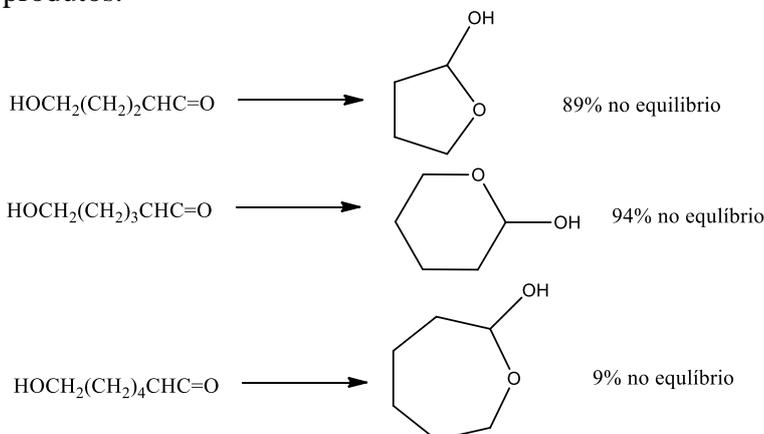


QFL0342- Reatividade de Compostos Orgânicos
FARMÁCIA (Noturno) – 2020
Exercícios de Aldeídos e Cetonas

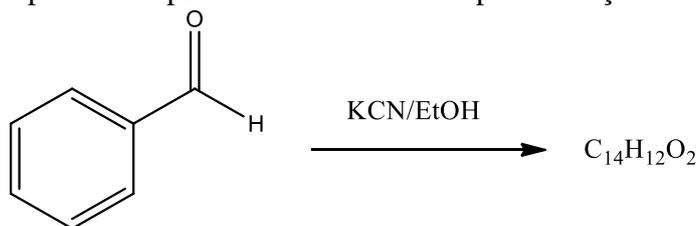
- Escreva as equações para a reação de (a) formaldeído e (b) acetona com água. Qual é o nome genérico da classe do produto formado? Explique a ordem das K_{eq} para a reação de hidratação:
 $K_{eq}(\text{H}_2\text{CO}) > K_{eq} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} > K_{eq} \text{CH}_3\text{COCH}_3$
- Explique a estabilidade do diol geminal hidratado de cloral (chiff).
- A reação de H_2NOH com uma cetona simétrica, $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$, dá origem a uma oxima. Contudo, se a reação for com um aldeído ou uma cetona assimétrica podem ser formadas duas oximas isoméricas. Explique e ilustre com estruturas.
- Qual o produto da reação de NaHSO_3 e sugira um mecanismo para sua formação. Como esta reação pode ser usada para purificar RCHO ou separá-lo de RCH_2OH ?
- A “Reação de Cannizzaro” ocorre na presença de hidróxido (OH^-), em altas concentrações, com aldeídos que não possuem um hidrogênio na posição α -carbonílica.
 - Apresente os produtos desta reação para:
 - Benzaldeído
 - Trimetil-acetaldeído
 - Furaldeído
 - Sugira um mecanismo para a “reação de Cannizzaro”, indicando a etapa lenta da reação.
 - Como o mecanismo sugerido explicaria o fato do álcool formado não apresentar um deutério ligado ao carbono quando a reação é conduzida em D_2O .
- A semicarbazona da ciclo-hexanona precipita de uma solução contendo quantidades equimolares de ciclo-hexanona e benzaldeído após a adição de um equivalente molar de semicarbazida. Após deixar a mistura reacional em repouso por algumas horas, o único produto detectado é a semicarbazona do benzaldeído. Explique.
- Apresente o produto da redução de $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ com $\text{LiAlH}(\text{O}-t\text{-Bu})_3$, explique sua formação e justifique a formação de 2 estereoisômeros.
- Explique os dados experimentais abaixo e mostre o mecanismo de formação dos produtos.



- A reação de cetonas com o ácido peróxibenzóico é denominada de “reação de Baeyer-Villiger”. Qual seria o produto se essa fosse conduzida com as cetonas (a)

PhCOPh, (b) EtCOEt e (c) ciclo-hexanona. Sugira um mecanismo para essa reação.

10. Apresente o produto e o mecanismo para a reação abaixo.



11. Na reação abaixo apresente a estrutura de **D** e explique sua formação.



12. A reação de Me₃CMgCl e Me₃CCOCMe₃ seguida de sua hidrólise dá origem a um gás, **A**, e um álcool secundário, **B**, ao invés do tri-*t*-butilcarbinol esperado. Apresente as estruturas de **A** e **B** e explique sua formação.
13. Como podemos converter PhCH=CHCOCH₃ em (a) PhCH=CHCOOH, (b) PhCH=CHCHOHCH₃, (c) PhCH₂CH₂COCH₃, (d) PhCH=CHCH₂CH₃ e (e) Ph(CH₂)₃CH₃?
14. Apresente a estrutura dos compostos gerados pela reação de PCl₅ com (a) propanal, (b) benzofenona, (c) propiofenona e (d) ciclopentanona.
15. Quando aquecidas na presença de ácido sulfúrico concentrado, PCl₅ ou PhSO₂Cl as oximas sofrem uma modificação estrutural (Rearranjo de Beckmann). Qual seria o produto desse rearranjo para as oximas formadas a partir da (a) benzofenona, (b) acetona e (c) propanal. Mostre o mecanismo e as condições de reação para a formação das oximas e após sugira um mecanismo para o rearranjo de Beckmann.
16. Escreva as etapas e o mecanismo de reação de uma C=O com derivados de amônia (hiroxilamina, hidrazina, fenil-hidrazina ou semicarbazida), que podem ser simbolizados apenas por H₂N-X. Esta reação é catalisada por ácidos fracos, mas a velocidade da reação em altas concentrações de (i) ácidos e (ii) bases. Explique.
17. Explique por que isolamos CH₃C¹⁸OCH₃ de uma solução feita com acetona comum, contendo ¹⁶O, em água enriquecida com ¹⁸O.
18. Mostre como você usaria um grupo de proteção para preparar PhCH₂CHOHCH₂CH₂COCH₃, partindo de PhCH₂CHO e BrCH₂CH₂COCH₃ através de uma reação de Grignard.
19. Como você decidiria qual dentre as reduções de Clemmensen Wolf-Kishner, ou dessulfurização de Raney Ni seria a mais eficiente para reduzir um composto carbonílico?