



# Lista de exercícios - Reações de aldeídos e cetonas (adição nucleofílica)

Cristian Silveira





## 1 Problemas

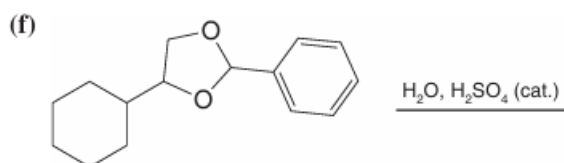
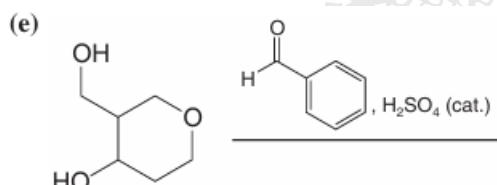
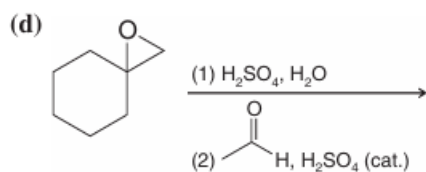
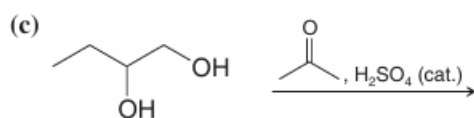
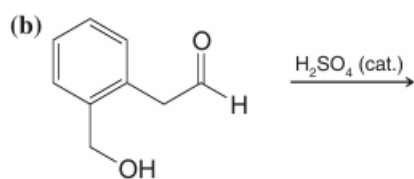
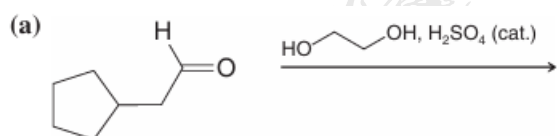
**Problema 1.** Explique brevemente o motivo de grupos carbonilados como aldeídos e cetonas reagirem facilmente com muitos nucleófilos? Esse ataque ocorre no carbono da carbonila ou no oxigênio da carbonila, e porque?

**Problema 2.** Discorra brevemente sobre o ângulo de ataque nucleofílico que ocorre nas reações de adição nucleofílica com aldeídos e cetonas (ângulo de Bürgi–Dunitz).

**Problema 3.** Explique porque os aldeídos tendem a ser mais reativos por adição nucleofílica do que cetonas.

**Problema 4.** Além de questões estéricas, que outros fatores influenciam na reatividade de aldeídos e cetonas em adições nucleofílicas?

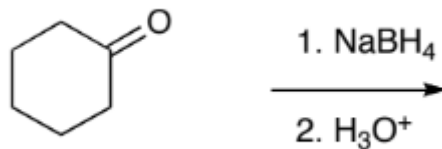
**Problema 5.** Preveja o principal produto orgânico de cada uma das seguintes reações:



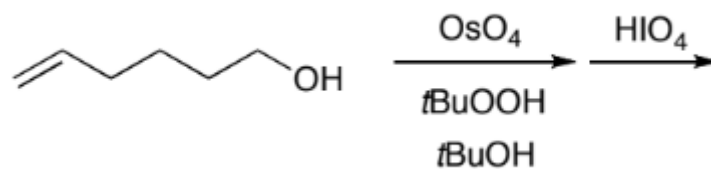


**Problema 6.** Quais os produtos válidos para as seguintes reações?

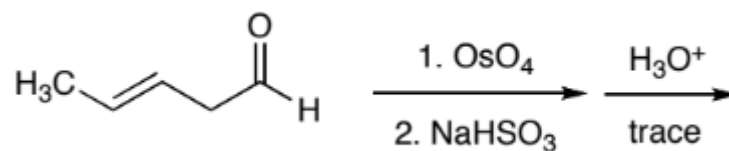
a)



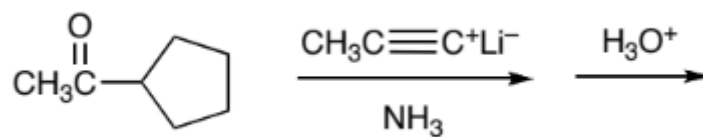
b)



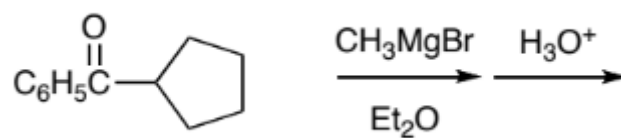
c)



d)

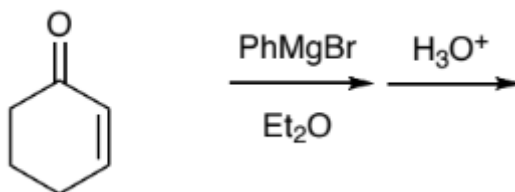


e)

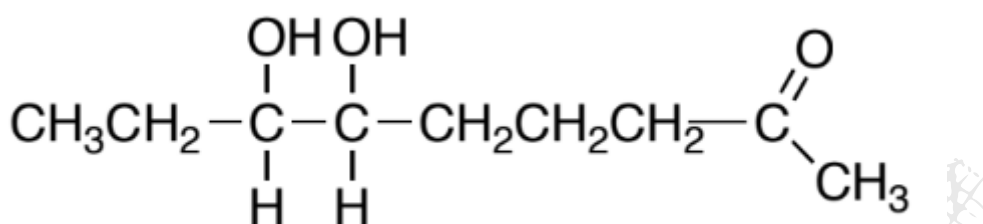




f)



**Problema 7.** O seguinte composto perde água espontaneamente para resultar no acetal conhecido como brevicomina, que é o atrativo sexual do besouro do pinheiro ocidental. Desenhe a estrutura da brevicomina.



**Problema 8.** Sugira um mecanismo para a seguinte reação:



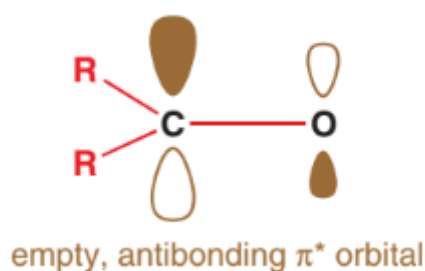
**Problema 9.** Qual o produto da reação de acetaldeído com etanol em solução básica?

**Problema 10.** Qual o produto de acetona com bisulfito de potássio? Desenhe o mecanismo.

## 2 Gabaritos

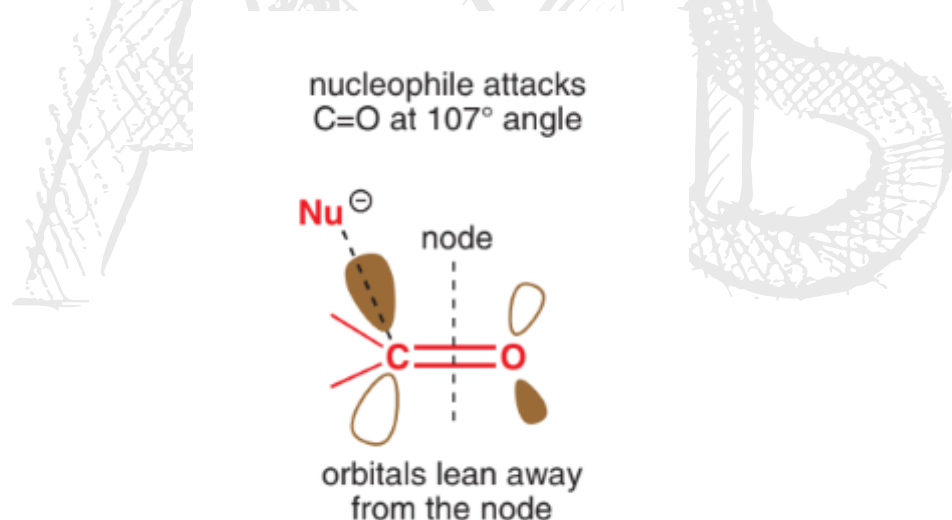
**Problema 1.** A ligação C=O polarizada dá ao átomo de carbono uma carga parcial positiva, e essa carga atrai nucleófilos carregados negativamente, facilitando a reação.

Além disso, essa polarização também determina que é o carbono da carbonila que é "atacado" pelos nucleófilos. Isso porque, pela Teoria do Orbital Molecular, sendo o oxigênio da carbonila mais eletronegativo do que o carbono da carbonila, o orbital antiligante  $\pi^*$  não preenchido referente à carbonila possuiu um coeficiente maior no átomo de carbono, conforme figura:



Sabendo que esse orbital  $\pi^*$  age como LUMO da carbonila e levando em conta que o carbono tem coeficiente maior, é nele que esse LUMO receberá elétrons do HOMO do nucleófilo.

**Problema 2.** Os nucleófilos não atacam de uma direção perpendicular ao plano do grupo carbonila, mas a cerca de  $107^\circ$  da ligação C=O, chamado de ângulo de Bürgi–Dunitz, em homenagem aos autores dos métodos cristalográficos que a revelaram. Você pode pensar no ângulo de ataque como o resultado de uma soma dos efeitos entre a sobreposição orbital máxima do HOMO com  $\pi^*$  e a repulsão mínima do HOMO pela densidade eletrônica na ligação carbonil  $\pi$ . Contudo, a melhor explicação para isso é que o orbital  $\pi^*$  não é composto por lóbulos paralelos como se esperaria, pois há um nó na metade da ligação, fazendo com que os lóbulos se inclinem levemente, conforme figura abaixo:



Sendo assim, como o HOMO do nucleófilo ataca o LUMO de maneira aproximadamente frontal, o ataque ocorrerá com a mesma inclinação do lóbulo do orbital  $\pi^*$ .

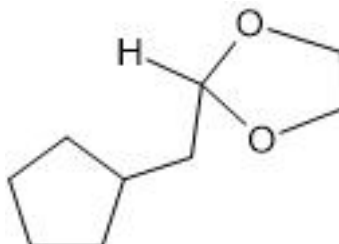
**Problema 3.** Se substituintes grande atrapalharem o ataque dos nucleófilos no ângulo de Bürgi–Dunitz, causando impedimento estérico, a taxa de adição será muito reduzida. Aldeídos possuem, naturalmente, grupos substituintes menores (como o hidrogênio ligado ao carbono da carbonila que caracteriza o aldeído), sendo essa a razão pela qual os aldeídos são mais reativos do que as cetonas nesse tipo de reação.



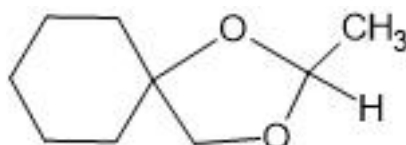
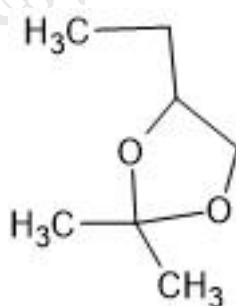
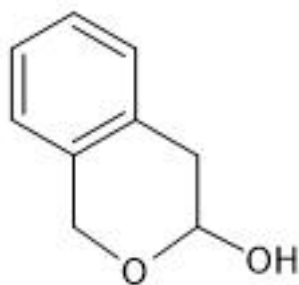
**Problema 4.** Efeitos eletrônicos também podem favorecer a reação com nucleófilos. Isso porque átomos eletronegativos como halogênios ligados aos átomos de carbono próximos ao grupo carbonila aumentam a carga parcial positiva sobre o carbono da carbonila por efeito indutivo retirador de elétrons, estimulando a reação.

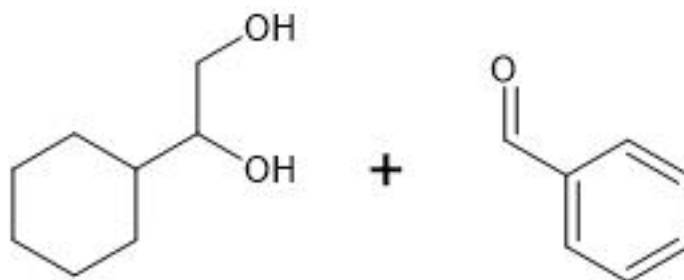
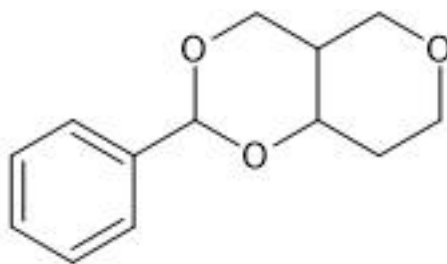
Efeitos de ressonância também podem afetar a carga do carbono da carbonila, afetando sua reatividade.

**Problema 5.** a)

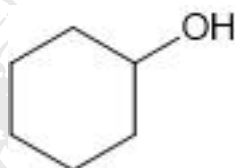


b)

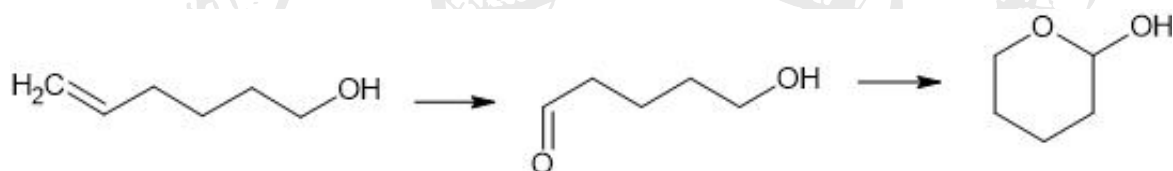




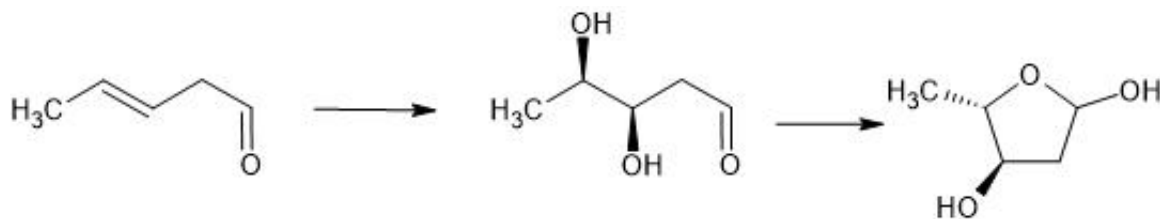
Problema 6. a)



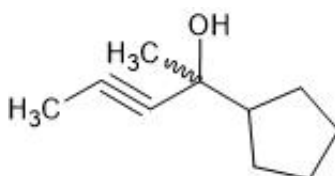
b)



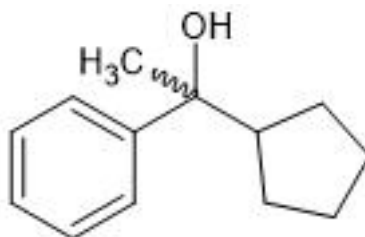
c)



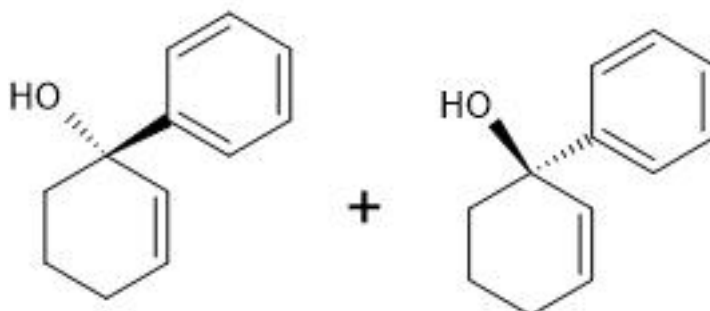
d)



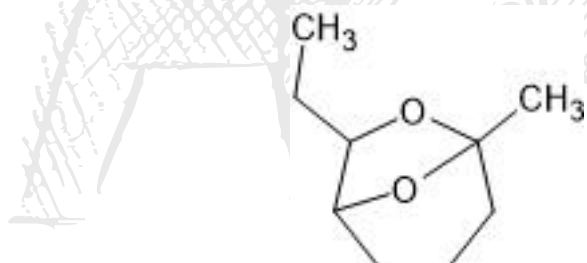
e)



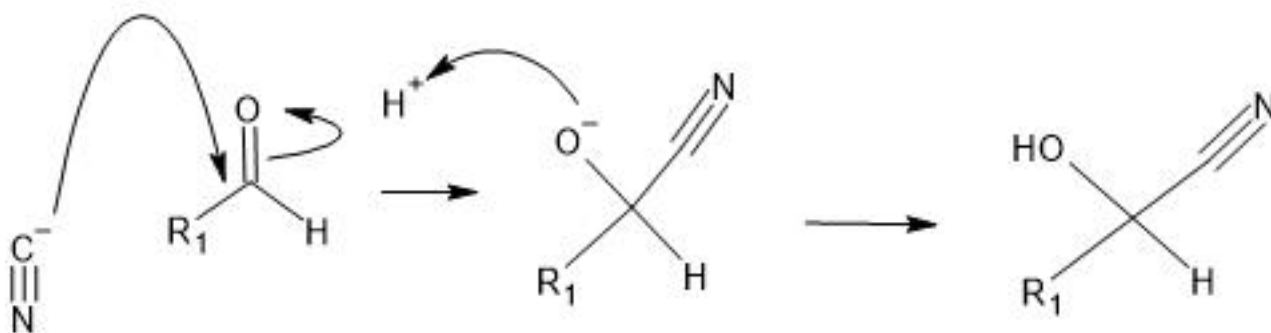
f)



**Problema 7.** Resposta:



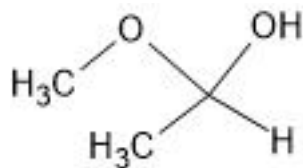
**Problema 8.** Resposta:







**Problema 9.** Resposta: Em solução básica, o acetal não é formado, e sim o hemiacetal.



**Problema 10.** Resposta:

