

REAÇÕES DOS ALDEÍDOS E CETONAS

META

Compreender a reatividade química do grupo carbonila, entendendo o tipo de ataque que esse grupo sofre.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

entender a estrutura do grupo carbonila;

explicar a reatividade dos aldeídos em relação às cetonas ao ataque nucleofílico;

compreender o mecanismo de ataque nucleofílico; e

explicar a acidez do hidrogênio alfa ao grupo carbonila.

PRÉ-REQUISITOS

Para essa aula é necessário lembrar a estrutura do grupo carbonila e a sua reatividade .
Teoria da ressonância.

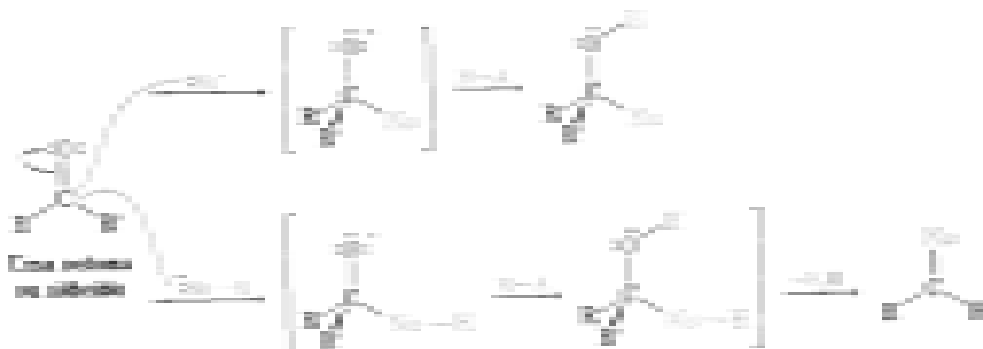


A uva é formada por compostos químicos que influenciam a estrutura do vinho e estão representados principalmente por ésteres, terpenos, álcoois, ácidos, **aldeídos e cetonas** (carbonílicos), além de ser fonte de vitamina C (Fonte: www.diaadia.pr.gov.br).

INTRODUÇÃO

Na 1ª aula vocês aprenderam distinguir um aldeído e uma cetona, assim como a sua nomenclatura, além de estudar as propriedades físicas dos mesmos. Nessa aula iremos estudar as propriedades químicas dos aldeídos e cetonas que são muito semelhantes. No entanto, a presença do 2º grupo **R** numa cetona afeta as propriedades destes compostos de duas maneiras:

- a- Os aldeídos são facilmente oxidados, enquanto que nas cetonas isso acontece com dificuldade.
- b- Normalmente os aldeídos são mais reativos do que as cetonas em relação à adição nucleofílica, que é a reação característica do grupo carbonila.



A soja possui enzimas denominadas lipoxigenases que, quando em contato com a água fria, iniciam uma reação que produz compostos como os aldeídos, cetonas e álcoois, responsáveis pelo sabor desagradável do grão (Fonte: www.portalaradiorural.com.br).

CONSIDERAÇÕES GERAIS

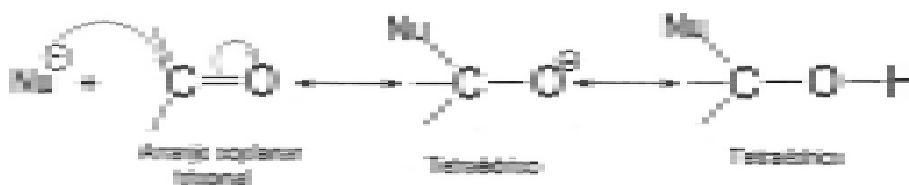
Uma reação muito característica dos aldeídos e cetonas é uma adição nucleofílica à dupla ligação carbono-oxigênio. Os aldeídos e cetonas são especialmente sensíveis às adições nucleofílicas por causa das características estruturais vistas na 1ª aula.

ADIÇÕES NUCLEOFÍLICAS À DUPLA LIGAÇÃO CARBONO-OXIGÊNIO

- O arranjo trigonal coplanar dos grupos em torno da carbonila, implica em que o carbono carbonílico seja relativamente exposto ao ataque por cima ou por baixo.
- A carga parcial positiva no carbono carbonílico significa que ele é especialmente sensível ao ataque por um nucleófilo.
- A carga parcial negativa sobre o oxigênio da carbonila significa que a adição nucleofílica é sensível à catálise ácida.

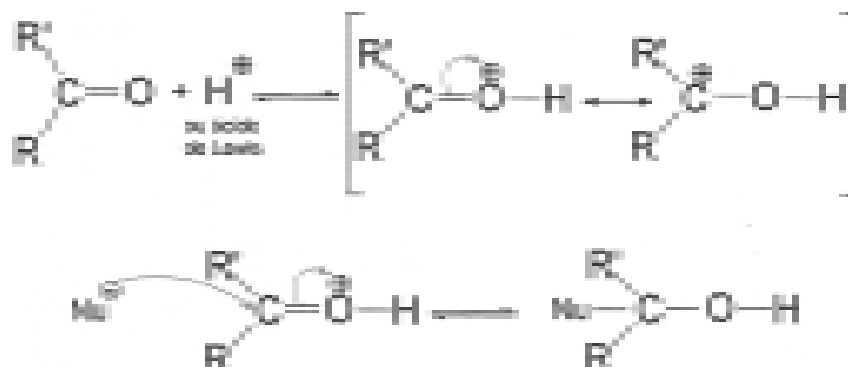
A adição nucleofílica à dupla ligação carbono-oxigênio ocorre de dois modos gerais:

1. Na presença de um reagente que consiste de um nucleófilo forte e de um eletrólito fraco. A adição geralmente ocorre como se segue:



Neste tipo de adição, o nucleófilo usa seu par de elétrons para formar uma ligação com carbono carbonílico. Enquanto isto acontece, um par de elétrons da ligação δ (carbono-oxigênio) se desloca na direção do oxigênio da carbonila e o estado de hibridação do carbono passa de sp^2 para sp^3 . O aspecto importante desta etapa é habilidade do oxigênio da carbonila de acomodar o par de elétrons da dupla ligação. Na segunda etapa, o oxigênio se associa a um eletrófilo (geralmente um próton). Isso acontece porque o oxigênio agora está mais básico (sustenta uma carga negativa inteira).

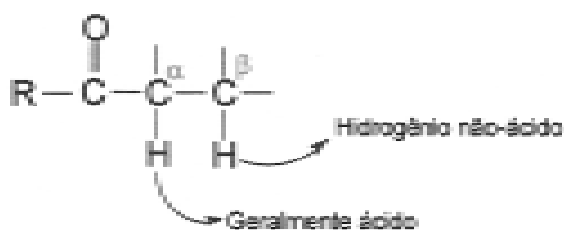
2. O segundo mecanismo geral que opera em adições nucleofílicas às duplas ligações carbono-oxigênio é um mecanismo catalisado por ácido.



Compostos carbonílicos tratados com ácidos fortes e nucleófilos fracos. Na 1ª etapa, o ácido taca um par de elétrons do oxigênio da carbonila (o composto carbonílico protonado resultante é muito reativo ao ataque nucleofílico por causa da 2ª estrutura de ressonância). A 2ª estrutura contribui apreciavelmente porque a carga positiva está no **C** e não no **O** (mais eletronegativo).

O TAUTOMERISMO CETO-ENÓLICO

Outra característica dos compostos carbonílicos é uma acidez incomum dos hidrogênios ligados ao carbono adjacente ao grupo carbonila (geralmente chamados de hidrogênios α , e o carbono ao qual eles estão ligados é chamado de carbono α).



Quando se diz que os hidrogênios α são ácidos, isto significa que eles são excepcionalmente ácidos para hidrogênios ligados ao carbono.

- Quando um composto carbonílico perde um próton α , o ânion que se forma é estabilizado por ressonância.

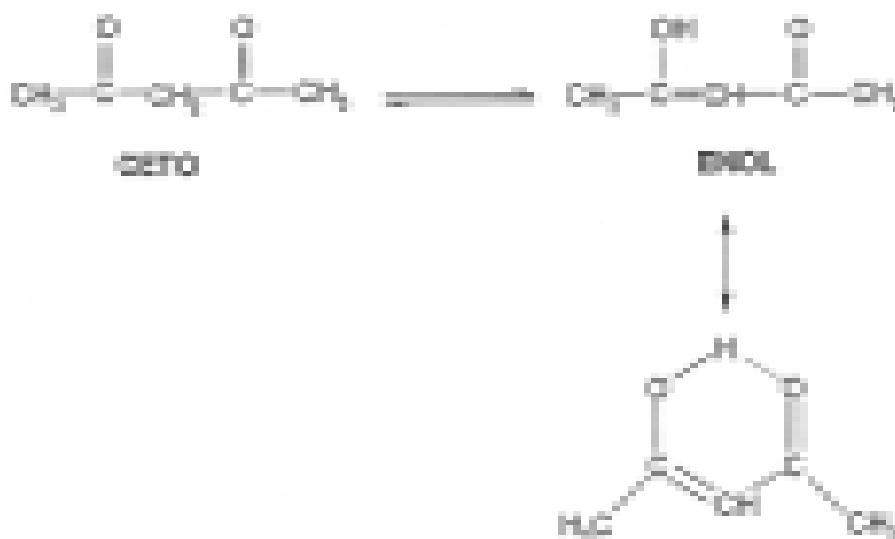


- O híbrido então pode ser representado da seguinte maneira:



- A forma enólica de aldeídos e cetonas simples, no equilíbrio, geralmente é menor que 1%, à temperatura ambiente. Porém, pode aproximar-se de 100% em dicetonas, cuja forma enólica é estabilizada por *ligações de hidrogênio intramoleculares*.

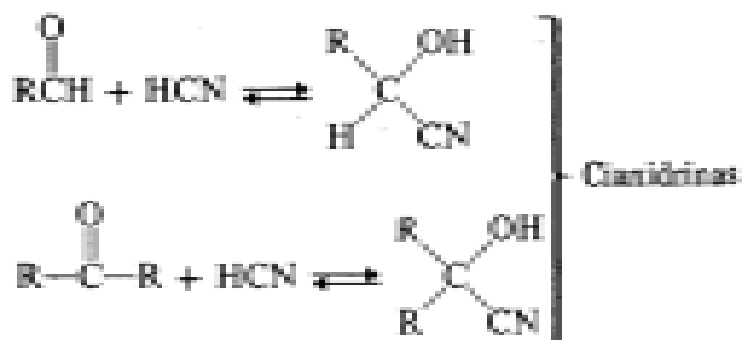
Ex: 2,4-pentanediona



REAÇÕES

A ADIÇÃO DE CIANETO DE HIDROGÊNIO

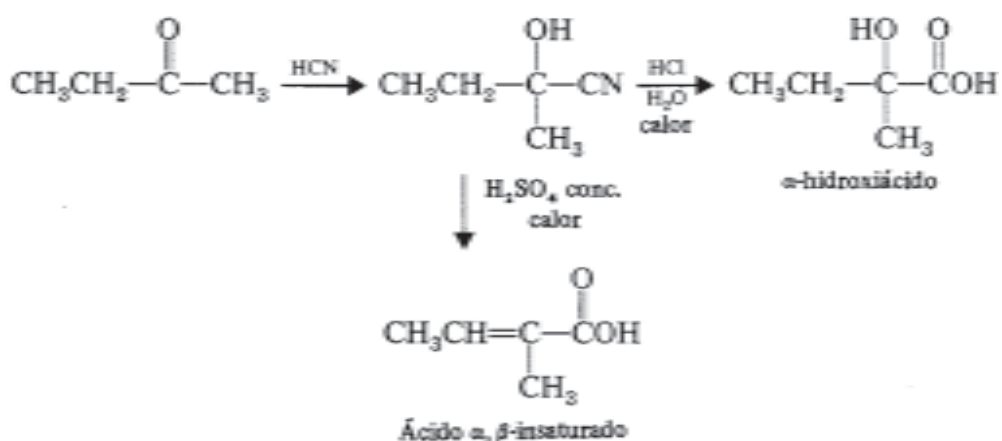
O cianeto de hidrogênio adiciona-se aos grupos carbonila dos aldeídos e da maioria das cetonas, formando os compostos chamados cianidrinas. As cetonas nas quais o grupo carbonila é muito impedido não sofrem esta reação.



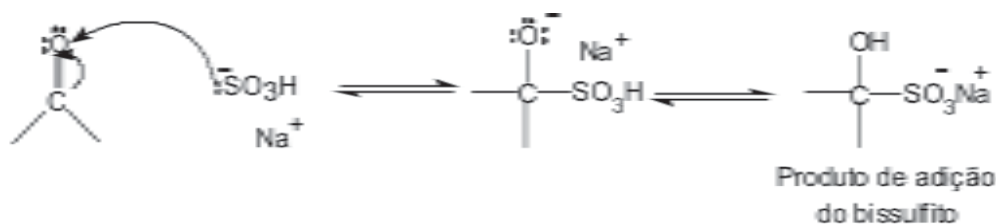
Mecanismo



As cianidrinas são intermediários úteis em sínteses orgânicas. Dependendo das condições usadas, a hidrólise ácida converte as cianidrinas em α -hidroxiácidos ou em ácidos α - β -insaturados.



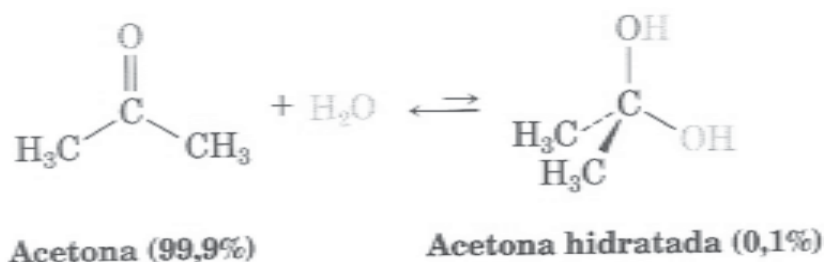
Adição de Bissulfito de sódio (NaHSO_3)



Esta reação ocorre com os aldeídos e algumas cetonas. A maioria das cetonas superiores não dá bons rendimentos dos produtos de adição com bissulfito porque a adição é muito sensível ao impedimento estereo.

ADIÇÃO DE ÁGUA: HIDRATAÇÃO

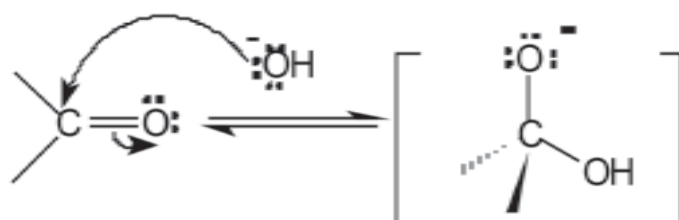
Os aldeídos e as cetonas reagem com a água para produzir 1,1-dióis, ou dióis geminais (gem). A reação de hidratação é reversível e um diol gem pode eliminar a água para regenerar um aldeído e uma cetona.



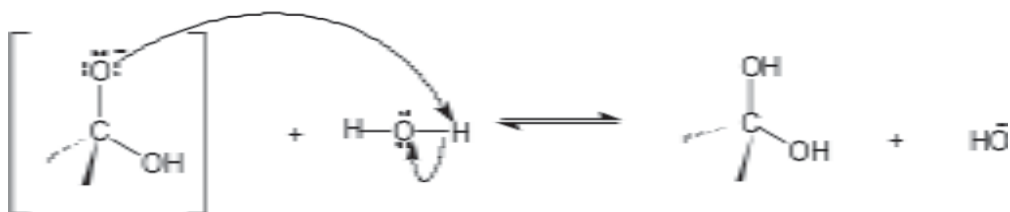
A posição exata de equilíbrio entre um diol e um aldeído ou uma cetona depende da estrutura do composto carbonílico.

MECANISMO: HIDRATAÇÃO CATALISADA POR BASE

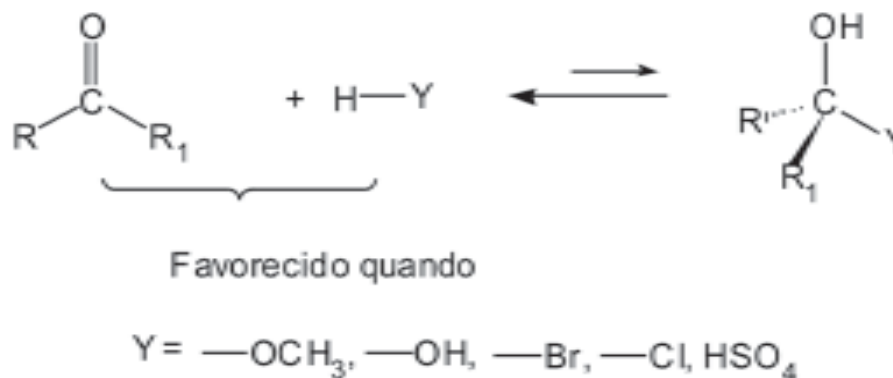
1ª Etapa: O nucleófilo, o íon hidróxido, adiciona-se ao grupo carbonila da cetona ou do aldeído para produzir um íon alcóxido intermediário.



2ª Etapa: O intermediário básico, o íon alcóxido, abstrai um próton (H^+) da água para produzir um diol gem e regenerar o íon hidróxido.

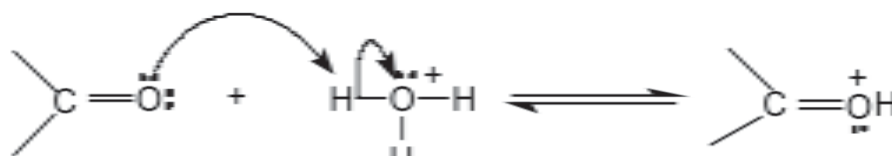


A reação de hidratação, também pode ser catalisada por ácido, onde a reação inicia com a protonação do átomo de oxigênio da carbonila, o qual coloca uma carga positiva sobre o oxigênio e torna o grupo carbonila mais eletrofílico.

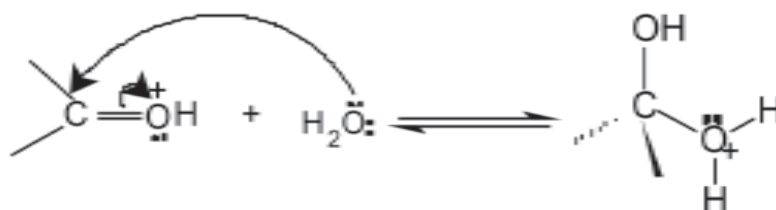


MECANISMO: HIDRATAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO

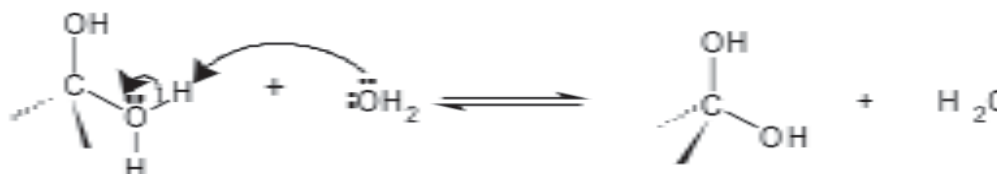
1ª Etapa: O catalisador ácido protona o átomo de oxigênio básico da carbonila, tornando a cetona ou o aldeído um receptor muito melhor de nucleófilos.



2ª Etapa: A adição nucleofílica de água neutra produz um diol gem protonado.

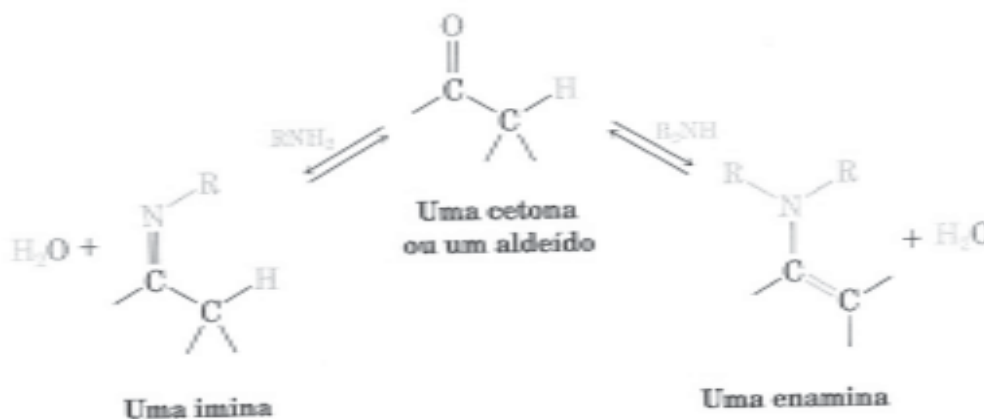


3ª Etapa: A perda de um próton regenera o catalisador ácido e gera o produto neutro diol gem.



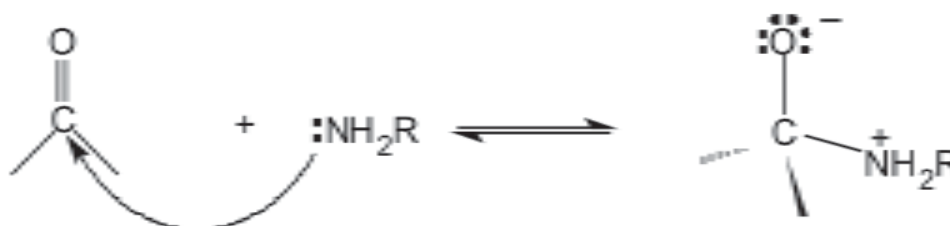
ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA DE AMINAS: FORMAÇÃO DE IMINA E ENAMINAS

As aminas primárias, RNH_2 , adicionam-se a aldeídos e cetonas para produzir as **iminas**, $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}$. As aminas secundárias, R_2NH , adicionam-se similarmente para produzir **enaminas**, $\text{R}_2\text{N}-\text{CR}=\text{CR}_2$. As iminas são importantes intermediários em muitos caminhos metabólicos.



MECANISMO: FORMAÇÃO DE IMINAS

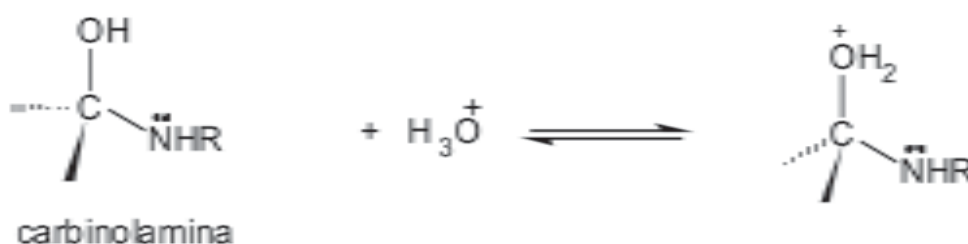
1ª Etapa: Ataque nucleofílico na cetona ou no aldeído pelos elétrons do par isolado da amina levando a um intermediário tetraédrico dipolar.



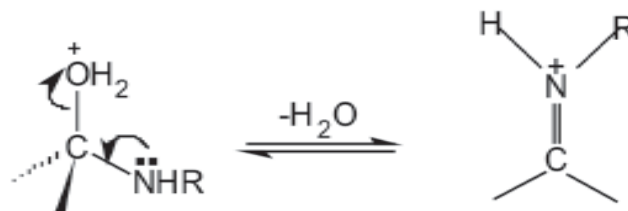
2ª Etapa: Um próton é então transferido a partir do nitrogênio a um oxigênio, produzindo uma carbinolamina neutra.



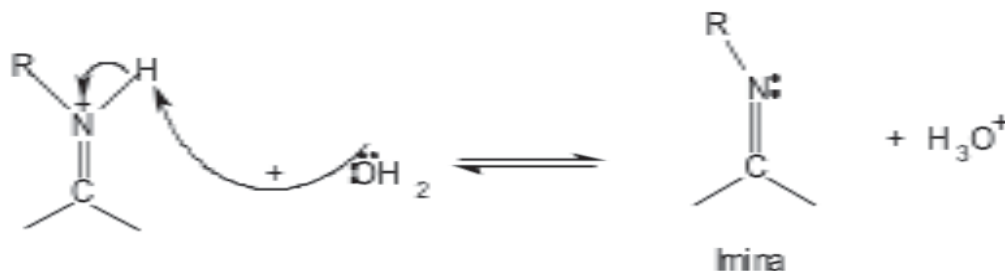
3ª Etapa: O catalisador ácido protona o oxigênio da hidroxila



4ª Etapa: Os elétrons do par isolado do nitrogênio expulsa a água, dando um íon imínio.



5ª Etapa: A perda do próton do nitrogênio gera, então, uma imina neutra.

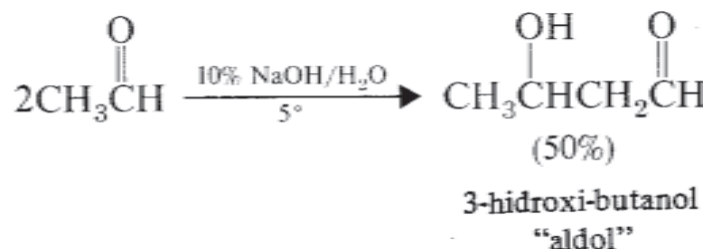


A ADIÇÃO ALDÓLICA: A ADIÇÃO DE ÍONS ENOLATOS A ALDEÍDOS E CETONAS

Quando em presença de um pouco de hidróxido de sódio diluído em água ao acetaldeído, à temperatura ambiente (ou abaixo), ocorre uma di-

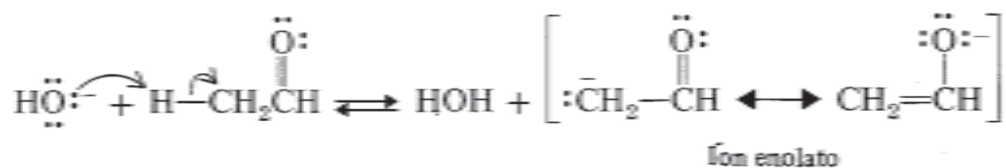
merização e se forma o 3-hidróxi-butanal, que tem o nome comum de **aldol** e as reações deste tipo geral vieram a ser conhecidas como *adições aldólicas* (ou *condensação aldólica*).

Esquema Geral:

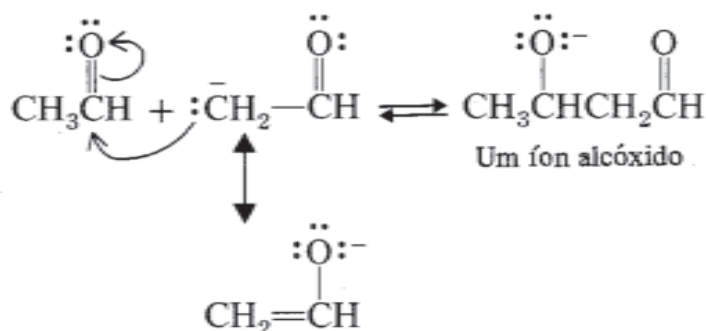


MECANISMO

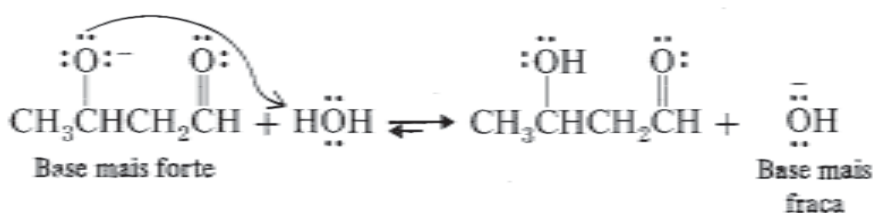
1ª Etapa: O íon hidróxido abstrai um próton do carbono- α de uma molécula do acetaldeído.



2ª Etapa: O íon enolato age como um nucleófilo (realmente como um carbânion) e ataca o carbono carbonílico de uma segunda molécula de acetaldeído. Esta etapa fornece o íon alcóxido.

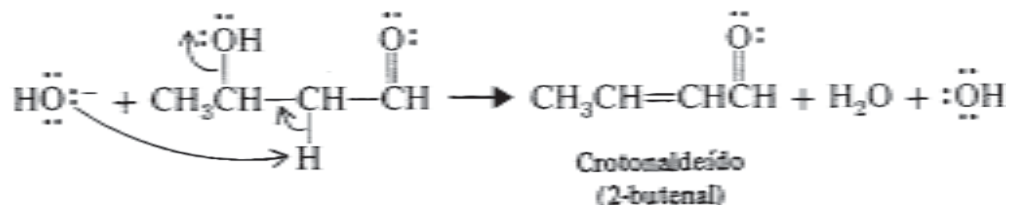


3ª Etapa: O íon alcóxido retira um próton da água para formar o aldol. Esta etapa ocorre porque o íon alcóxido é uma base mais forte do que um íon hidróxido.



OBSERVAÇÃO

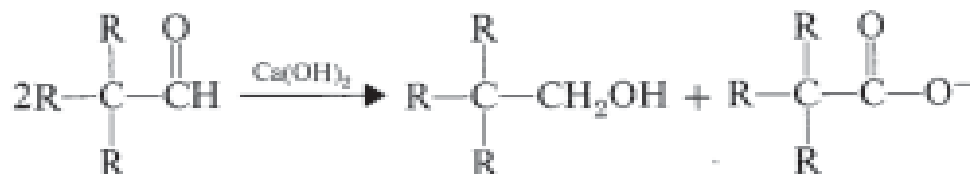
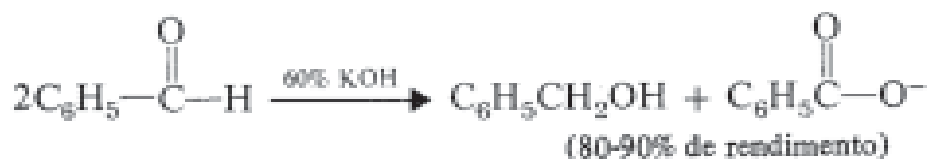
Se a mistura básica contendo o aldol é aquecida, uma desidratação ocorre e forma-se o crotonaldeído (2-butenal). A desidratação ocorre facilmente por causa da acidez dos hidrogênios- α remanescentes e porque o produto contém duplas ligações conjugadas.



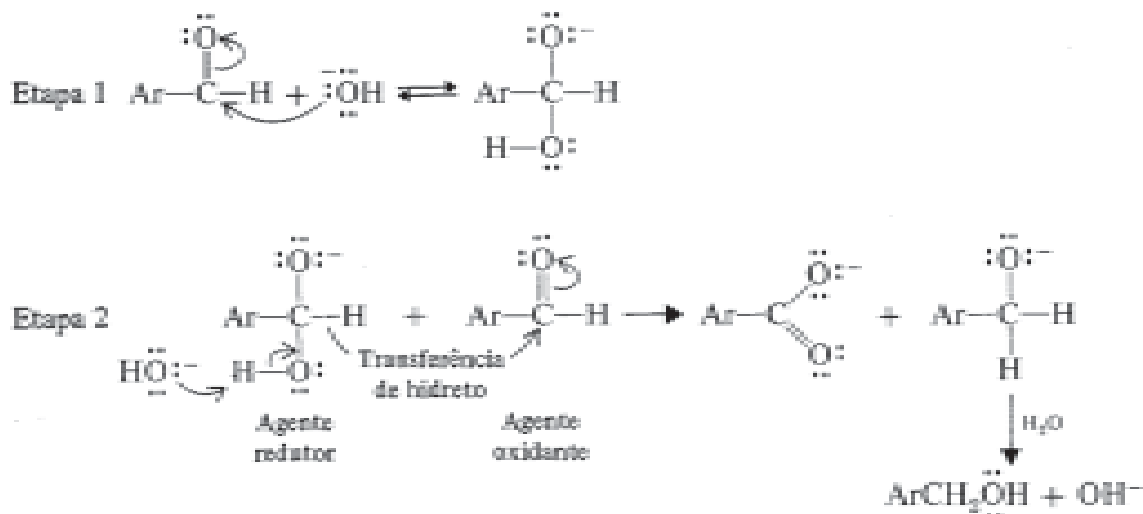
REAÇÃO DE CANNIZZARO

Acontece quando os aldeídos não possuem hidrogênios- α são colocados em álcali concentrado. A reação Cannizzaro é uma reação de **oxirredução**, com o aldeído agindo como agente oxidante e como agente redutor.

Esquema Geral

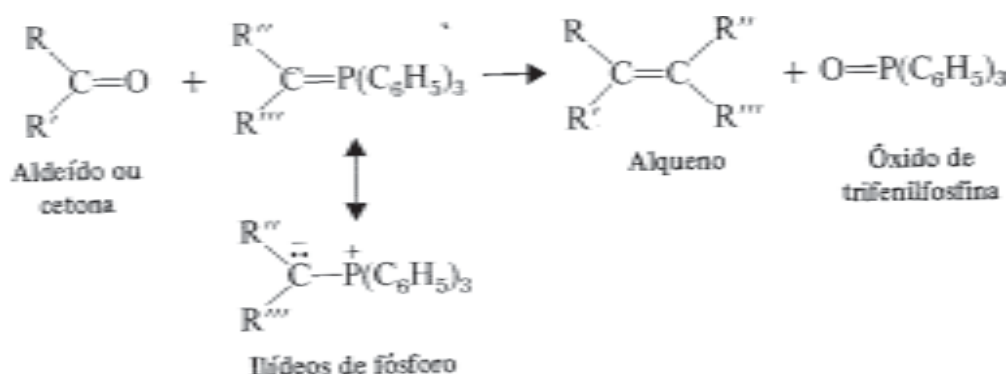


Mecanismo

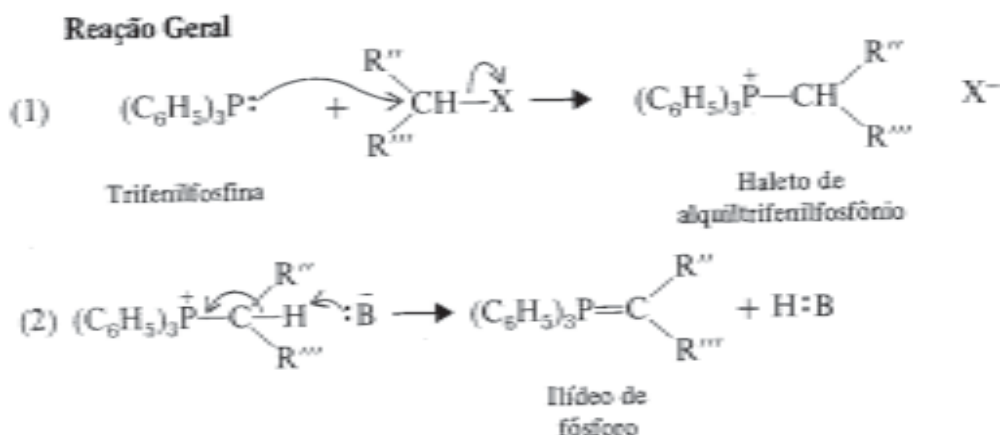


AS ADIÇÕES DOS ILÍDEOS: REAÇÃO DE WITTIG

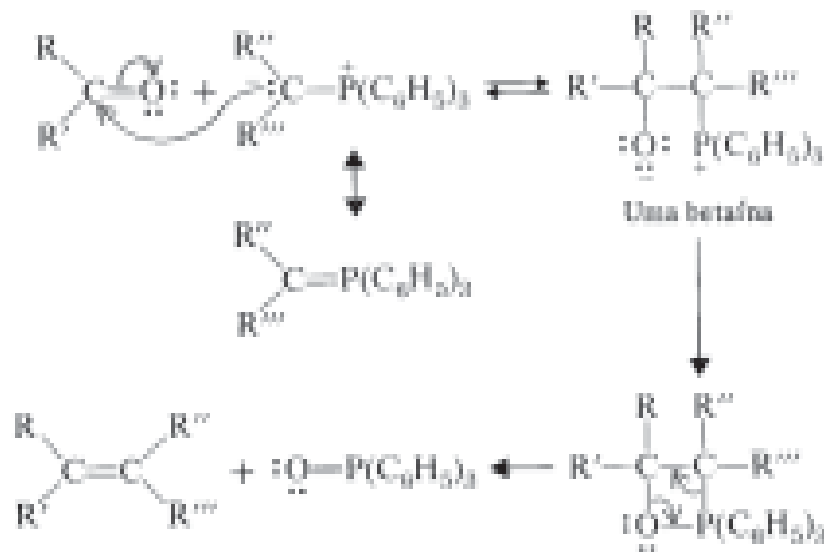
Os aldeídos e cetonas reagem com os ilídeos de fósforo formando alcenos(alquenos) e o óxido de trifenilfosfina. Esta reação é um método valioso para síntese de alcenos.



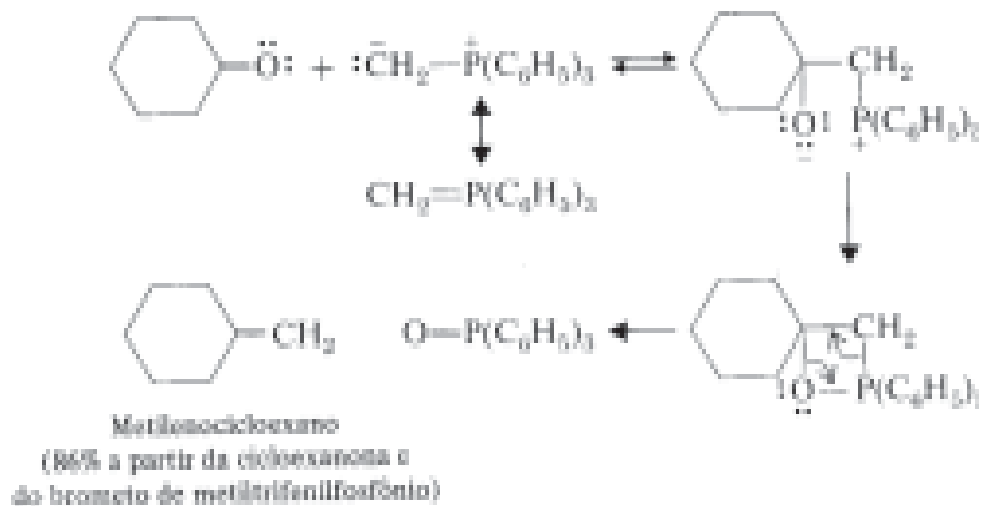
Ao ilídeos de fósforo são facilmente preparados a partir da trifenilfosfina e de haletos de alquila.Sua preparação envolve duas reações:



Mecanismo Geral

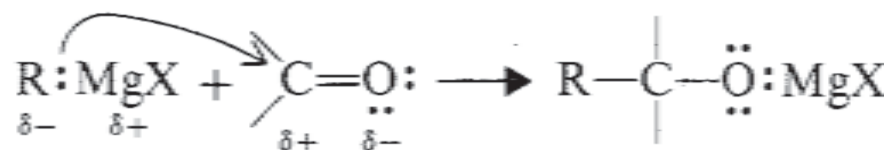


Exemplo Específico



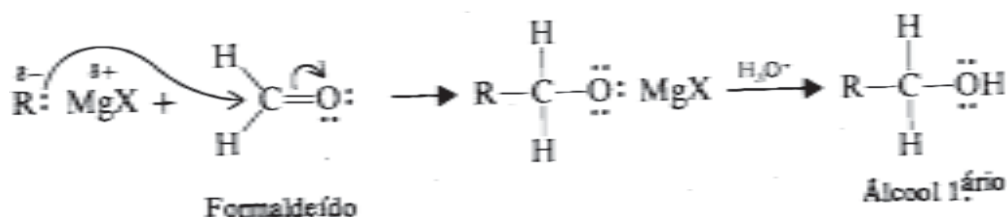
ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA DOS REAGENTES DE GRIGNARD

É um excelente método para preparar os alcoóis. O reagente de Grignard é um composto organometálico, onde o grupo R tem um caráter nucleofílico, que ataca o carbono carbonila.

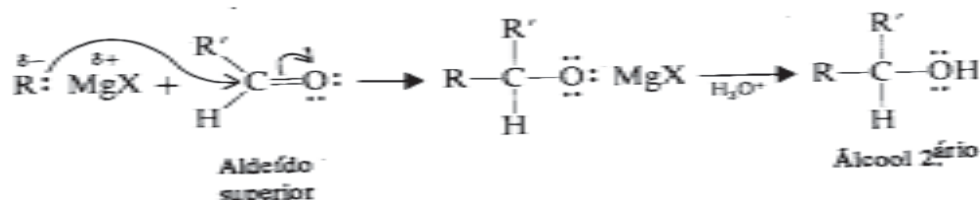


A adição de um reagente de Grignard ao formaldeído, o produto de adição será um álcool primário. Quando reage com um aldeído diferente do formaldeído, o produto de adição será um álcool secundário. E quando reage com uma cetona, o produto será um álcool terciário.

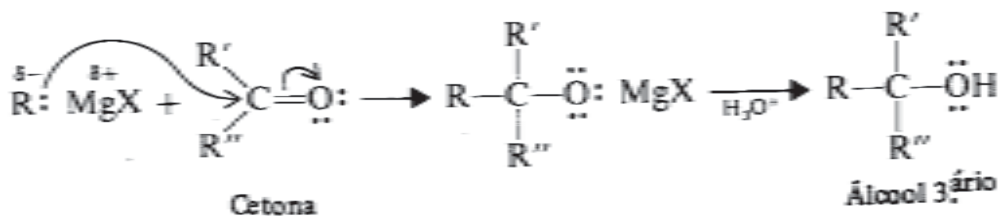
1. Um reagente de Grignard reage com o aldeído fórmico, por exemplo, para dar um álcool primário.



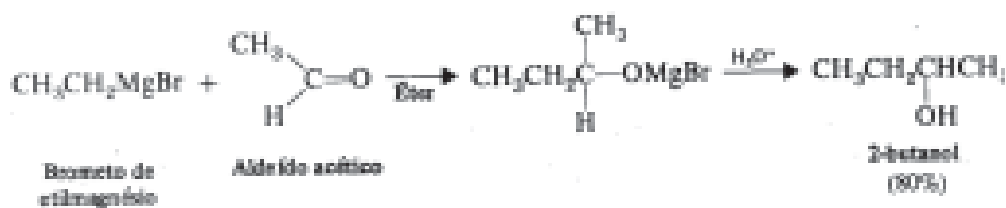
2. Os reagentes de Grignard reagem com os aldeídos superiores para dar alcoóis secundários.

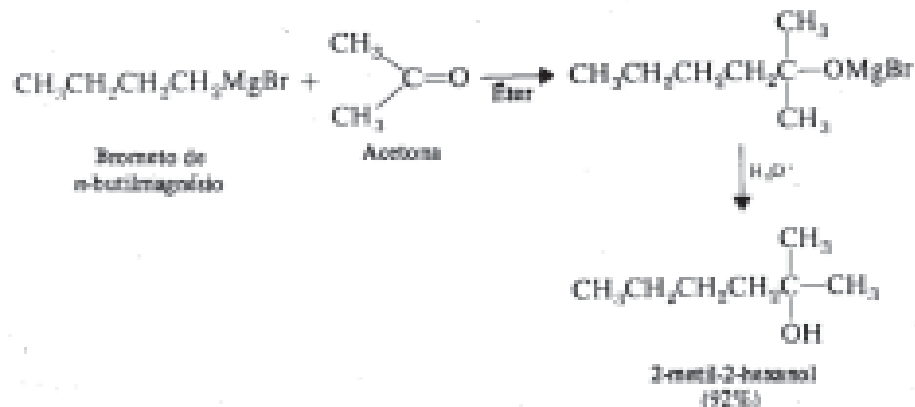


3-Os reagentes de Grignard reagem com as cetonas para dar alcoóis terciários.



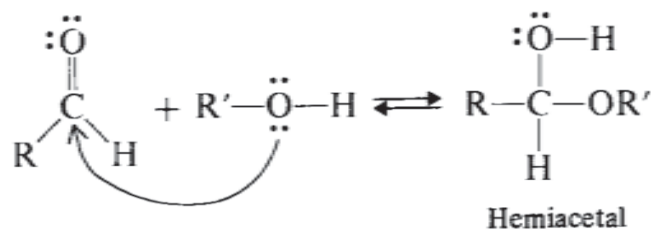
Exemplos:



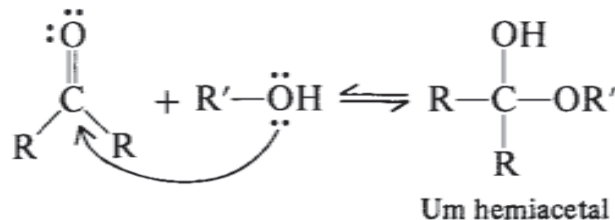


A ADIÇÃO DE ALCOÓIS: OS ACETAIS E OS CETAIS

Quando se dissolve um aldeído em um álcool, um equilíbrio se estabelece entre o aldeído e um produto chamado *hemiacetal*. O hemiacetal é formado por adição nucleofílica do álcool ao grupo carbonila.

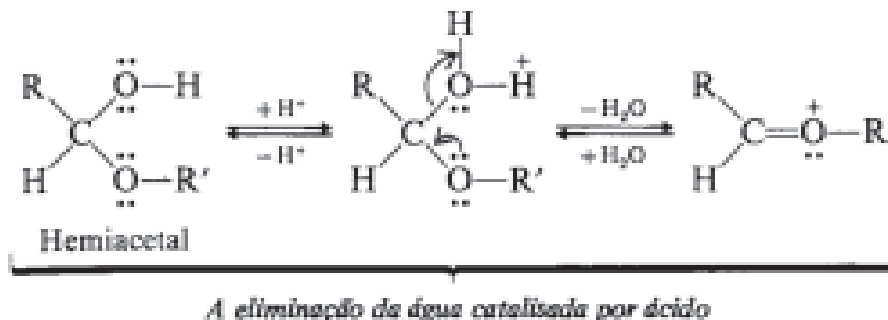


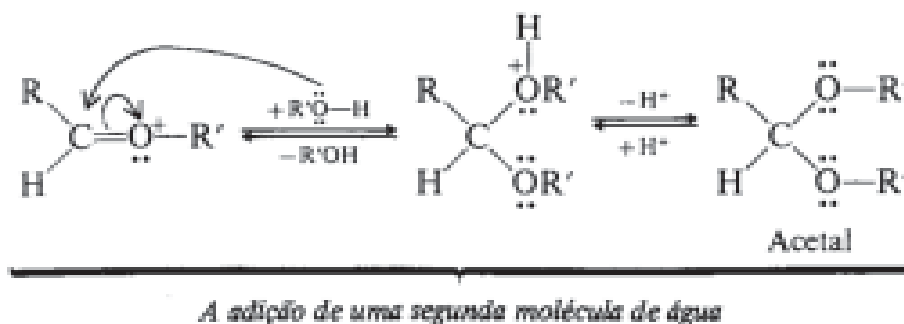
As cetonas sofrem reações semelhantes quando são dissolvidas em um álcool.



MECANISMO

O mecanismo para a formação de acetal envolve uma eliminação de água catalisada por ácido, seguida de uma segunda adição de álcool.





CONCLUSÃO

Os aldeídos e cetonas reagem através das reações de adição nucleofílica, devido à característica do grupo carbonila. Dois caminhos de reação geral são seguidos por adição do nucleófilo a um aldeído ou uma cetona. Um dos caminhos leva a um álcool como produto; o outro leva a um produto com uma ligação C=Nu.

RESUMO

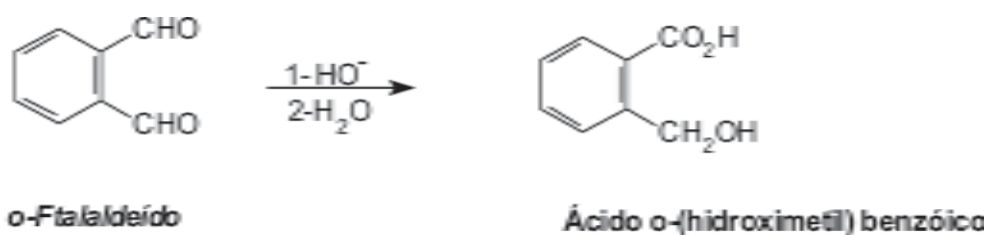
A reação de adição nucleofílica é uma das mais comuns de aldeídos e cetonas. Muitos tipos diferentes de produtos podem ser preparados pelas adições nucleofílicas. A adição do reagente de Grignard a aldeídos e cetonas produz os alcoóis (secundários e terciários respectivamente), e adição de HCN produz as *cianoidrinas*. As aminas primárias adicionam-se a compostos carbonílicos formando as *iminas* e as aminas secundárias geram as *enaminas*. Os alcoóis adicionam-se aos grupos carbonila para produzir os acetais, os quais são importantes como grupos protetores. Os fosforanos adicionam-se a aldeídos e cetonas para produzir alcenos (a reação de Wittig), no qual a nova ligação C=C no produto é exatamente onde a ligação C=O estava no material de partida. O tratamento dos aldeídos enolizáveis com base como catalisador leva a α -hidróxialdeídos em temperaturas baixas e a aldeídos α -insaturados em temperaturas mais altas. A reação ocorre pelo ataque do enolato à carbonila. A adição de aldol com as 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.





ATIVIDADES

- Mostre como cada um dos produtos que se seguem pode ser sintetizado a partir do butanal.
 - 3-hidroxi-2-etilhexanal
 - 2-etil-1-hexanol
 - 2-etil-1-hexen-1-ol
- Qual composto carbonílico e qual haleto de fósforo você pode usar para preparar 3-etil-2-penteno?
- Quando o *o*-ftalaldeído é tratado com uma base, o ácido *o*-(hidroximetil) benzóico é formado. Mostre o mecanismo dessa reação.



COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

- Essa questão deve ser respondida usando o mecanismo da reação aldólica. Coloque o produto para vocês observar se vai partir de dois moles do butanal, ou butanal e outro composto carbonílico.
- Um aldeído ou uma cetona reagem com um haleto de fósforo para render um alceno no qual o átomo de oxigênio do reagente carbonílico é substituído pelo =CR₂ do haleto. A preparação do haleto de fósforo sozinho normalmente envolve reação S_N2 de um haleto de alquila primário com trifetilfosfina, pois o haleto é tipicamente primário, RCH(Ph)₃. Isso significa que o carbono de alceno dissustituído no produto provém do reagente carbonílico, enquanto o carbono do alceno monossustituído é derivado do haleto.
- O mecanismo é idêntico a reação de Cannizzaro



PRÓXIMA AULA

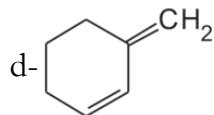
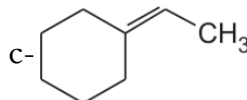
Iremos estudar outra função oxigenada que contém o grupo carbonila que é o ácido carboxílico.

AUTO-AVALIAÇÃO

1. Qual o composto carbonílico e qual haleto de fósforo você deve usar para preparar cada um dos seguintes compostos?

a- 2-metil-2-hexeno

b- 1,2-Difeniletileno



REFERÊNCIAS

ALLINGER, Norman L. et al. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

BRUCE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**, v. 2. São Paulo: Pearson, 2006.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**, v. 2. São Paulo: LTC, 2006.

MCMURRY, John. **Química Orgânica: Combo**. São Paulo: Thomson Learning, 2005.

PETER, K.; VOLLHARDT, C; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. São Paulo: Bookman, 2004.