

REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO ALDÓLICA - SÍNTESE DA DIBENZALACETONA

META

Evidenciar um dos mecanismos mais versáteis de reação de formação de ligação C—C: reação de adição nucleofílica nas condensações aldólicas

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
promover a obtenção da Dibenzalacetona

PRÉ-REQUISITOS

Nomenclatura de compostos orgânicos; teoria envolvida nas reações de condensação aldólica de aldeídos e cetonas.

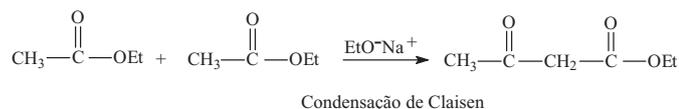
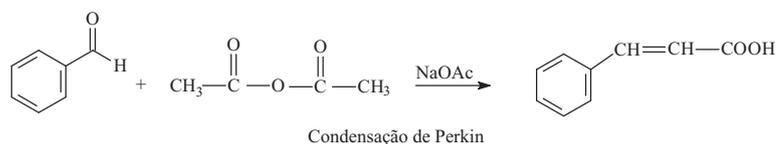


(Fontes: <http://ilusentylife.files.wordpress.com>)

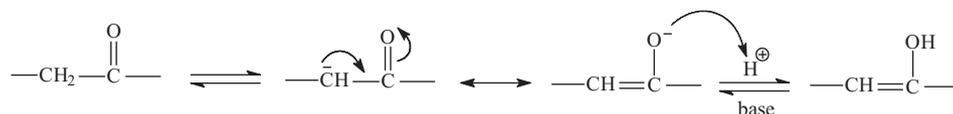
INTRODUÇÃO

Muito bem! Hoje você fará a sua última aula experimental de química orgânica deste semestre. Porém, antes de iniciar os seus trabalhos, faça uma boa revisão dos mecanismos envolvidos nas reações de condensação aldólica para que você possa ter um bom proveito desta aula.

Como já é do seu conhecimento, as condensações aldólicas podem ser catalisadas por ácidos, bases e enzimas. No entanto, no laboratório a catálise básica é a mais comumente utilizada enquanto que os sistemas biológicos fazem uso da catálise enzimática. Na verdade, o grupo carbonila é considerado como o grupo chave na química orgânica. Por tal motivo, as condensações catalisadas por bases nas quais intervenham os compostos carbonílicos serão as reações mais importantes para a formação de ligação carbono-carbono. Entre as muitas e importantes reações de catálise básica destacam-se as condensações de Perkin e Claisen, as quais são mostradas a seguir:

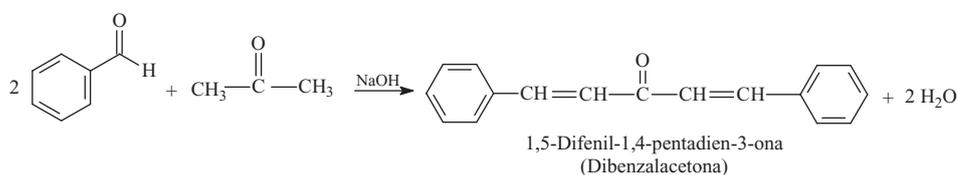


Todas estas reações de condensação estão relacionadas por duas características: a presença de um composto carbonílico, que atua como eletrófilo e de um ácido carbonado, a partir do qual se forma um nucleófilo, carbânion. Se for empregado outro composto carbonílico como ácido carbonado, sua acidez é devida normalmente a capacidade de formar íons enolatos estáveis. A deslocalização da carga de um íon enolato confere a esse uma estabilidade considerável. Um próton ligado a um átomo de carbono adjacente a uma função carbonila é considerado ácido pelo grupo eletronegativo adjacente. O ânion resultante está estabilizado pela formação de um íon enolato. Como mostrado a seguir, existe duas formas de ressonância deste íon enolato:



Na prática, o que acontece é o seguinte: o tratamento dos aldeídos enolizáveis com base como catalisador leva a formação de α -hidroxi-aldeídos em temperaturas baixas e a aldeídos α,β -insaturados em temperaturas mais altas. A reação ocorre pelo ataque do enolato à carbonila. A adição de aldol com carbonilas de cetonas é energeticamente desfavorável. Para obter a condensação de aldol de cetonas, são necessárias condições especiais, isto é, a remoção da água ou do aldol formado na reação.

Nesta prática você fará uma condensação aldólica clássica, preparando o composto conhecido como dibenzalacetona a partir do benzaldeído (eletrófilo) e da acetona (nucleófilo, ácido carbonado), utilizando hidróxido de sódio como catalisador alcalino.



Durante a reação, uma β -hidorxi cetona é produzida inicialmente, mas frequentemente não isolada porque pode eliminar água rapidamente e então a reação prossegue até a formação do produto de desidratação que é um sistema conjugado estabilizado. A única diferença importante entre esta reação e a autocondensação do acetaldeído é o passo da desidratação que fornece um composto carbonílico α - β -insaturado. Note também que na acetona existem dois grupos com hidrogênios ácidos, os dois grupos metila em cada lado da carbonila da cetona. Uma vez ocorrido uma condensação, a mesma reação pode ocorrer no outro extremo da molécula.

Tabela 1 – Propriedades físicas dos reagentes e produtos

Nome	P. Ebulição (°C)	n_D^{30}	Densidade (g/mL)	Solubilidade
Benzaldeído	178,1	1,5463	1,04	água, etanol, acetona
Acetona	56,2	1,3588	0,79	água, etanol
Dibenzalacetona*				etanol

Ponto de fusão do isômero trans,trans, 110-111 °C

Agora que já reviu a toda teoria envolvida nas reações de condensação aldólica, você certamente está apto a conduzir o seu experimento. Mãos a obra!

Procedimento

Dissolva 4,0g de hidróxido de sódio (caustico!) em 40 mL de água em um béquer de 100mL. Adicione 30 mL de etanol resfriando a solução a 20 °C.

Junte 4,2g de benzaldeído (CUIDADO: pode causar dermatites) e 1,2g de acetona em frasco Erlenmeyer de 125mL. Agite o frasco Erlenmeyer para homogeneizar a solução.

Adicione aproximadamente a metade da solução benzaldeído (solução do Erlenmeyer) à solução do hidróxido (solução do Béquer) sob agitação

vigorosa (um agitador magnético também pode ser usado). Agite a mistura por 10 min. Após este período adicione o restante da solução benzaldeído-acetona. Continue agitando por mais 30 min.

Filtre a vácuo o sólido amarelo pressionando os cristais. Em seguida transfira os cristais para um beaker limpo. Adicione 100 mL de água e agite até a formação de uma pasta.

Verifique o pH da solução amarelada pastosa caso esteja fortemente alcalina, filtre à vácuo lavando o precipitado com água. O produto cristaliza com etanol ou acetato de etila.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Lembre sempre que você deverá estar atento durante todo o experimento para observar e anotar todas as possíveis mudanças que podem ocorrer durante uma reação química, tais como: coloração, odor, desprendimento de gás, temperatura etc.

O benzaldeído é facilmente oxidado a ácido benzoico. Para evitar a oxidação do benzaldeído, mantenha o frasco fechado.

CONCLUSÃO

Esta aula foi importante porque nela você teve a oportunidade de acompanhar na prática todo o procedimento envolvido numa das estratégias mais empregadas de formação de ligação carbono-carbono, as reações de condensação aldólica. Neste experimento você sintetizou a dibenzalacetona a partir da reação do benzaldeído e propanona.



RESUMO

As condensações aldólicas podem ser catalisadas por ácidos, bases e enzimas. No entanto, no laboratório a catálise básica é a mais comumente utilizada. Nesta aula, tratamos de uma das estratégias mais empregadas de formação de ligação carbono-carbono, o ataque de um íon enolato ao carbono de uma carboníla. O produto desta reação é um composto carbonilado β -hidroxilado que frequentemente sofre eliminação de água, formando aldeídos e cetonas α,β -insaturados. Neste procedimento foi sintetizada a dibenzalacetona a partir da reação do benzaldeído com a propanona em meio básico.

AUTOAVALIAÇÃO

1. Proponha o mecanismo de reação para a formação da dibenzalacetona.
2. Neste experimento, qual o rendimento da dibenzalacetona?
3. Sugira uma modificação do procedimento experimental para obtermos o benzalacetona em vez da dibenzalacetona.
4. Qual o produto de oxidação do benzaldeído nesta experiência?
5. Qual seria o produto de redução (NaBH_4) do benzaldeído?
6. Caso se utilize somente o benzaldeído e adicionássemos à solução do hidróxido, que tipo de reação se procede e que produto (s) devemos esperar?

**REFERÊNCIAS**

- Durst, H. D. e Gokel, G.W. “Química Orgânica Experimental”. Editorial Reverté, S. A. (1985)
- Fessenden, R.J. e Fessenden, J.S. “Techniques and Experiments for Organic Chemistry”. Willard Grant Press.(1983)
- Eaton, D.C., Laboratory Investigation in Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, 1989, p. 461-465.