



INSTITUTO FEDERAL

Rondônia
Campus Ji-Paraná

QUÍMICA ORGÂNICA III

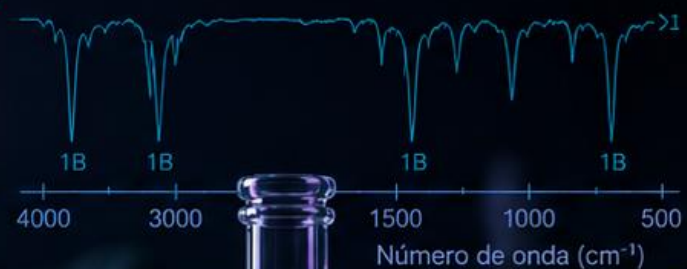
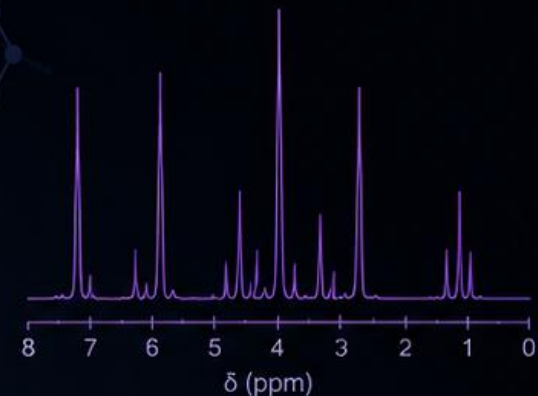
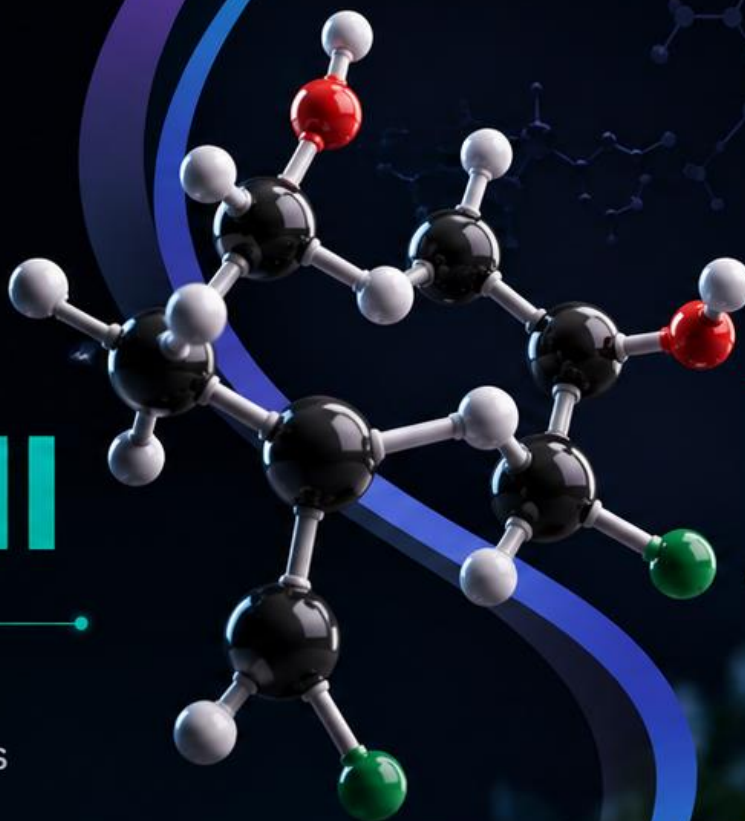
Estrutura, Reatividade, Transformações e
Reconhecimento Espectral de Moléculas Orgânicas



Prof. Dr. Rafael Vieira

Docente de Química Orgânica
IFRO Ji-Paraná

REAÇÕES DE CONDENSAÇÃO



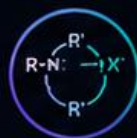
ESTRUTURA



REATIVIDADE



ESPECTROSCOPIA



MECANISMOS



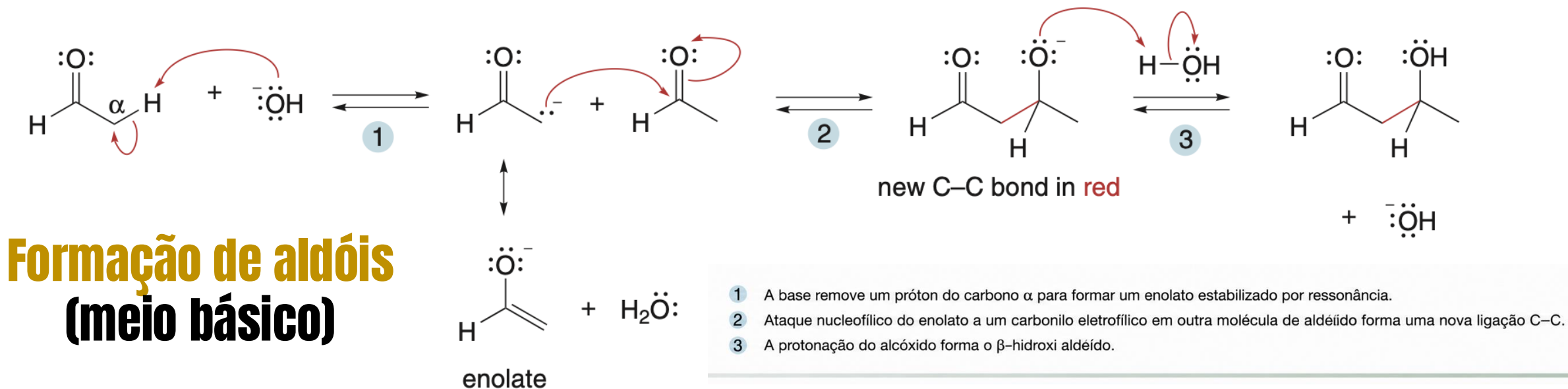
Da natureza à estrutura:
evidências que **revelam moléculas**.

REAÇÕES ALDÓLICAS:

ADIÇÃO DE ENÓIS E ENOLATOS A ALDEÍDOS E CETONAS

MAIS QUÍMICA DE ENOLATOS

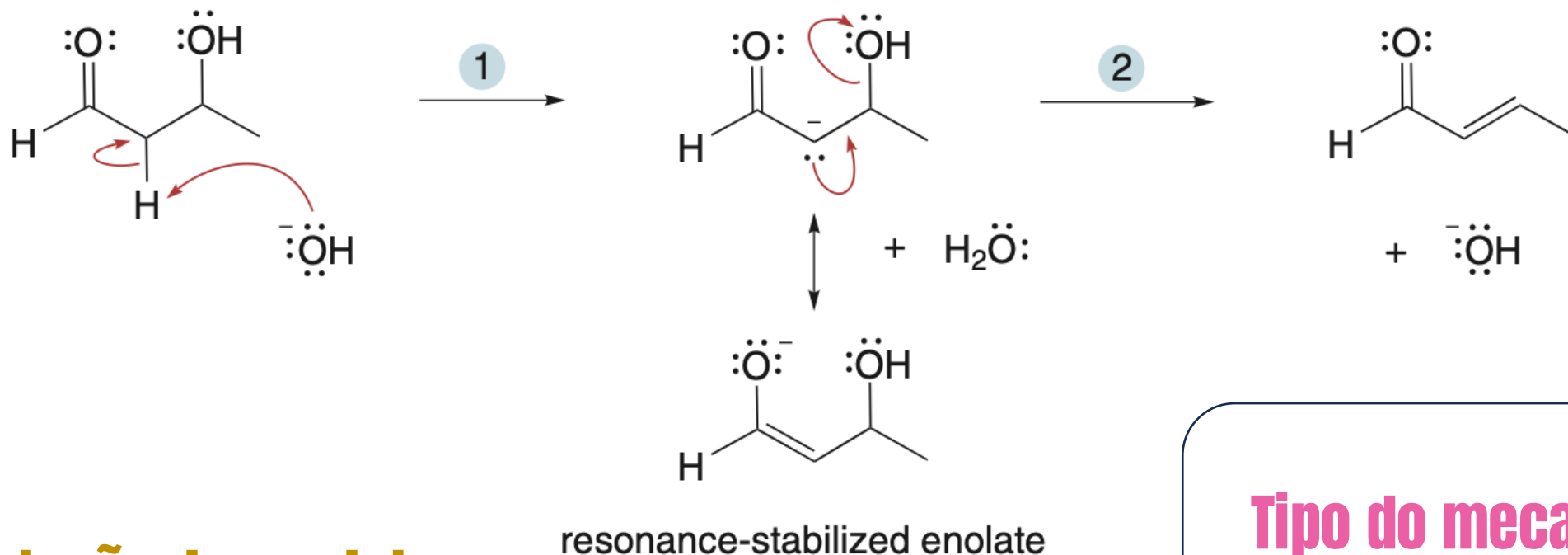
Uma **reação aldólica** começa com a adição de um enol ou enolato ao grupo carbonila de um aldeído ou cetona, formando um β -hidroxialdeído ou uma β -hidroxicetona como produto inicial.



REAÇÕES ALDÓLICAS:

ADIÇÃO DE ENÓIS E ENOLATOS A ALDEÍDOS E CETONAS

MAIS QUÍMICA DE ENOLATOS



Desidratação do produto
aldólico formado

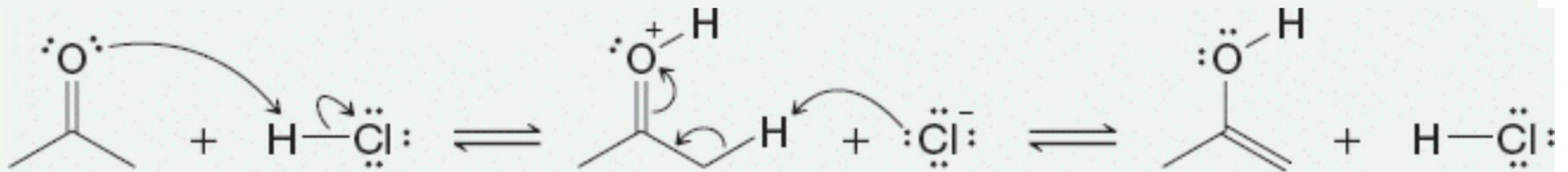
Tipo do mecanismo:
E1cB

REAÇÕES ALDÓLICAS:

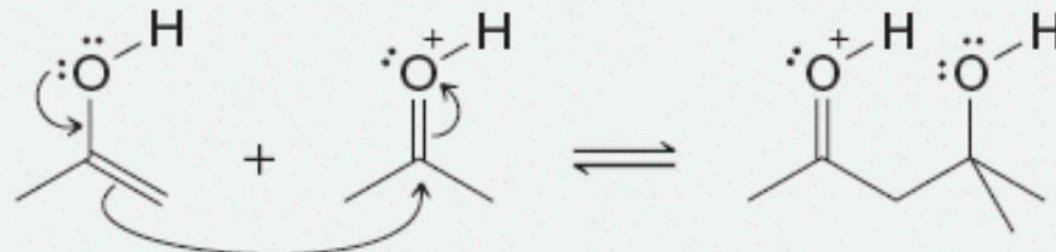
ADIÇÃO DE ENÓIS E ENOLATOS A ALDEÍDOS E CETONAS

MAIS QUÍMICA DE ENOLATOS

Formação de aldóis (meio ácido)



O mecanismo começa com a formação do enol catalisada por ácido.



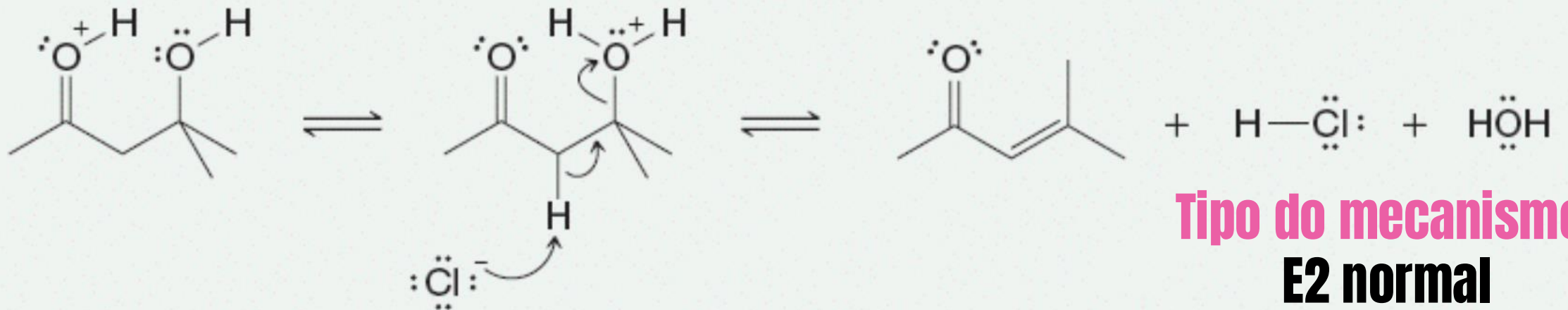
O enol é então adicionado ao grupo carbonila protonada de outra molécula de acetona.

REAÇÕES ALDÓLICAS:

ADIÇÃO DE ENÓIS E ENOLATOS A ALDEÍDOS E CETONAS

MAIS QUÍMICA DE ENOLATOS

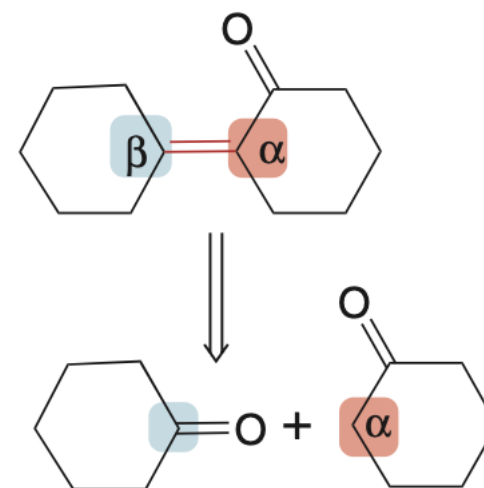
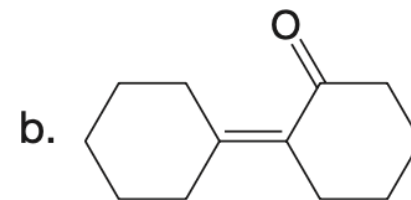
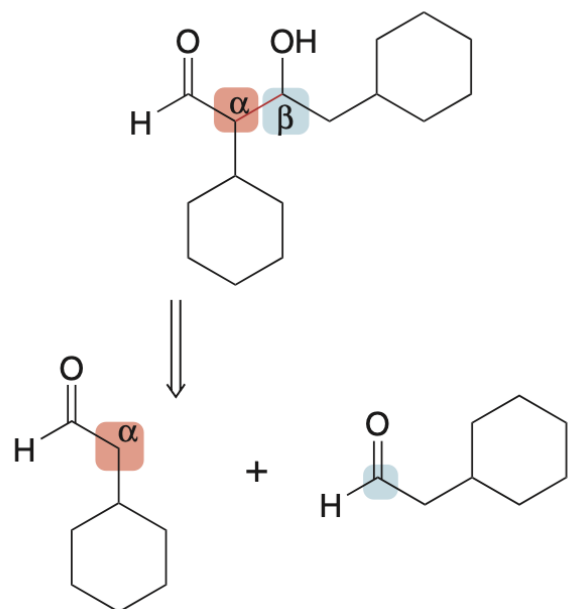
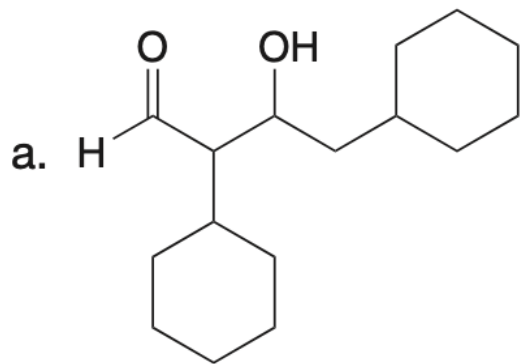
Formação de aldóis (meio ácido)



Finalmente, a transferência do próton e a desidratação levam ao produto.

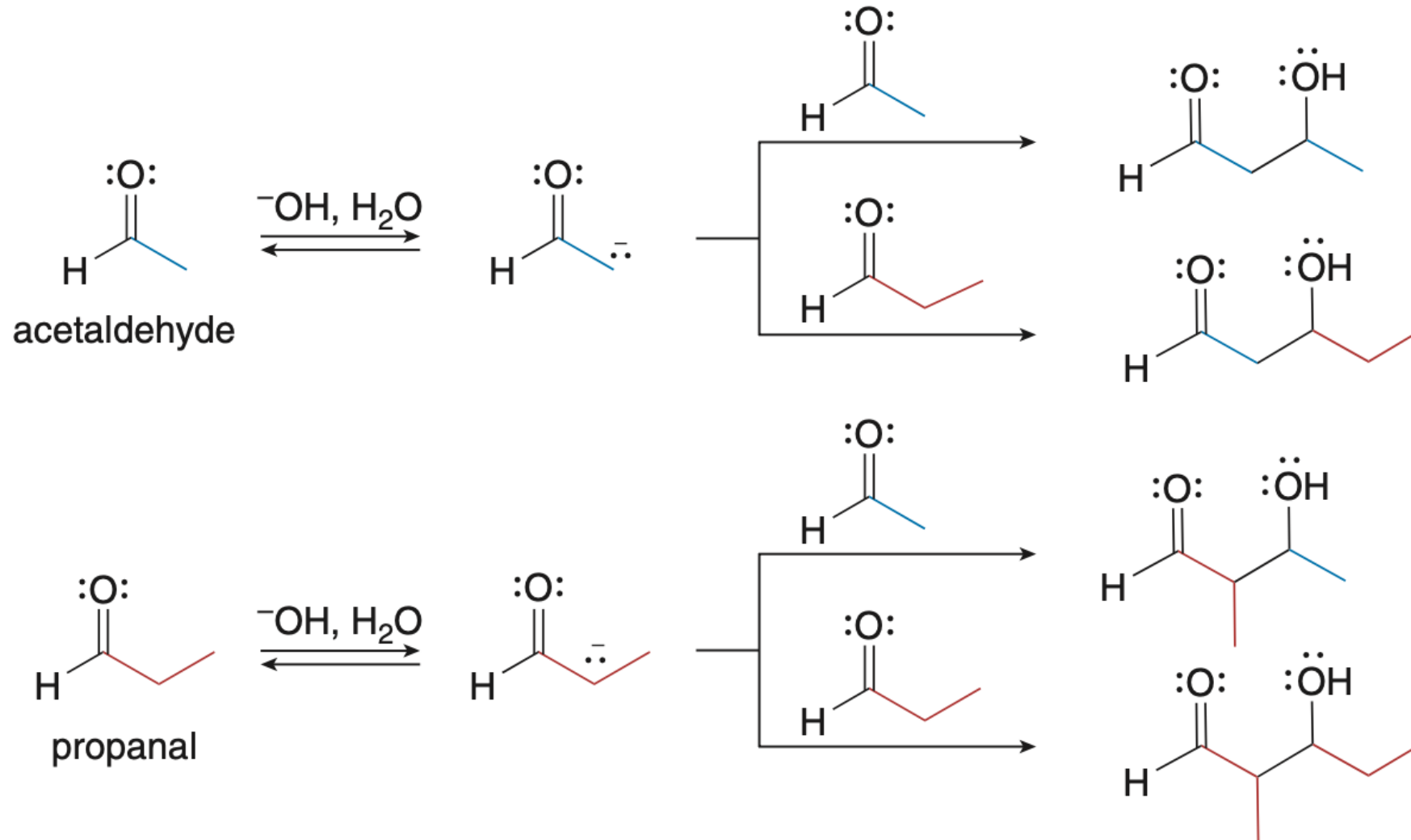
REAÇÕES ALDÓLICAS:

ANÁLISE RETROSSINTÉTICA



REAÇÕES ALDÓLICAS:

CRUZADAS

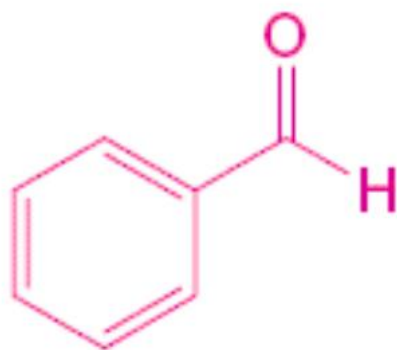


REAÇÕES ALDÓLICAS CRUZADAS: (COM BASE FRACA)

O reagente sem
hidrogênio α é
colocado na solução
contendo a base

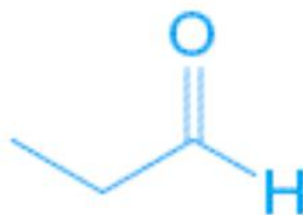
O reagente com
um hidrogênio α
é adicionado
lentamente

Produto

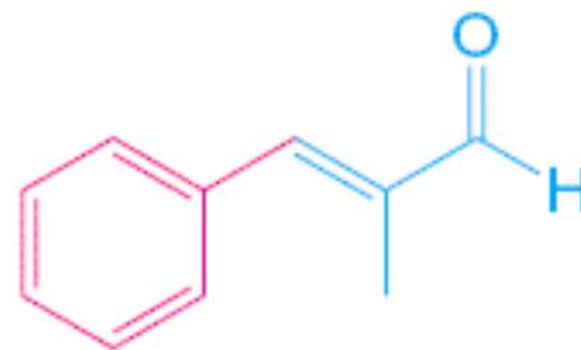
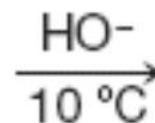


Benzaldeído

+



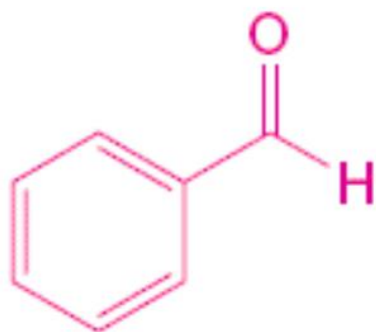
Propanal



2-Metil-3-fenil-2-propenal
(α -metilcinamalaldeído)
(68%)

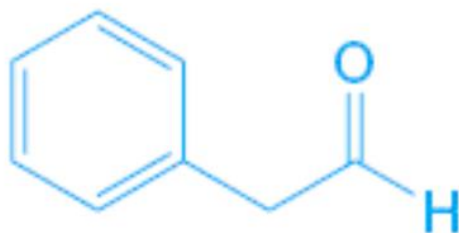
REAÇÕES ALDÓLICAS CRUZADAS: (COM BASE FRACA)

2

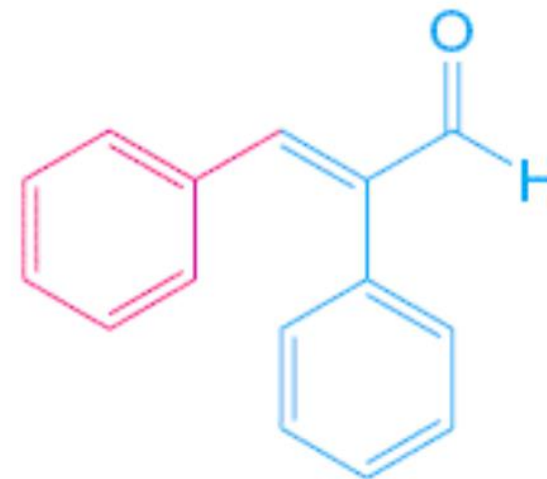
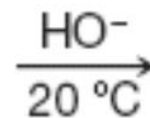


Benzaldeído

+

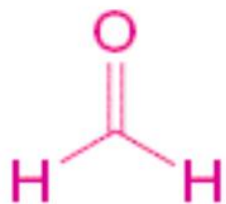


Fenilacetaldeído



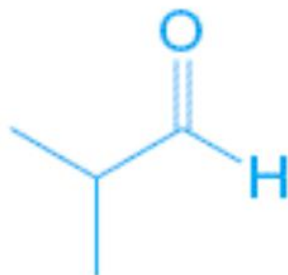
2,3-Difenil-2-propenal

3

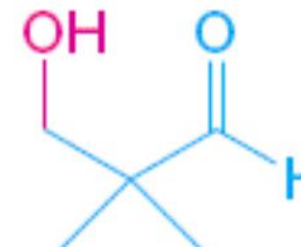
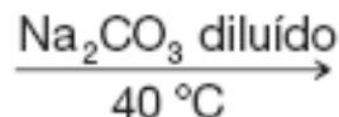


Formaldeído

+



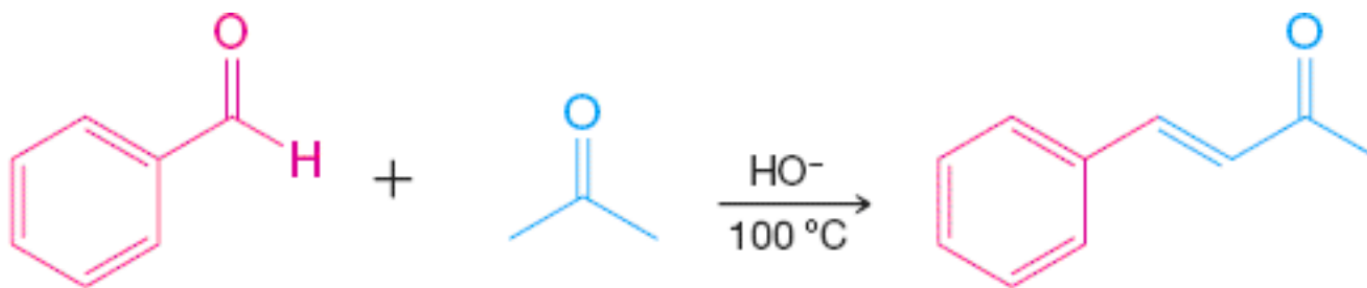
2-Metilpropanal



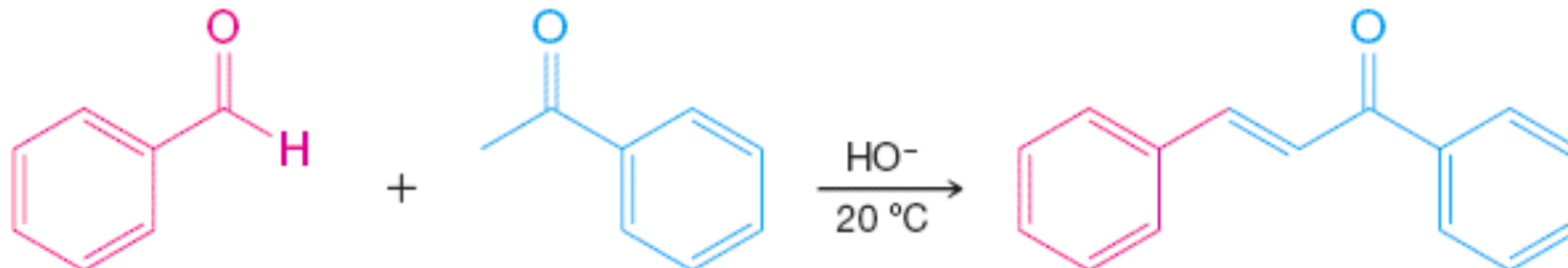
Hidroxi-2,2-dimetilpropanal
(>64%)

REAÇÕES ALDÓLICAS CRUZADAS: (COM BASE FRACA)

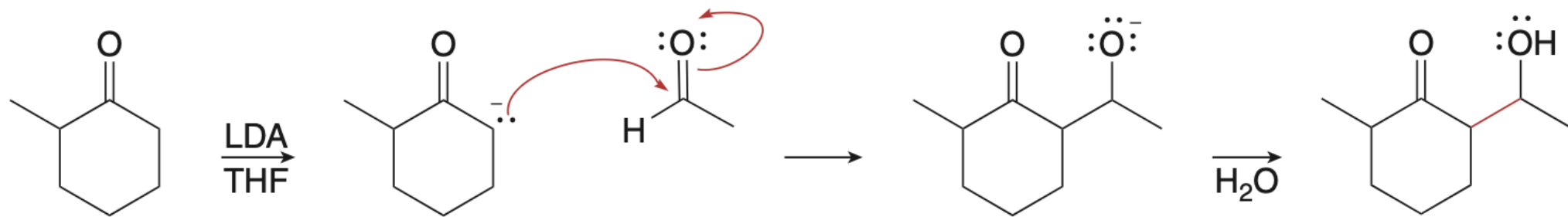
4



5



REAÇÕES ALDÓLICAS DIRECIONADAS: (COM BASE FORTE)



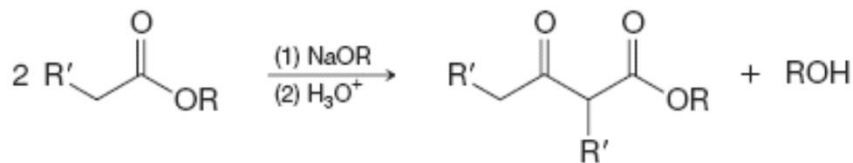
CINÉTICO OU TERMODINÂMICO?

REAÇÕES DE CONDENSAÇÃO E DE ADIÇÃO CONJUGADA DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS

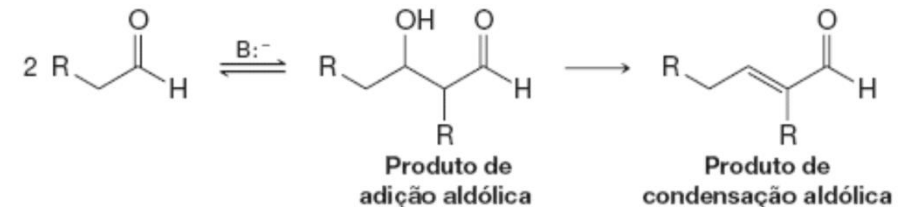
MAIS QUÍMICA DE ENOLATOS

EM REAÇÕES DE CONDENSAÇÃO DO GRUPO CARBONILA, O ENOL OU ENOLATO DE UM COMPOSTO CARBONÍLICO REAGE COM O GRUPO CARBONILA DE OUTRO COMPOSTO CARBONÍLICO, UNINDO OS DOIS REAGENTES. COMO PARTE DO PROCESSO, UMA NOVA MOLÉCULA DERIVADA DESSES REAGENTES “CONDENSA” (SE FORMA).

1 CONDENSAÇÕES DE CLAISEN



2 CONDENSAÇÃO ALDÓLICA

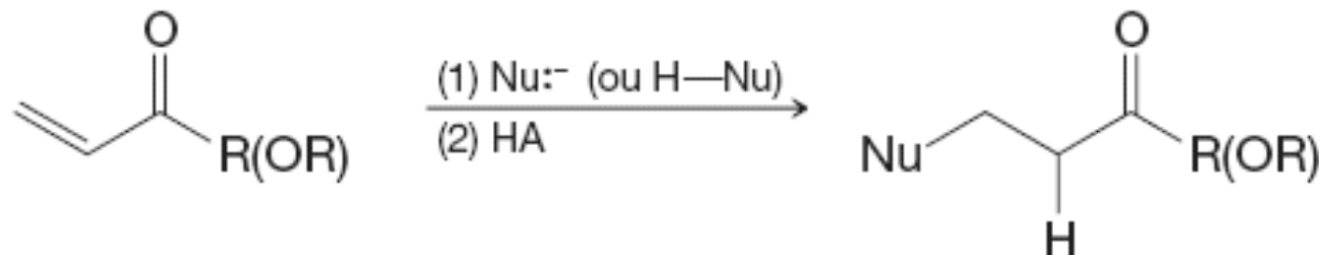


REAÇÕES DE CONDENSAÇÃO E DE ADIÇÃO CONJUGADA DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS

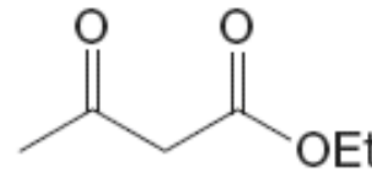
MAIS QUÍMICA DE ENOLATOS

Reações de **adição conjugada** envolvem um nucleófilo, frequentemente um enolato, que se adiciona a uma posição β de um composto carbonilado α,β -insaturado.

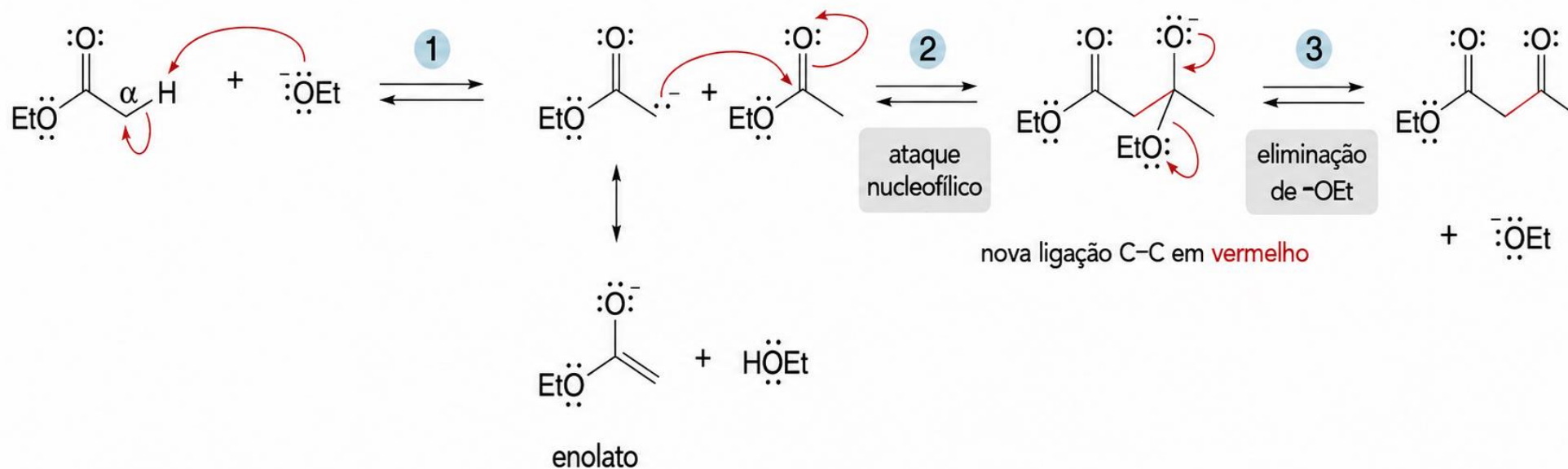
ADIÇÃO DE MICHAEL



CONDENSAÇÃO DE CLAISEN: SÍNTESE DE β -CETOÉSTERES

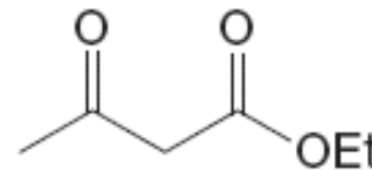


MAIS QUÍMICA DE ENOLATOS

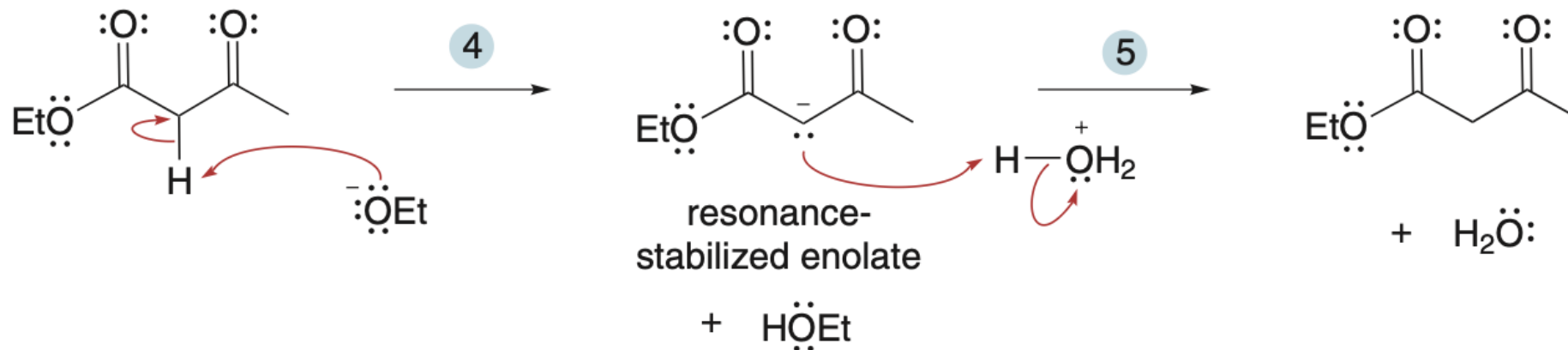


- 1** A base remove um próton do carbono α , formando um enolato estabilizado por ressonância.
- 2** Ataque nucleofílico do enolato a um carbonilo eletrofílico em outra molécula de éster, formando uma nova ligação C-C.
- 3** A perda do grupo de saída (EtO^-) forma um β -cetoéster.

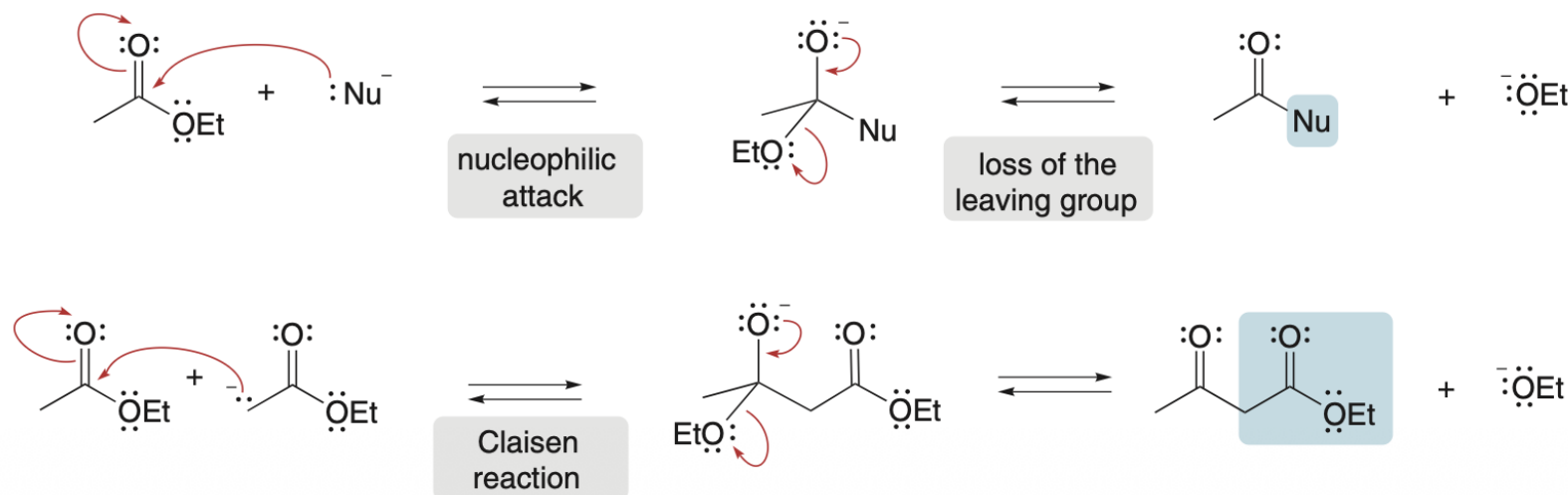
CONDENSAÇÃO DE CLAISEN: SÍNTESE DE β -CETOÉSTERES



MAIS QUÍMICA DE ENOLATOS



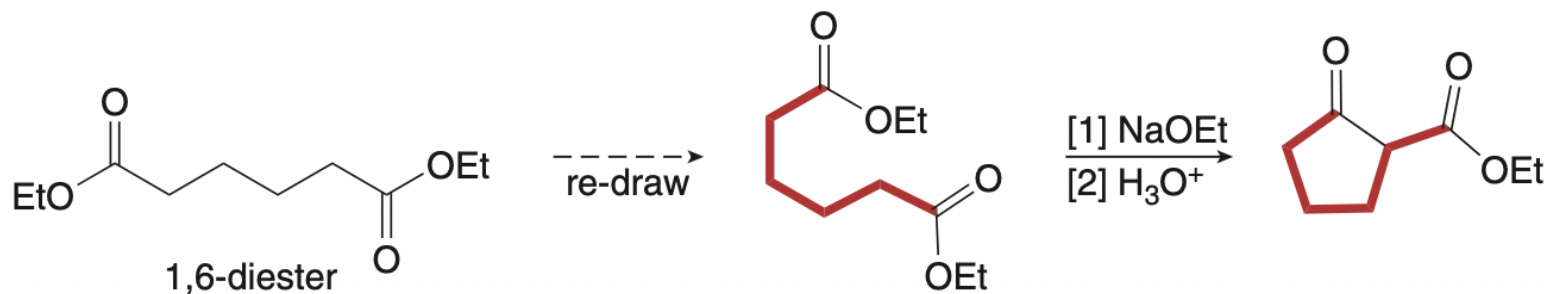
INSPIRAÇÃO DA REAÇÃO DE CLAISEN



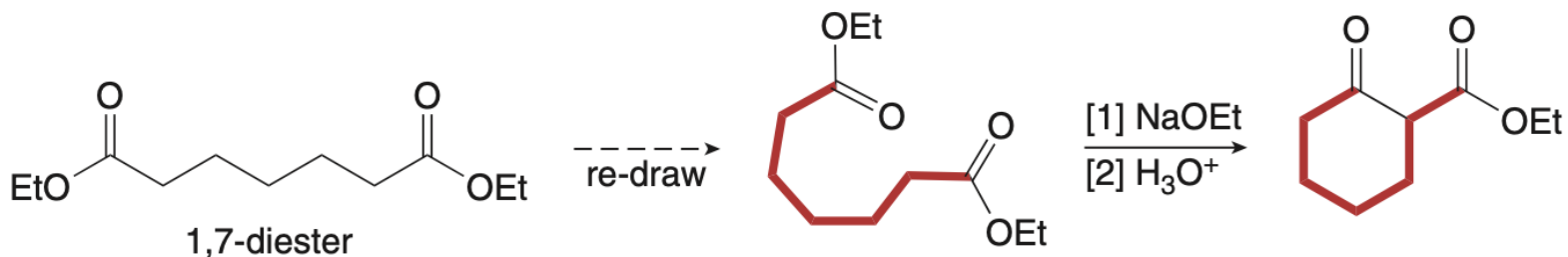
CONDENSAÇÃO DE CLAISEN INTRAMOLECULAR: CONDENSAÇÃO DE DIECKMAN

MAIS QUÍMICA DE ENOLATOS

EXERCÍCIO



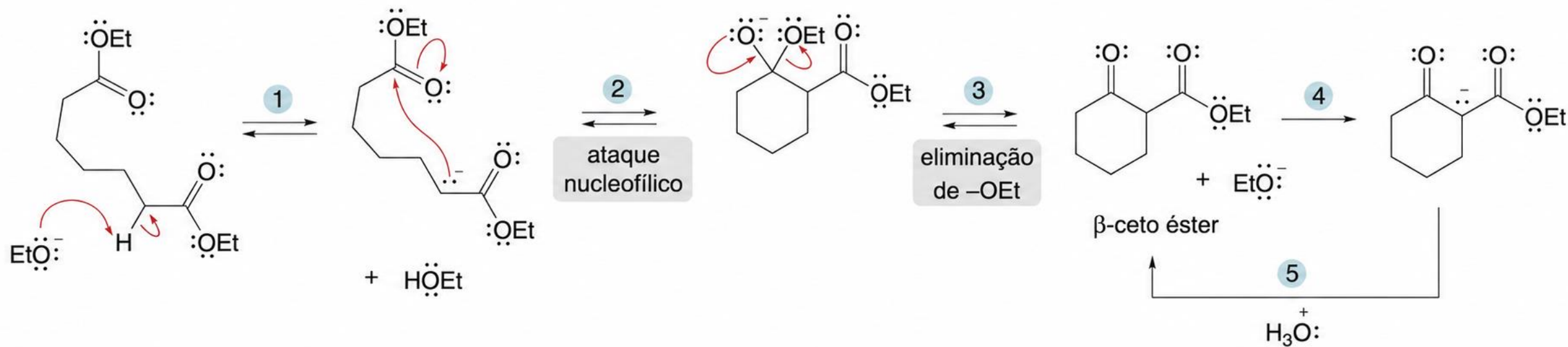
Exemplo 2



CONDENSAÇÃO DE CLAISEN INTRAMOLECULAR: CONDENSAÇÃO DE DIECKMAN



Mecanismo A Reação de Dieckmann

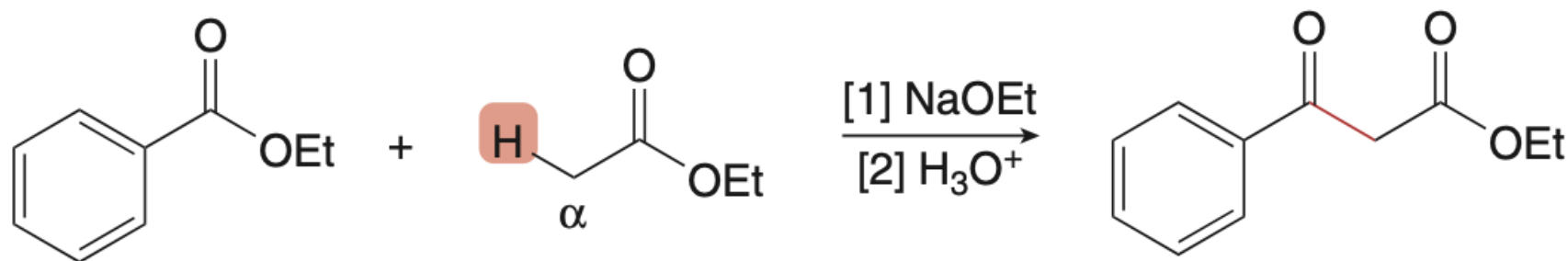


- 1 – 2 A base remove um próton do carbono α para formar um enolato, que ataca o carbonilo eletrofílico do outro éster para formar uma nova ligação C–C.
- 3 A eliminação de –OEt forma o β -cetoéster.
- 4 – 5 Nas condições básicas de reação, o próton entre os dois carbonilos é removido pela base para formar um enolato, que é protonado pelo ácido para reformar o β -cetoéster.

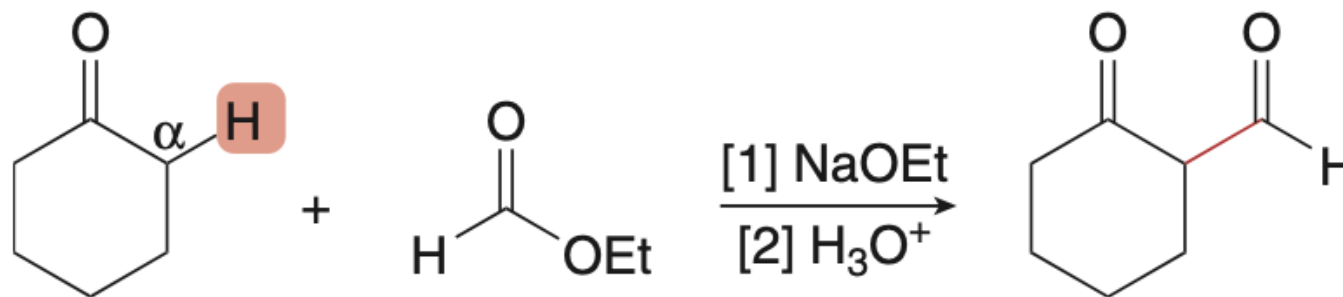
CONDENSAÇÃO DE CLAISEN CRUZADA:

CONDENSAÇÕES DE CLAISEN CRUZADAS SÃO POSSÍVEIS **QUANDO UM COMPONENTE ÉSTER NÃO POSSUI HIDROGÊNIOS ALFA** E, PORTANTO, É INCAPAZ DE FORMAR UM ÍON ENOLATO E SOFRER AUTOCONDENSAÇÃO.

Exemplo 1



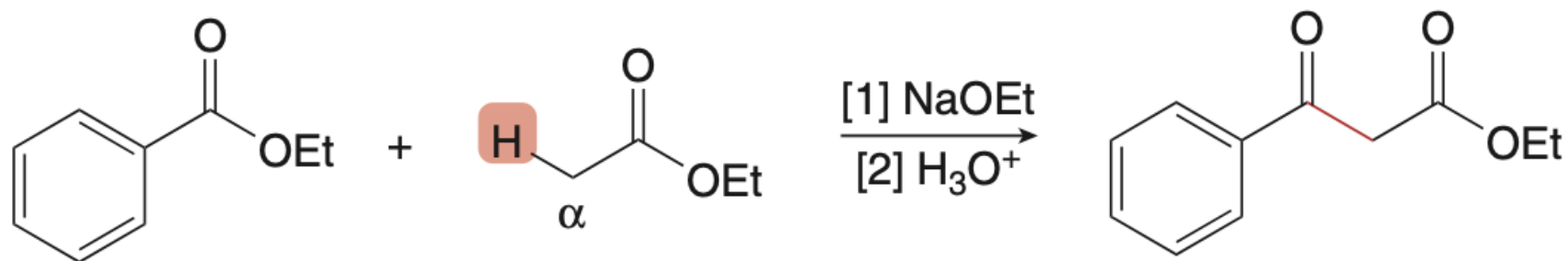
Exemplo 2



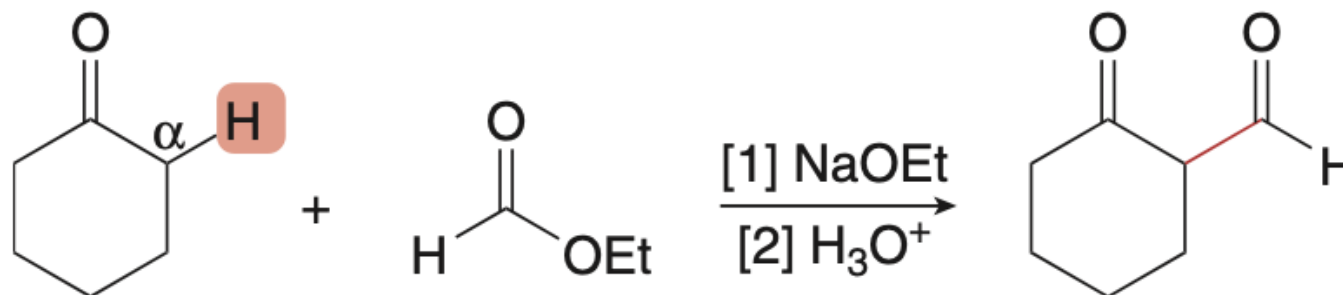
CONDENSAÇÃO DE CLAISEN CRUZADA:

CONDENSAÇÕES DE CLAISEN CRUZADAS SÃO POSSÍVEIS **QUANDO UM COMPONENTE ÉSTER NÃO POSSUI HIDROGÊNIOS ALFA** E, PORTANTO, É INCAPAZ DE FORMAR UM ÍON ENOLATO E SOFRER AUTOCONDENSAÇÃO.

Exemplo 1



Exemplo 2



PROFESSOR & PESQUISADOR

Dr. Rafael Vieira, Química Orgânica, Computacional & Machine Learning

Professor e pesquisador especializado em quimiometria, aprendizado de máquina e análise de produtos naturais, atuando na formação de novos pesquisadores na interseção entre química, estatística e ciência da computação.

[Ver Projetos](#)[Entrar em Contato](#)[ORCID ↗](#)