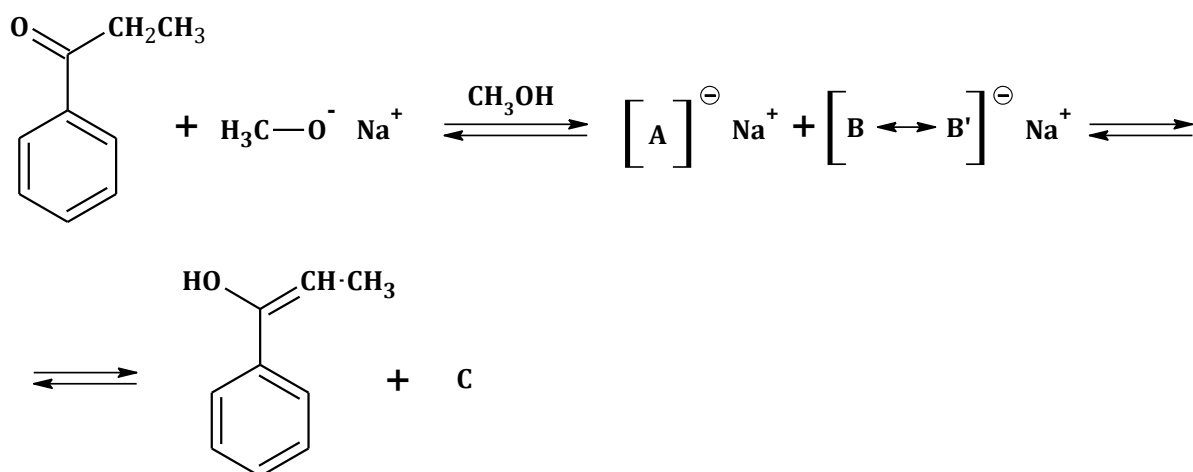


QUÍMICA ORGÂNICA E BIOLÓGICA

EXERCÍCIOS - Aldeídos e Cetonas

- 1 - Esquematize os passos da(s) reação(ões) entre o **3-Bromociclobutanona** e o **propanol**, por catálise ácida.
- 2 - Esquematize os passos da(s) reação(ões) entre a **Hidroxipropan-2-ona** e a **água**, por catálise básica.
- 3 - Complete o seguinte esquema:



A =

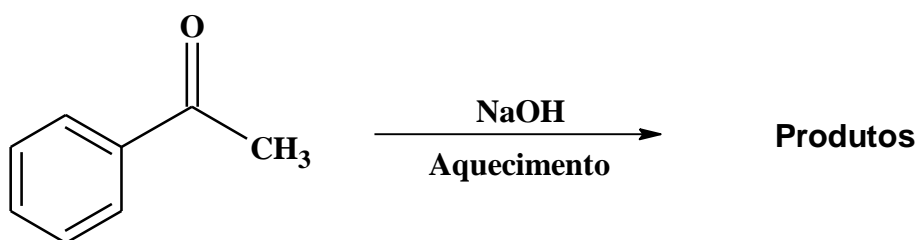
B =

B' =

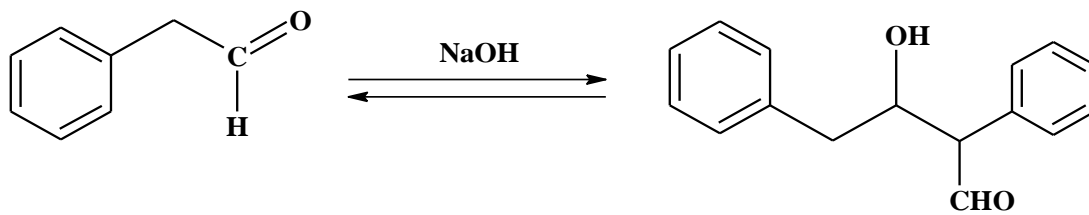
C =

- 4 - Esquematize todos os passos para os seguintes sistemas reativos.

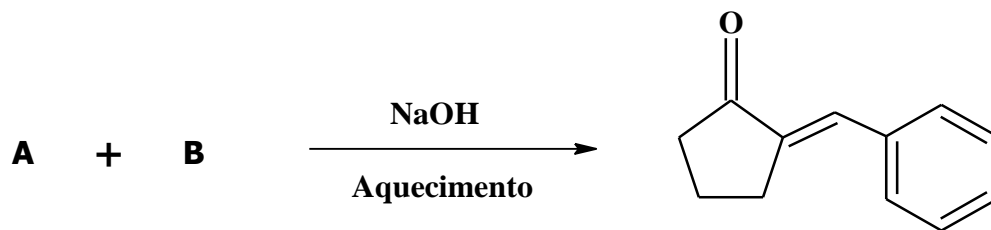
a)



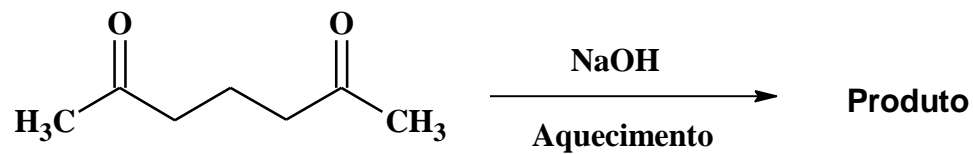
b)



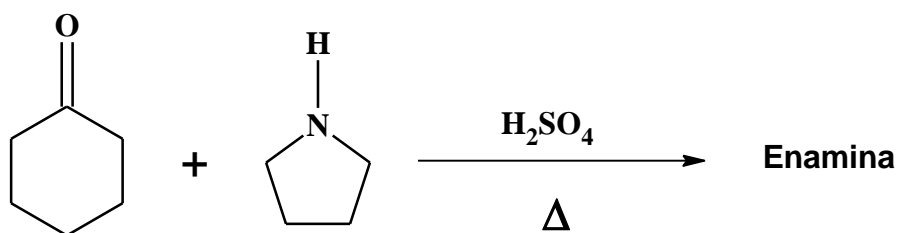
c)



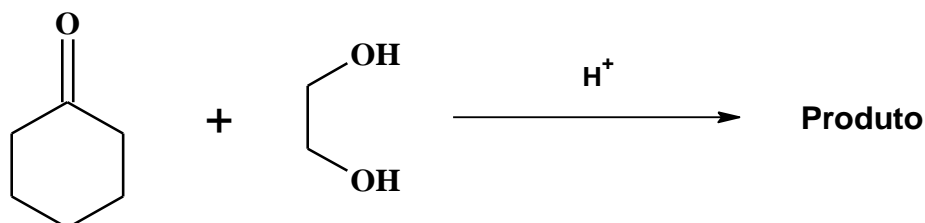
d)



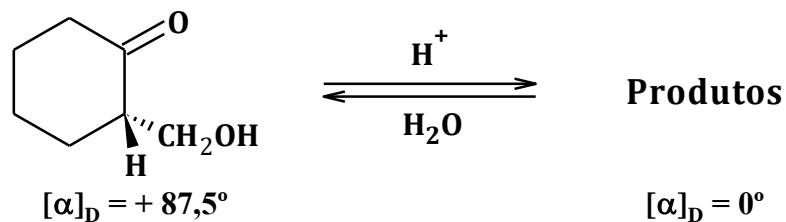
5 - Esquematize os passos reacionais que levam à formação da enamina.



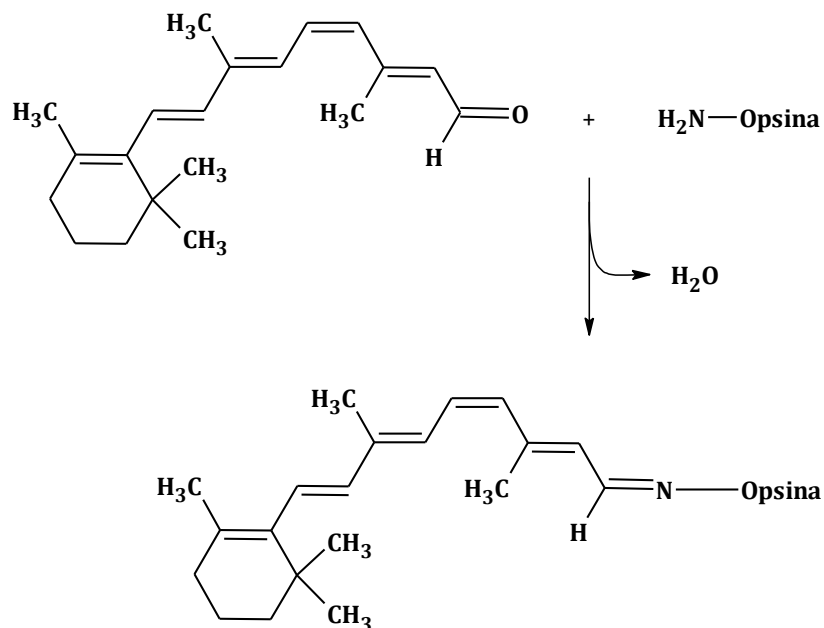
6 - Esquematize os passos reacionais para a reação entre a ciclo-hexanona e etanodiol.



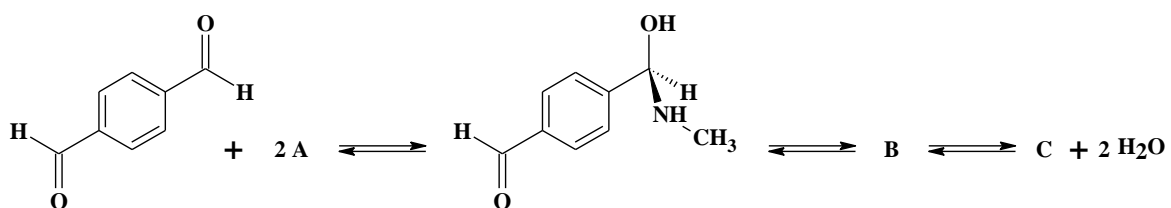
7 - Explique sucintamente, com o mecanismo reacional, o motivo pelo qual a rotação ótica da solução aquosa de **(+)-2-hidroximetilciclo-hexanona** diminui gradualmente até desaparecer, após a adição de uma pequena quantidade de ácido clorídrico.



8 - O processo da visão envolve uma reação química entre o *cis*-retinal e o grupo amina de um aminoácido da proteína opsina, para formar o cromóforo rodopsina. Esquematize o mecanismo desta reação.

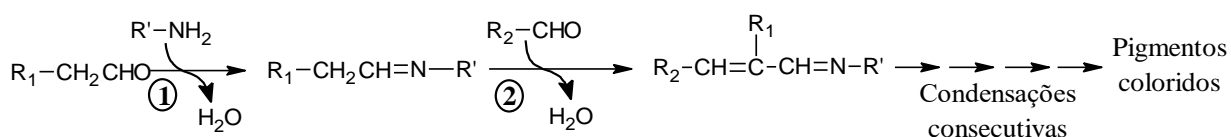


9 - Complete o seguinte esquema reacional representando as estruturas assinaladas pelas letras A, B e C.



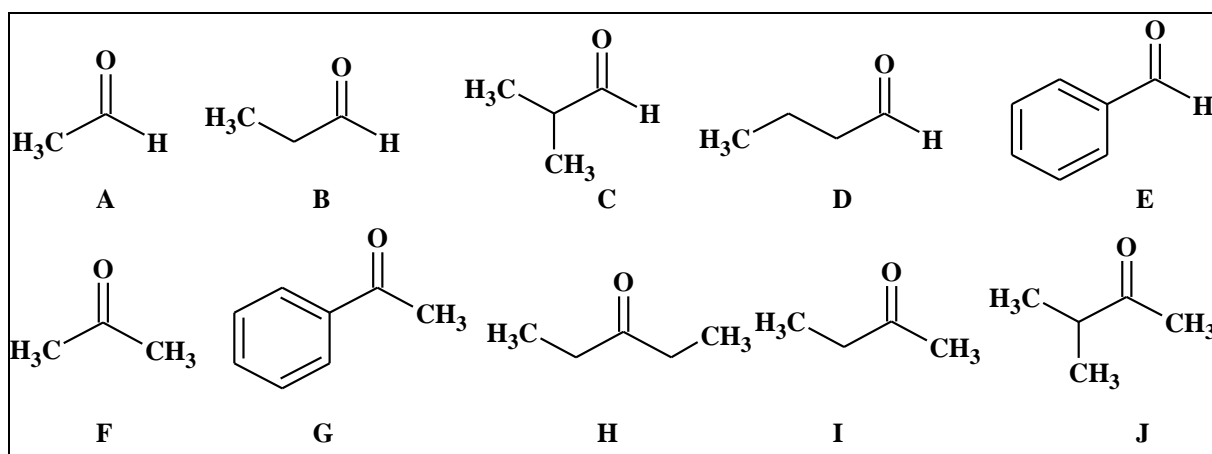
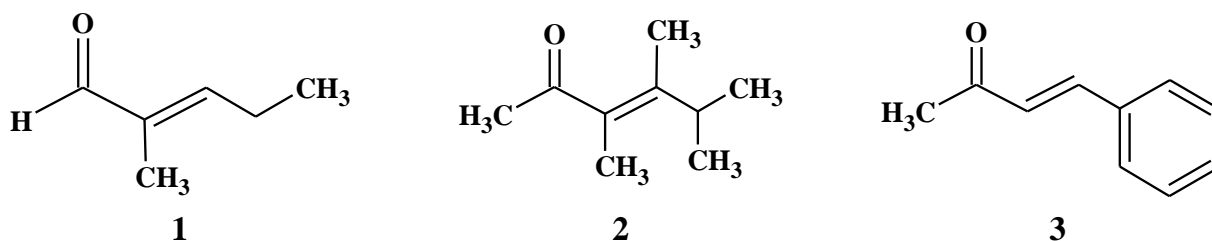
(Exame Época Normal QOB MIB 06/07)

10 - A cor é a primeira qualidade sensorial pela qual um alimento é julgado, podendo fornecer uma indicação das alterações químicas sofridas. O escurecimento não enzimático dos alimentos é consequência de uma série complexa de reações entre os seus diferentes componentes. Uma dessas reações, envolvendo lípidos e proteínas, está esquematizado abaixo. Proponha os mecanismos reacionais para os passos marcados como **1** e **2**.



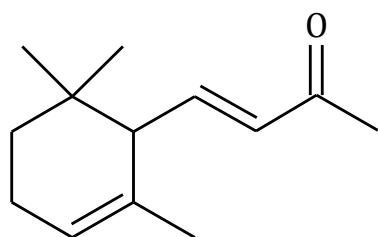
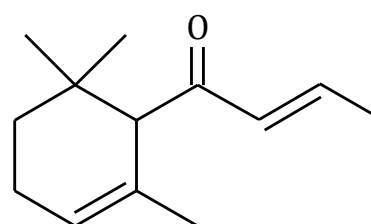
(Exame Época Normal QOB MIB 07/08)

11 - Para cada um dos compostos carbonílicos α,β -insaturados apresentados diga qual(ais) o(s) reagente(s) **A-J** utilizados na sua síntese, assinalando qual o electrófilo e qual o nucleófilo.



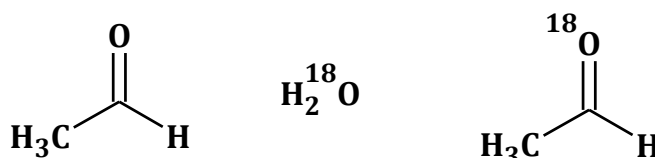
(Exame Época Recurso QOB MIB 07/08)

12 - Muitos aldeídos e cetonas são produtos naturais obtidos de óleos essenciais que possuem odores agradáveis e, por isso, são utilizados em perfumes. No entanto, com o desenvolvimento da síntese química, muitos laboratórios tentam produzir essas fragrâncias artificialmente em lugar de promover a sua extração de fontes naturais. A **α -ionona** e **α -damascona** (odores das rosas) são dois desses compostos. Diga quais os compostos reagentes que utilizaria para os sintetizar e desenvolva o mecanismo provável para a síntese de **um** deles.

 **α -Ionona** **α -Damascona**

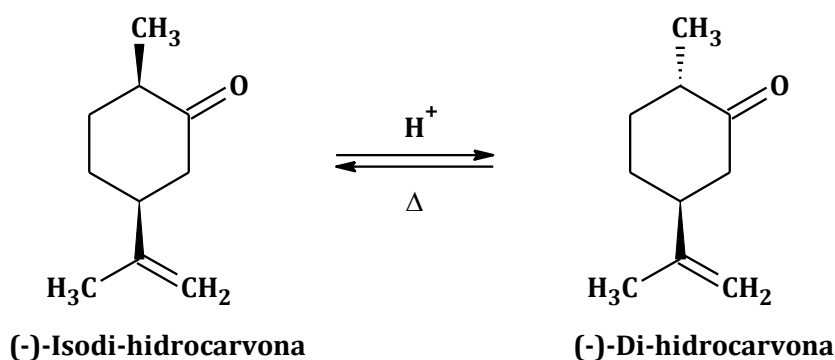
(Exame Época Recurso QOB MIB 09/10)

13 - Durante a realização de estudos para elucidação dos mecanismos das reações de aldeídos e cetonas o etanal foi colocado em água isotopicamente marcada com ^{18}O . Verificou-se que esta reação tem uma K_{eq} (20 °C) = 4 e que o equilíbrio se atinge de modo extremamente rápido por adição de quantidades vestigiais de ácido. O isolamento e análise estrutural do etanal, após a reação, permitiu observar a incorporação de ^{18}O no carbonilo do aldeído. **Justifique** mecanisticamente este fenómeno.



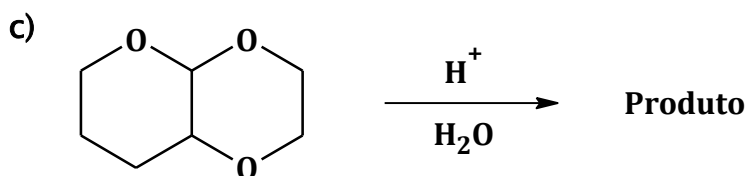
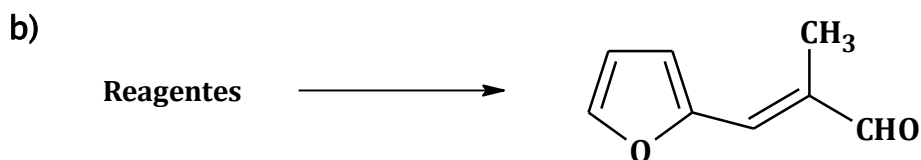
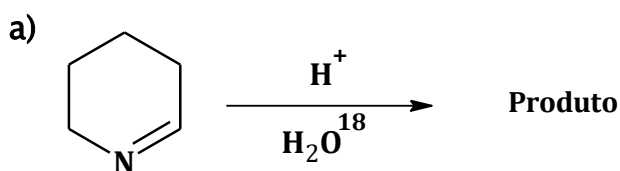
(Exame Época Normal QOB MIB 10/11)

14 - Uma solução do monoterpreno cetónico (-)-isodi-hidrocarvona quando aquecida em meio ácido (ou básico) apresenta uma alteração significativa do valor da rotação óptica, que se descobriu dever-se à conversão da (-)-isodi-hidrocarvona no seu isómero (-)-di-hidrocarvona e levando à formação de uma solução que no equilíbrio contém os dois compostos. Explique como é possível esta conversão entre os dois isómeros e refira-se à quantidade relativa de cada um deles no equilíbrio.



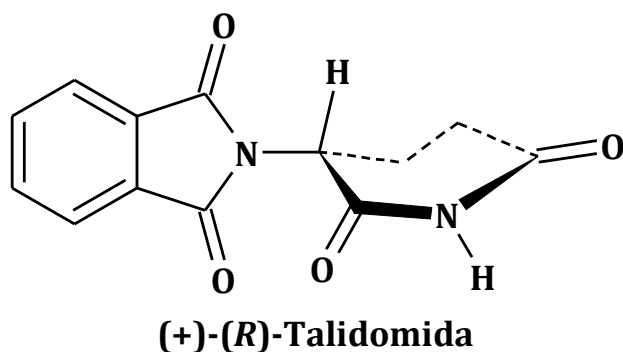
(Exame Época Recurso QOB MIB 11/12)

15 - Complete os seguintes esquemas reacionais indicando os produtos ou reagentes:



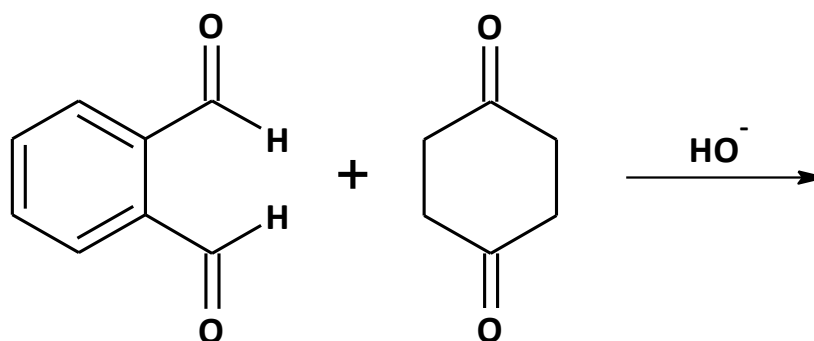
(Exame Época Recurso QOB MIB 12/13)

16 - É sobejamente conhecido que o estereoisómero (*R*) da Talidomida tem ação sedativa enquanto o seu enantiómero é teratogénico. Infelizmente, a administração de (*R*)-talidomida não é segura pois esta converte-se parcialmente, no sangue, em (*S*)-talidomida, tendo num artigo de 1995 (*Chirality*, 7:44-52) Tommy Eriksson *et al.* determinado a constante de velocidade média de conversão do estereoisómero (*R*)-talidomida no seu enantiómero (*S*), no sangue e a 37 °C. Sugira um mecanismo que explique esta conversão de (*R*)-talidomida a (*S*)-talidomida.



(Exame Época Recurso QOB MIB 13/14)

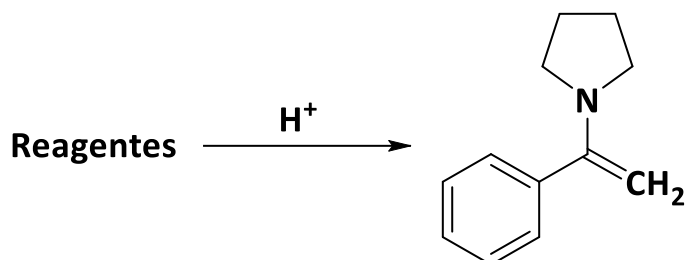
17 - Represente o produto de reação entre a ciclo-hexano-1,4-diona e o benzeno-1,2-dicarbaldeído em meio básico. Explícite o seu raciocínio.



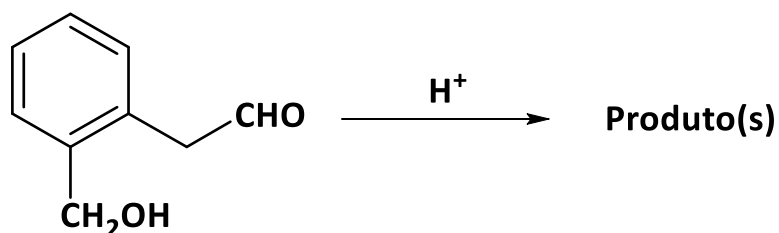
(Exame Época Recurso QOB MIB 14/15)

18 - Complete os seguintes esquemas reacionais indicando os produtos ou reagentes:

a)



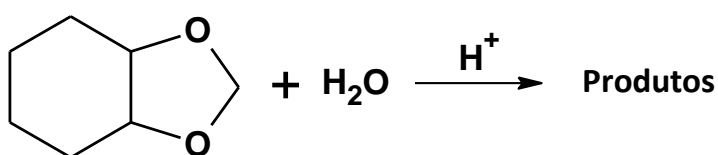
b)



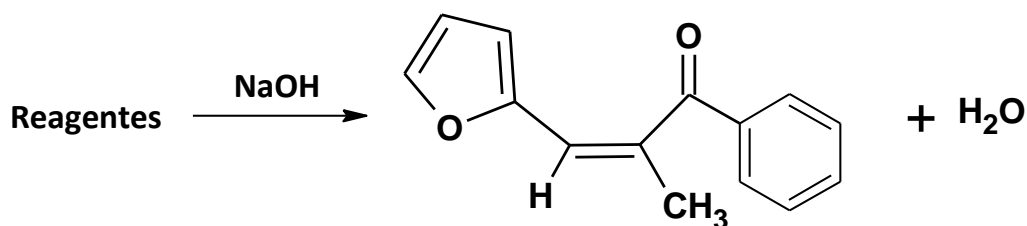
(Exame Época Normal QOB MIB 15/16)

19 - Complete os seguintes esquemas reacionais indicando os produtos ou reagentes:

a)

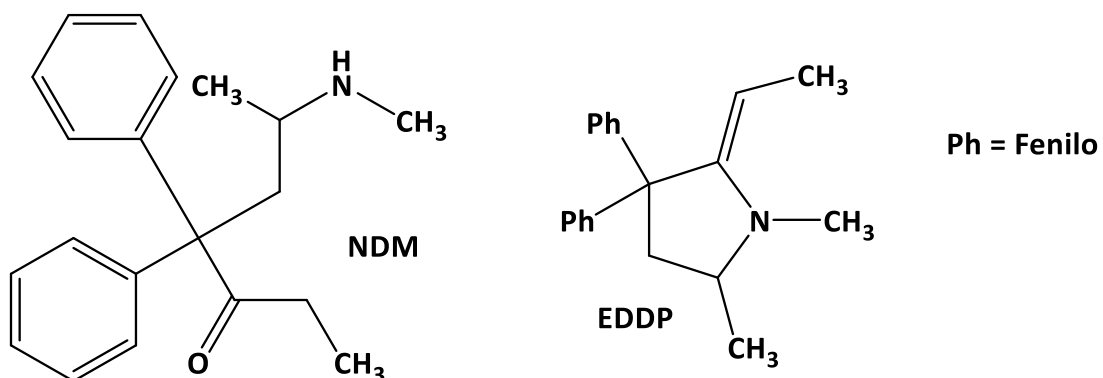


b)



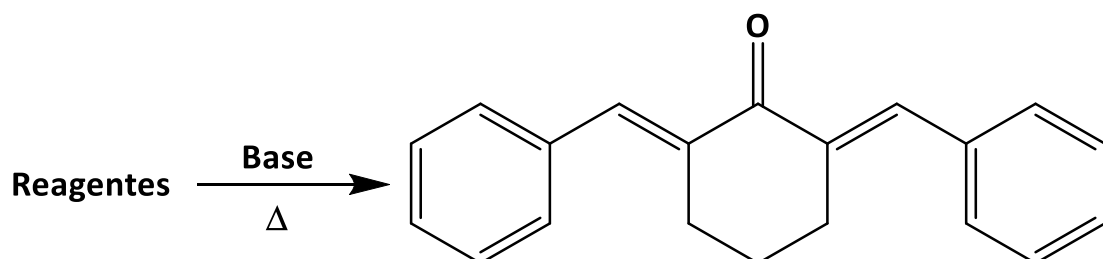
(Exame Época Recurso QOB MIB 16/17)

20 - A Metadona é um fármaco utilizado para tratar a dor e como terapia de manutenção nos pacientes com dependência de opióides. A principal via de destoxificação da metadona do organismo inicia-se no fígado ou intestino com uma N-desmetilação que a converte em **N-desmetilmetadona (NDM)**. No passo seguinte esta é transformada no metabolito inativo **EDDP**. Proponha um mecanismo para a conversão de **NDM** em **EDDP** sabendo que o pH da urina é 5,5 – 7,0.



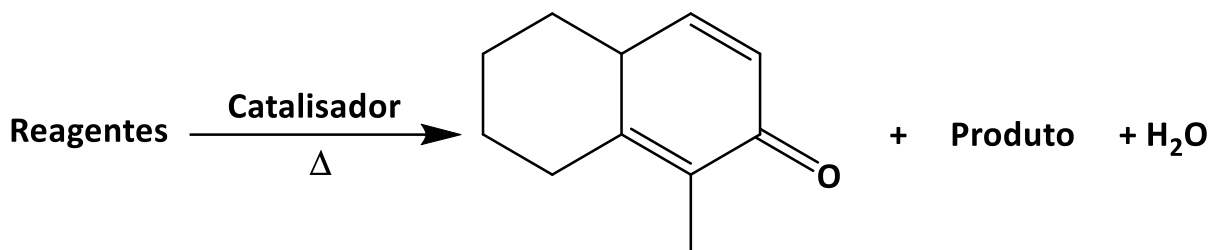
(Exame Época Normal QOB MIB 17/18)

21 - Complete o seguinte esquema reacional indicando os reagentes e o catalisador da reação.



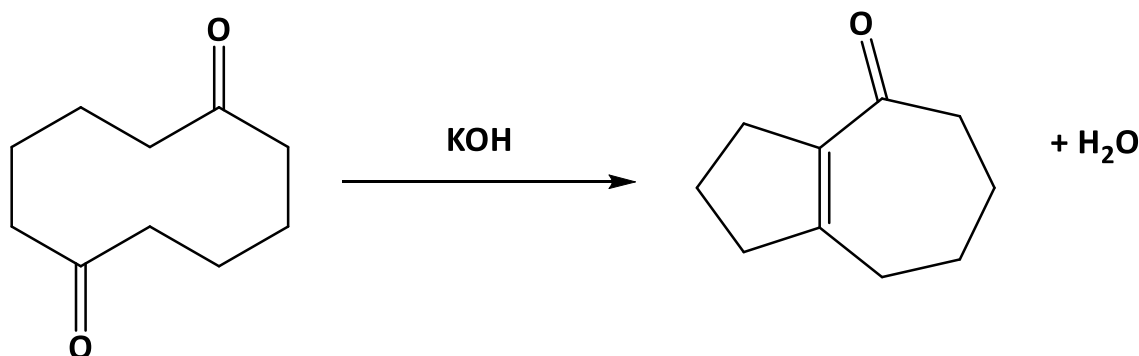
(Exame Época Recurso QOB MIB 18/19)

22 - Complete o seguinte esquema reacional indicando os reagentes, o outro produto possível e o catalisador da reação.



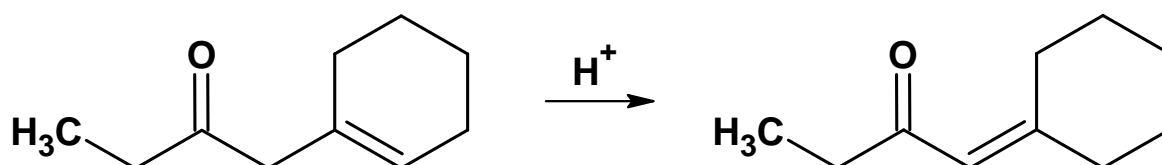
(Exame Época Recurso QOB MIB 19/20)

23 - Na reação esquematizada abaixo encontra-se representado um processo de ciclização. Proponha um mecanismo para este processo.



(Exame Época Normal QOB MIB 20/21)

24 - Na reação esquematizada abaixo encontra-se representado um processo de isomerização. Proponha um mecanismo para este processo.



(2ª Avaliação Intercalar QOB Lbio 21/22)