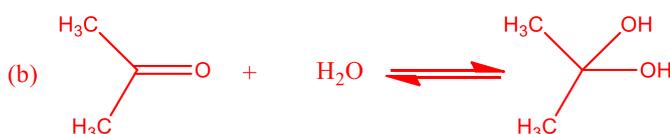
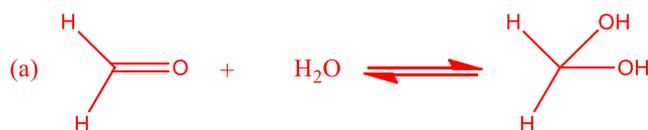
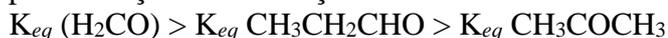


QFL0342- Reatividade de Compostos Orgânicos
FARMÁCIA (Noturno) – 2020
Exercícios de Aldeídos e Cetonas

1. 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:

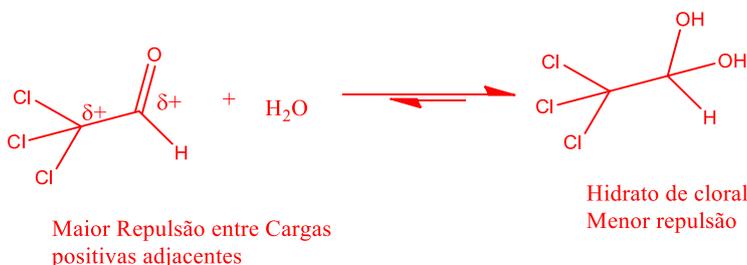


A ordem das K_{eq} pode ser explicada por dois fatores: (1) Efeitos Estéricos e (2) Efeitos indutivos.

(1) Quando o C da C=O para de sp^2 (120°) para sp^3 (109°) a presença de substituintes mais volumosos nesse carbono causa uma repulsão mais intensa entre esses grupos quando os ângulos ficam mais próximos

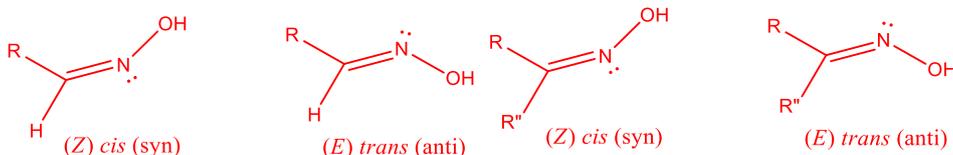
(2) O maior número de substituintes alquilas na carbonila estabilizam a deficiência eletrônica causada pelo oxigênio carbonílico, tornando-o menos reativo

2. Explique a estabilidade do diol geminal hidrato de cloral

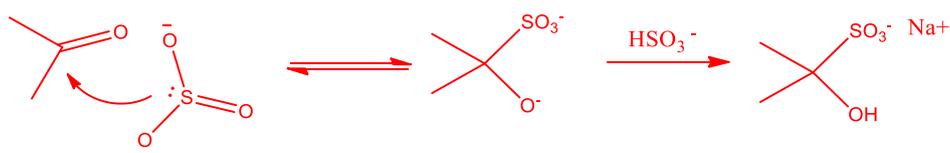


3. A reação de H_2NOH com uma cetona simétrica, $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$, dá origem a uma oxima. Contudo, se a reação for com um aldeído ou uma cetona assimétrica podem ser formadas duas oximas isoméricas. Explique e ilustre com estruturas.

A rotação sobre a ligação π no C=N não é livre, portanto, é possível a formação de isômeros quando os 2 grupos substituintes do carbono carbonílico são diferentes



4. 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 ligação C-S é formada por causa do enxofre ser mais nucleofílico que o O.

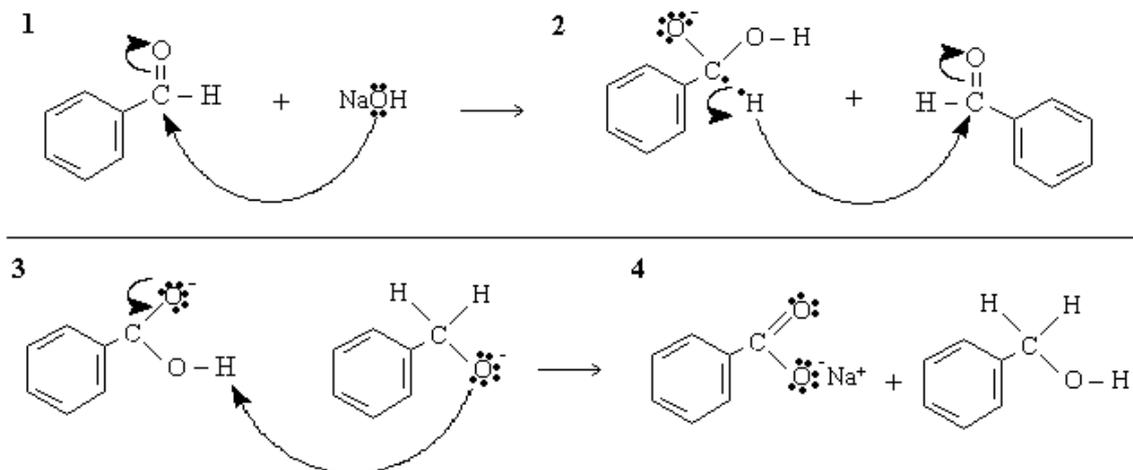
O Sal formado na reação precipita podendo ser separado por filtração do álcool ou outras impurezas. Esse sal pode ser revertido ao aldeído por sua decomposição em meio ácido ou básico

5. A “Reação de Cannizzaro” ocorre na presença de hidróxido (OH^-), em altas concentrações, com aldeídos que não possuem um hidrogênio na posição α -carbonílica.

a. Apresente os produtos desta reação para:

- Benzaldeído
Álcool benzílico mais ácido Benzóico
- Trimetil-acetaldeído
2,2 -dimetil propanol e ácido 2,2-dimetil propanóico
- Furaldeído
Furil metanol e ácido furil fórmico

b. Sugira um mecanismo para a “reação de Cannizzaro”, indicando a etapa lenta da reação.



- c. Como o mecanismo sugerido explicaria o fato do álcool formado não apresenta um deutério ligado ao carbono quando a reação é conduzida em D_2O .

Segundo o mecanismo proposto a reação é cruzada sendo os Hidrogênios transferidos do próprio reagente

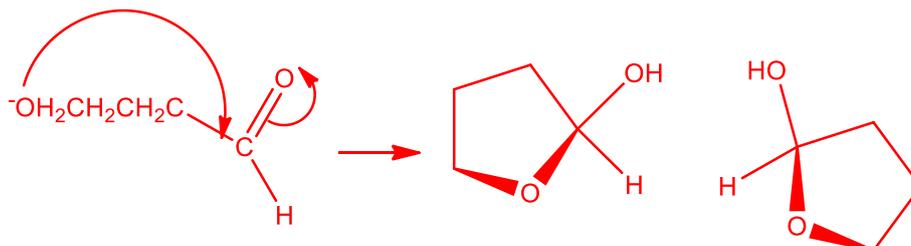
6. A semicarbazona da ciclo-hexanona precipita de uma solução contendo quantidades equimolares de ciclo-hexanona e benzaldeído após a adição de um equivalente molar de semicarbazida. Após deixar a mistura reacional em repouso por algumas horas, o único produto detectado é a semicarbazona do benzaldeído. Explique.

O produto cineticamente controlado é o derivado da ciclo-hexanona. Sua carbonila não é estericamente impedida (seus substituintes estão presos no anel).

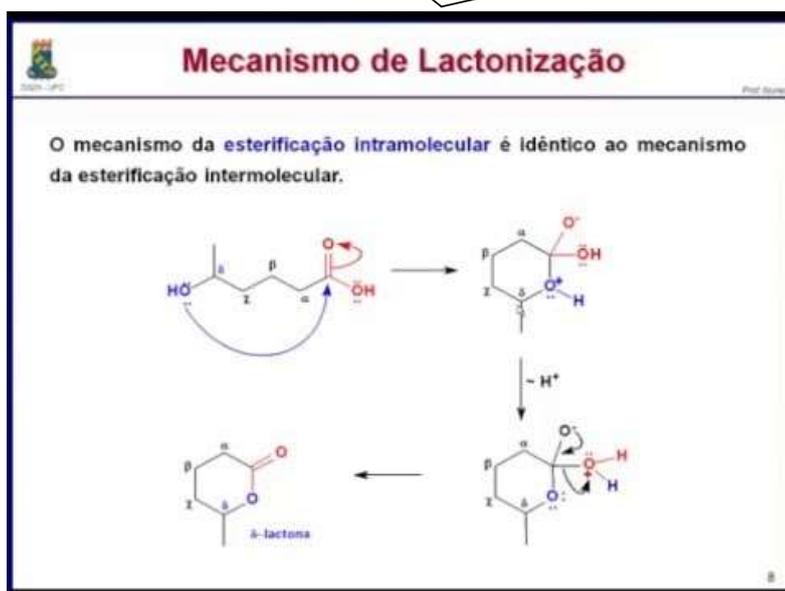
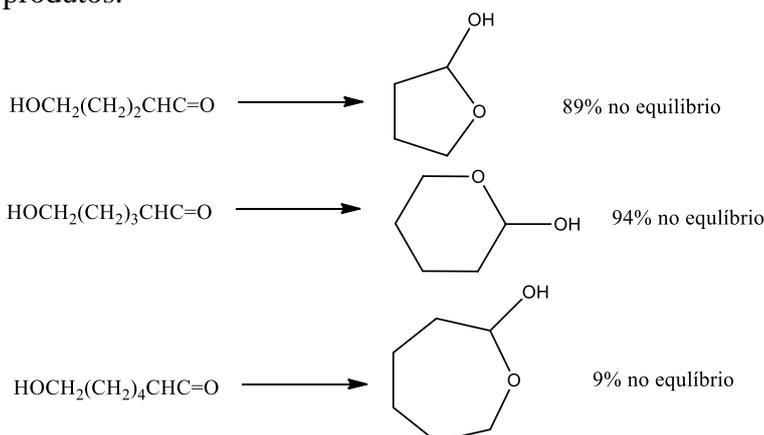
O derivado PhCH=NNHCONH_2 se forma lentamente devido a carbonila do benzaldeído encontra-se desativada pelo anel aromático, embora seja o produto mais estável pela extensão de conjugação que se forma, sendo o produto termodinâmico da reação.

7. 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 formações de 2 estereoisômeros.

O produto formado é um hemiacetal cíclico estável, formado do ânion do hidróxi aldeído formado durante a redução. Durante o fechamento do anel se forma um centro quiral, formando um racemato.



8. Explique os dados experimentais abaixo e mostre o mecanismo de formação dos produtos.

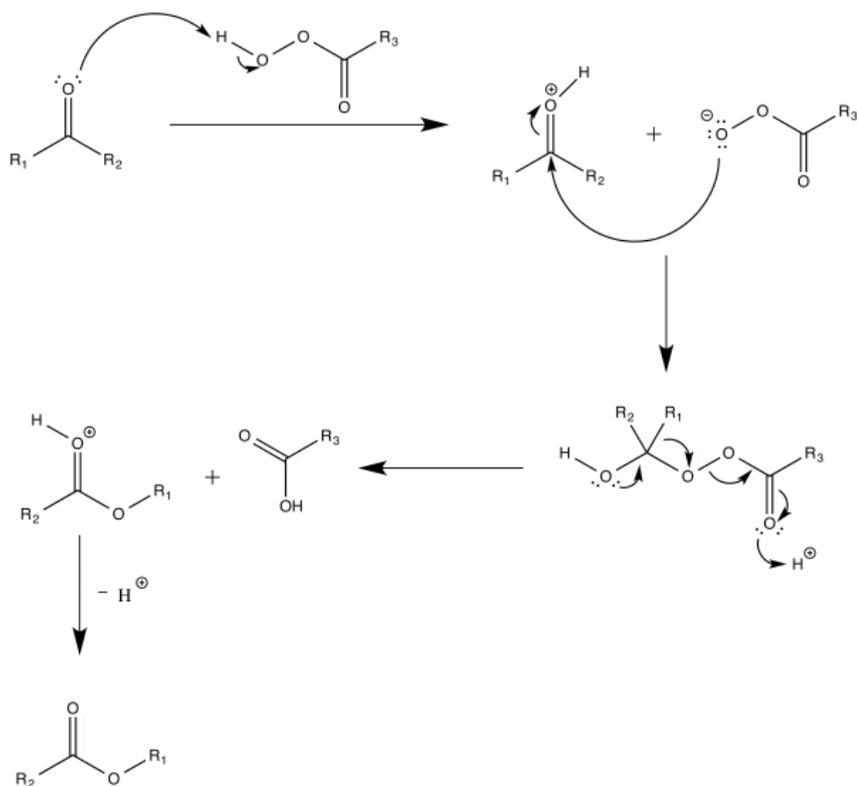


Exemplo geral do mecanismo de lactonização

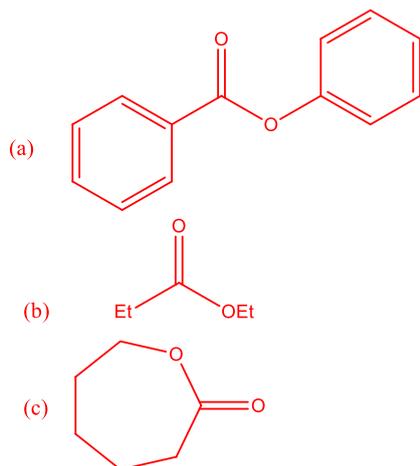
Os anéis de 5 e, principalmente, de 6 membros são os mais estáveis devido seus ângulos de ligação serem muito próximos de uma molécula alicíclica.

9. 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.

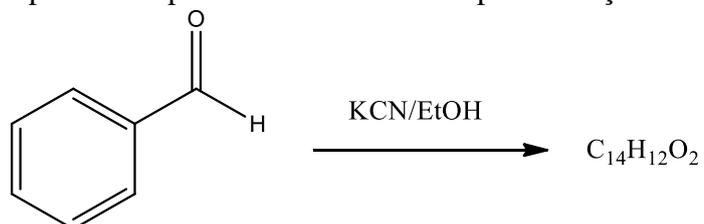
Mecanismo:



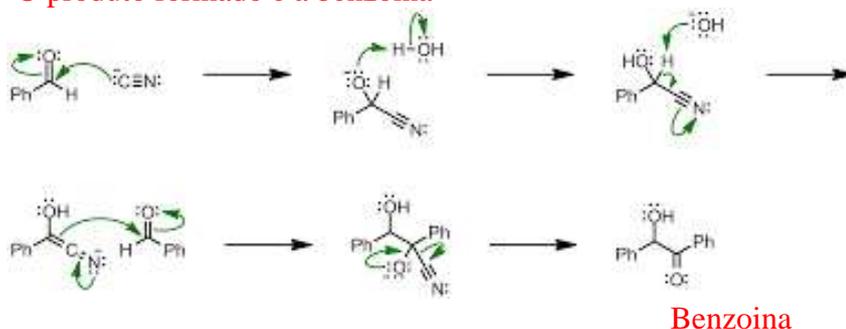
Produtos:



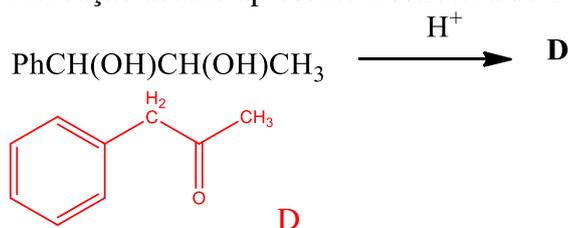
10. Apresente o produto e o mecanismo para a reação abaixo.



O produto formado é a benzoina



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



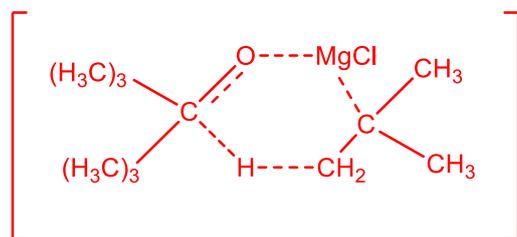
Dois fatores afetam o curso dessa reação de Rearranjo Pinacol-pinacolona:

- (1) A formação do carbocátion mais estável
- (2) Capacidade migratória dos 2 grupos. A perda do OH no carbono ligado ao grupo aromático leva à formação do carbocátion benzílico mais estável, que sofre o rearranjo, preferencialmente, pela transferência de um Hidrogênio do que uma metila.

12. A reação de Me_3CMgCl e $\text{Me}_3\text{CCOCMe}_3$ 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.

A é $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$; **B** é $\text{Me}_3\text{CCH(OH)CMe}_3$

A adição à carbonila é impedida ou retardada pela presença dos grupos *t*-butila volumosos em ambos reagentes, cetona e composto de Grignard. Ao invés disso, ocorre a transferência de um hidreto (H^-) da posição β do RMgX para a carbonila, provavelmente através de um estado de transição cíclico.



13. Como podemos converter $\text{PhCH}=\text{CHCOCH}_3$ em (a) $\text{PhCH}=\text{CHCOOH}$, (b) $\text{PhCH}=\text{CHCHOHCH}_3$, (c) $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, (d) $\text{PhCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ e (e) $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$?

- (a) Cl_2 , OH^- (Reação de Halofórmio).
- (b) Al^{3+} $[\text{Me}_2\text{CHO}^-]_3$ em Me_2CHOH (Redução de Meerwein-Ponndorf) ou LiAlH_4 .
- (c) Para reduzir apenas a dupla e uma carbonila α,β -insaturada usar condições de metal em solução (Redução de Birch) Li , NH_3 liq., éter.

(d) H_2NNH_2 , OH^- (Redução de Wolf-Kishner)

(e) Reduzir o composto obtido em (d) com H_2/Pt ou reduzir o composto (c) através das reações de Clemmensen ou Wolf-Kishner

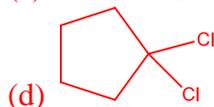
14. Apresente a estrutura dos compostos gerados pela reação de PCl_5 com (a) propanal, (b) benzofenona, (c) propiofenona e (d) ciclopentanona.

A carbonila ($\text{C}=\text{O}$) é substituída por CCl_2

(a) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$

(b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$

(c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



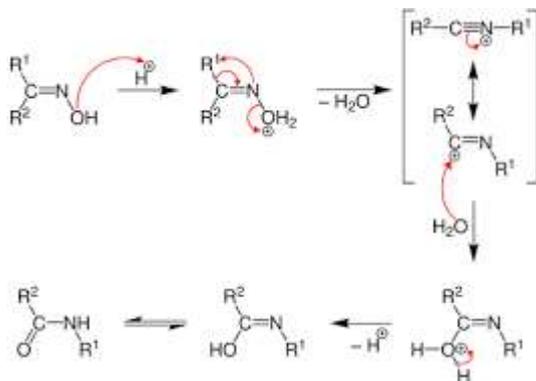
15. Quando aquecidas na presença de ácido sulfúrico concentrado, PCl_5 ou PhSO_2Cl as oximas sofrem uma modificação estrutural (Rearranjo de Beckmann). Qual seria o produto desse rearranjo para as oximas formadas a partir da (a) benzofenona, (b) acetona e (c) propanal. Mostre o mecanismo e as condições de reação para a formação das oximas e após sugira um mecanismo para o rearranjo de Beckmann.

a) PhNHCOPh

b) $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$

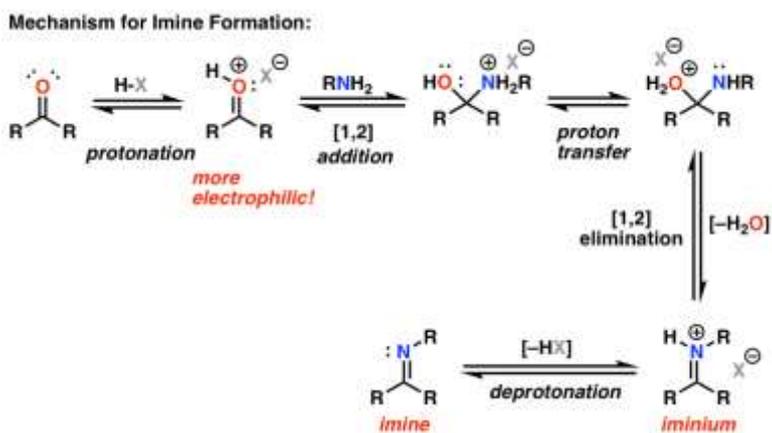
c) $\text{HCONHCH}_2\text{CH}_3$

A função do ácido é tornar o OH num grupo de partida melhor



16. Escreva as etapas e o mecanismo de reação de uma $\text{C}=\text{O}$ com derivados de amônia (hiroxilamina, hidrazina, fenil-hidrazina ou semicarbazida), que podem ser simbolizados apenas por $\text{H}_2\text{N}-\text{X}$. Esta reação é catalisada por ácidos fracos, mas a velocidade da reação em altas concentrações de (i) ácidos e (ii) bases. Explique.

Essas reações são adições nucleofílicas catalisadas por ácido, similares àquelas com H_2O e ROH



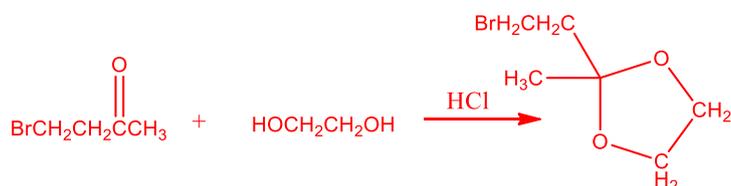
- Caso o pH seja muito baixo (alta concentração de H^+) o par de elétrons do derivado nitrogenado pode ser protonado, tornando -o indisponível para o ataque nucleofílico.
- Em pH muito alto o H da hidroxila no intermediário pode ser removido, o que torna lenta a etapa de desidratação. O pH ideal para essas reações é 5, o que pode ser controlado com a adição de solução tampão de acetato de sódio.

17. Explique por que isolamos $CH_3C^{18}OCH_3$ de uma solução feita com acetona comum, contendo ^{16}O , em água enriquecida com ^{18}O .

Embora o equilíbrio entre a acetona e seu hidrato seja favorecido no sentido de formação da cetona, existe a formação de uma concentração pequena desse produto na presença de um excesso de água. No retorno da reação há uma maior possibilidade do ^{18}O ser retido devido sua ligação com o Carbono ser ligeiramente mais forte.

18. Mostre como você usaria um grupo de proteção para preparar $PhCH_2CHOHCH_2CH_2COCH_3$, partindo de $PhCH_2CHO$ e $BrCH_2CH_2COCH_3$ através de uma reação de Grignard.

Como o brometo já possui uma carbonila a formação direta do Composto de Grignard causaria uma reação interna. Assim se a intenção é reagir esse composto com a carbonila de um outro composto, a carbonila do brometo pode ser convertida primeiro em um acetal.



Após essa etapa, o reagente de Grignard é preparado e colocado para reagir com o composto desejado, depois a carbonila é regenerada

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?

Compostos carbonílicos, como outros grupos funcionais que reagem com bases fortes, devem ser reduzidos pelo método de Clemmensen, caso sejam estáveis em meio ácido. Se o composto for sensível ao ácido e estável em, meio básico, deve-se usar o método de Wolf-Kishner. A dessulfurização de Raney Ni ocorre essencialmente em condições neutras, mas não pode ser usada em compostos que tenham grupos de partida bons, pois o grupo -SH é um excelente nucleófilo.