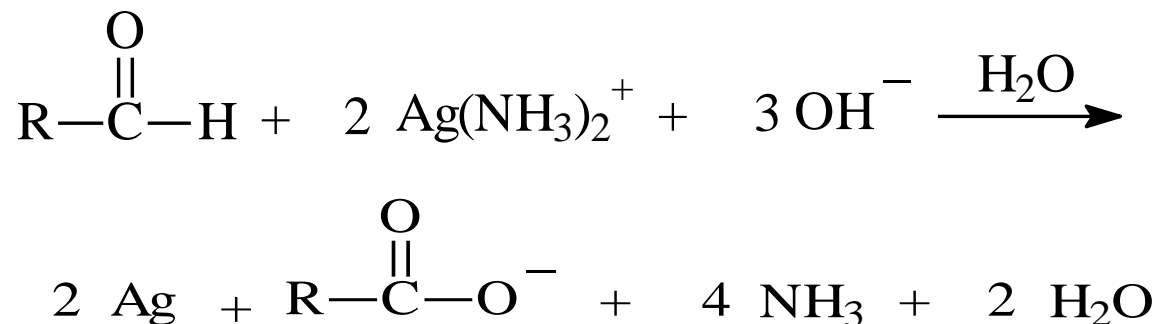
Exemplos



Teste de Tollens

Adicione uma solução de amoníaco à solução de AgNO_3 até o precipitado dissolver. (reagente de Tollens)

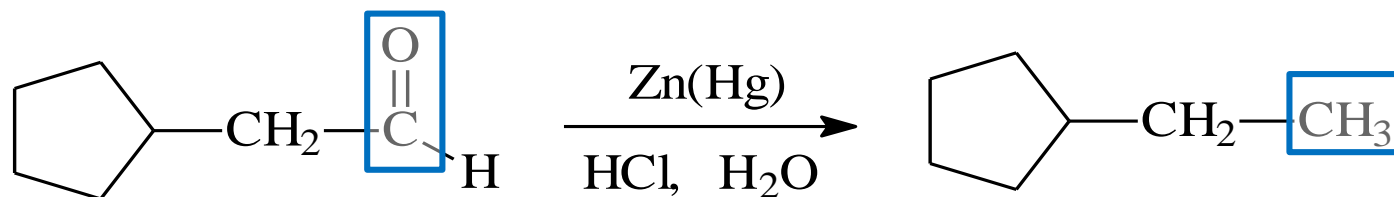
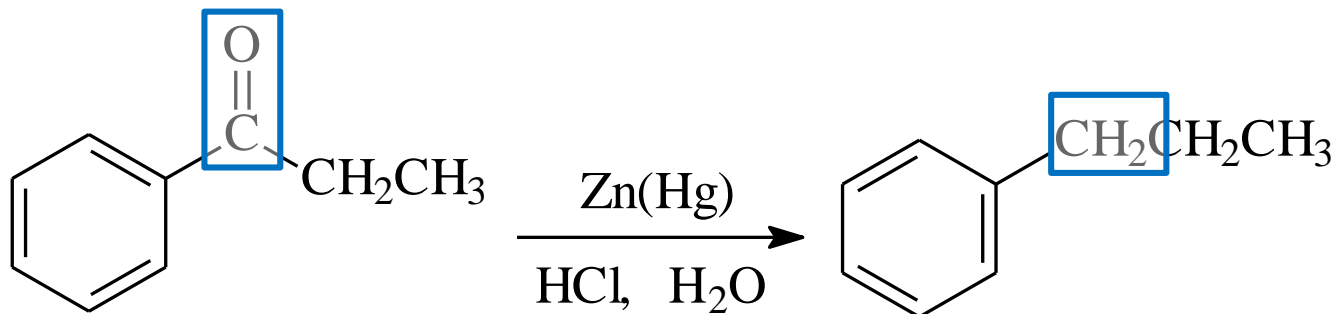
Reação com aldeído forma um espelho de prata.



10. Desoxigenação ou Redução

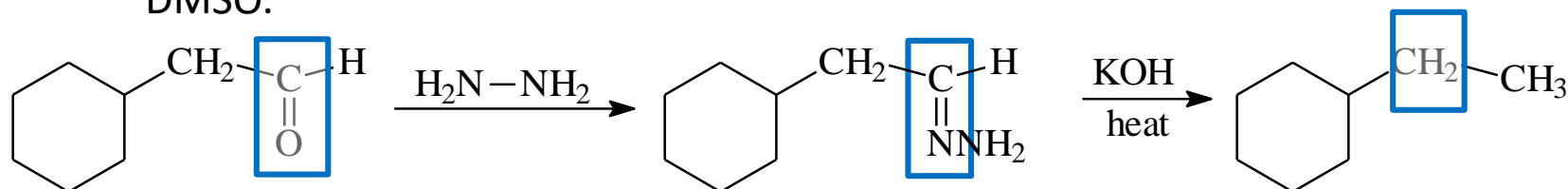
- Redução $C=O$ á CH_2
- Dois métodos:
 - Redução de Clemmensen em moléculas estáveis usando meio ácido a quente.
 - Redução de Wolff-Kishner em moléculas estáveis usando base forte.

Redução de Clemmensen



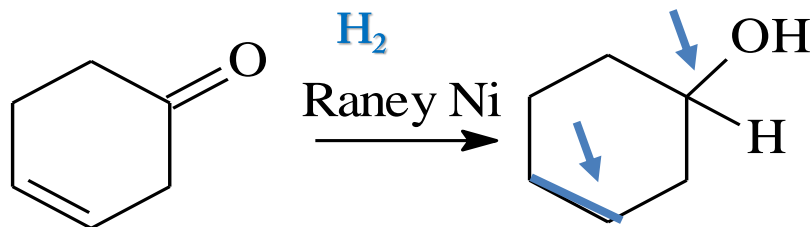
Redução de Wolff-Kishner

- Formação de Hidrazona, após, reação com base forte como KOH ou t-butóxido de potássio sob aquecimento.
- Use um solvente de alto ponto de ebulição: etileno glicol, dietileno glicol ou DMSO.



Hidrogenação Catalítica

- Amplamente utilizado na indústria.
- Níquel de Raney, finamente dividido em pó Ni, saturado com gás hidrogênio.
- Pt e Rh também utilizados como catalisadores.



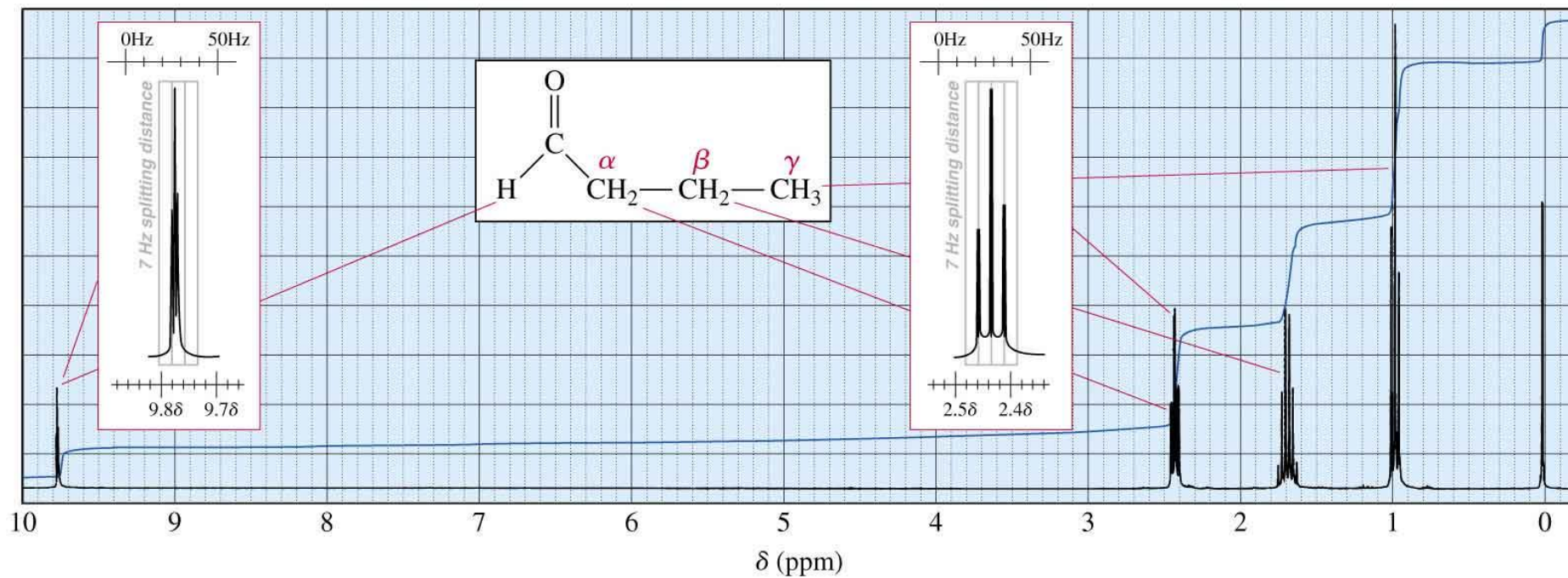
ANEXOS

IV Espectroscopia

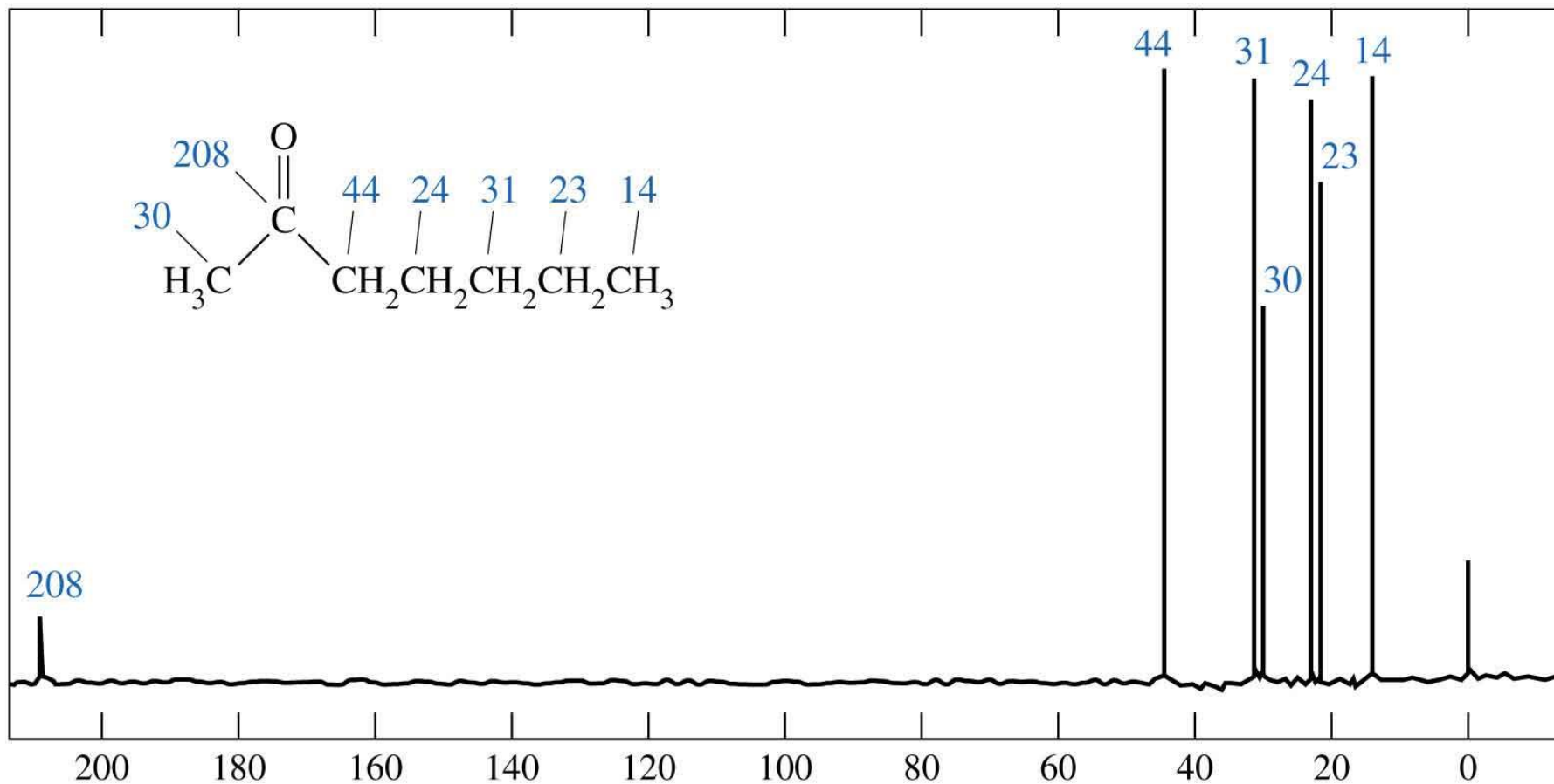
- Estiramento de C = O muito forte em torno de 1710 cm^{-1} .
- A Conjugação diminui a frequência.
- Anel tensão aumenta frequência.
- Estiramento de C-H adicional para aldeído: duas absorções em 2710 cm^{-1} e 2810 cm^{-1} .

ANEXOS

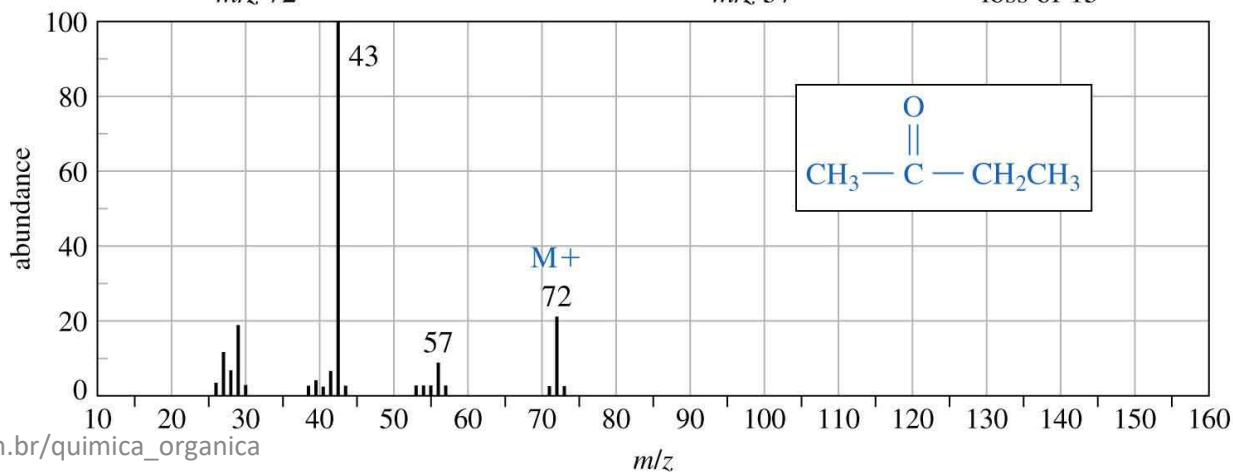
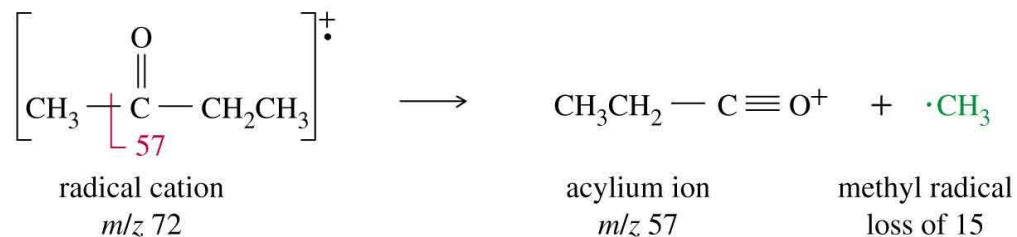
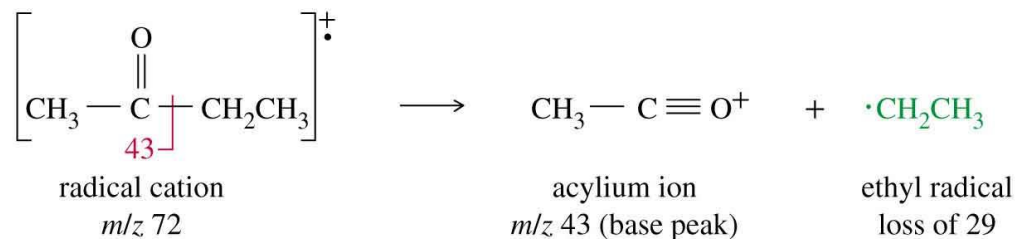
Espectroscopia NMR ^1H



ANEXOS

Espectroscopia NMR¹³C

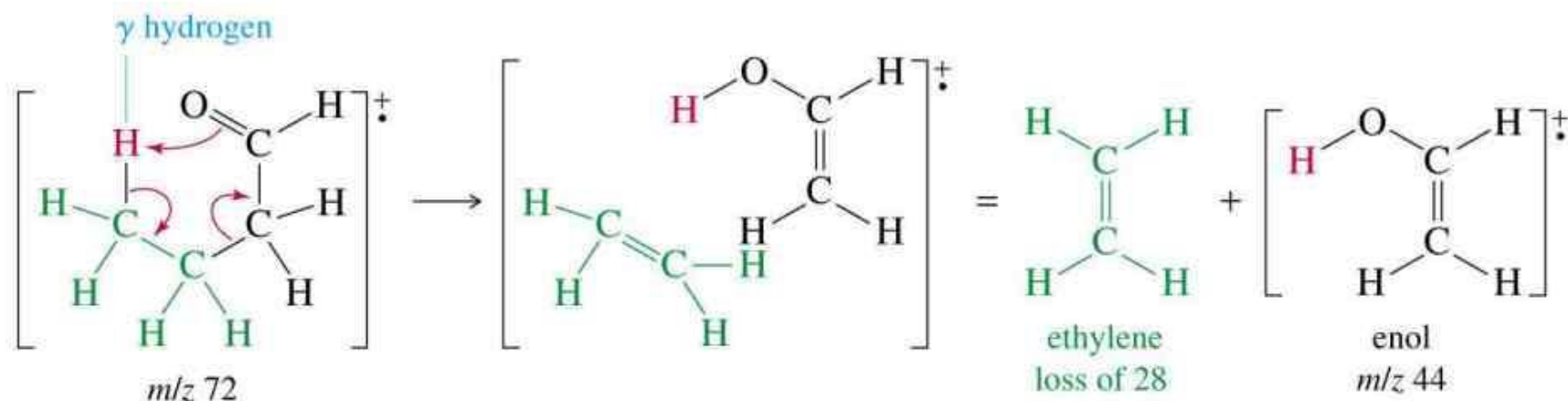
MS para 2-Butanona



ANEXOS

Rearranjo McLafferty

- Perda do Alceno (n° de massa par)
- Deve ter hidrogênio γ

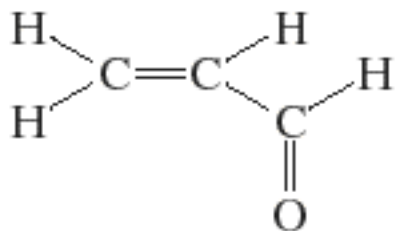


McLafferty rearrangement of butyraldehyde

ANEXOS

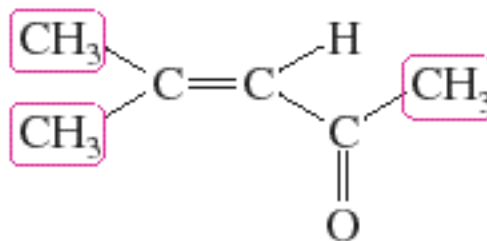
Espectro UV, $\pi \rightarrow \pi^*$

- C=O conjugado com outra dupla ligação.
- Grande absorptividade molar (> 5000)



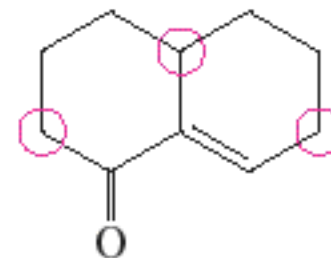
propenal

$$\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}, \epsilon = 11,000$$



three alkyl groups

$$\lambda_{\text{max}} = 237 \text{ nm}, \epsilon = 12,000$$



three alkyl groups

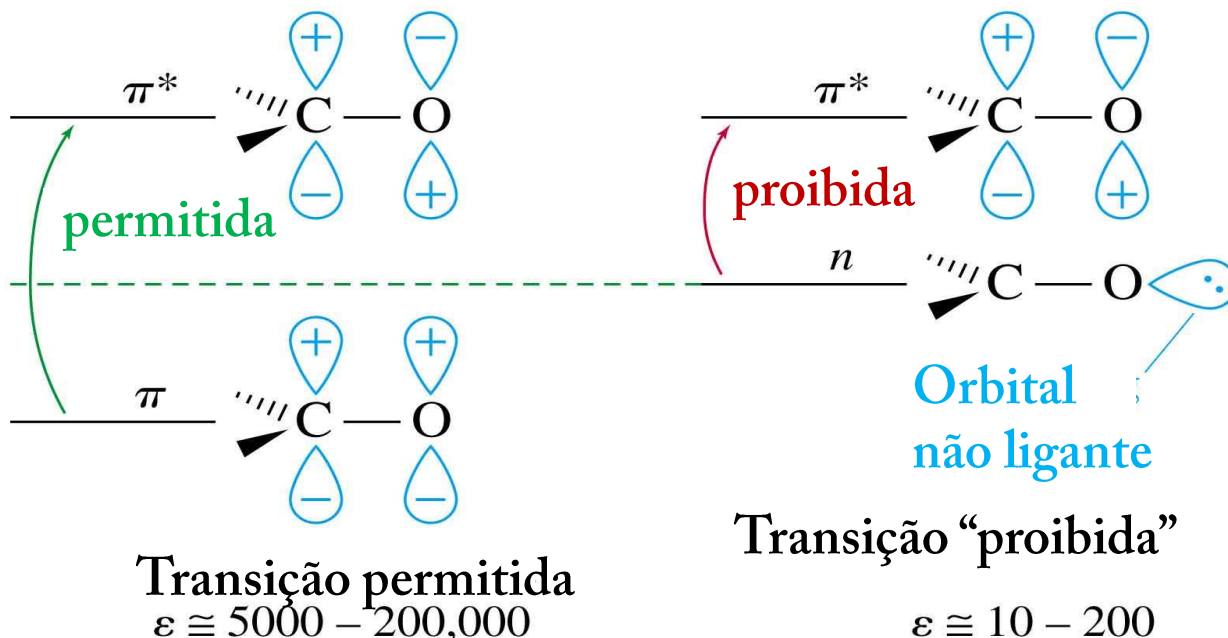
$$\lambda_{\text{max}} = 244 \text{ nm}, \epsilon = 12,500$$

=>

ANEXOS

Espectro UV, $n \rightarrow \pi^*$

- Ocorrência de transição “Proibida” pouco frequente.
- Pequena absortividade molar.



ANOTAÇÕES