



INSTITUTO FEDERAL
Rondônia
Campus Ji-Paraná

QUÍMICA ORGÂNICA III

Estrutura, Reatividade, Transformações e
Reconhecimento Espectral de Moléculas Orgânicas



Prof. Dr. Rafael Vieira

Docente de Química Orgânica
IFRO Ji-Paraná

ENÓIS E
ENOLATOS



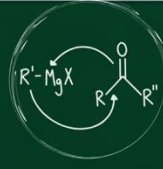
ESTRUTURA



REATIVIDADE

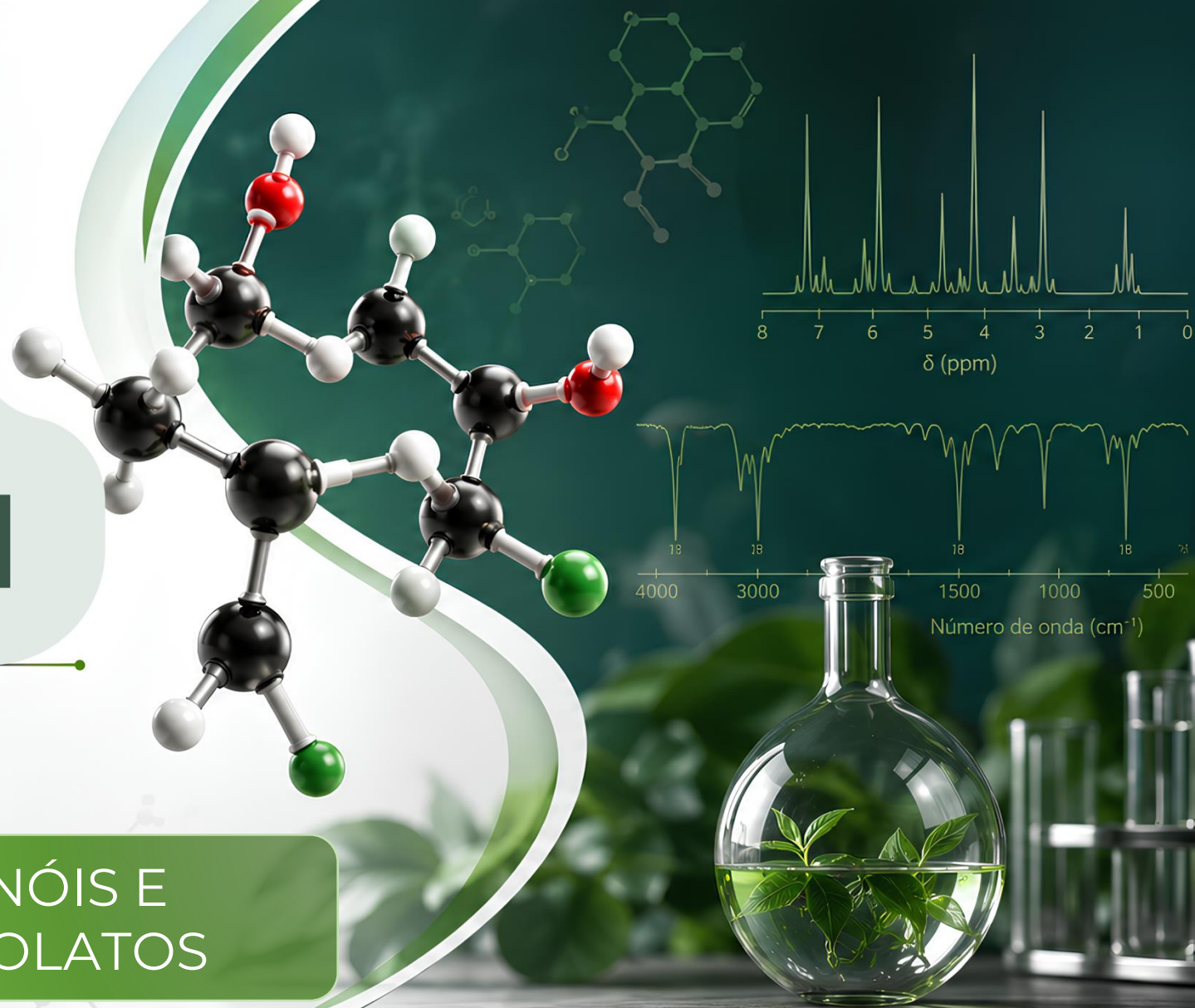


ESPECTROSCOPIA



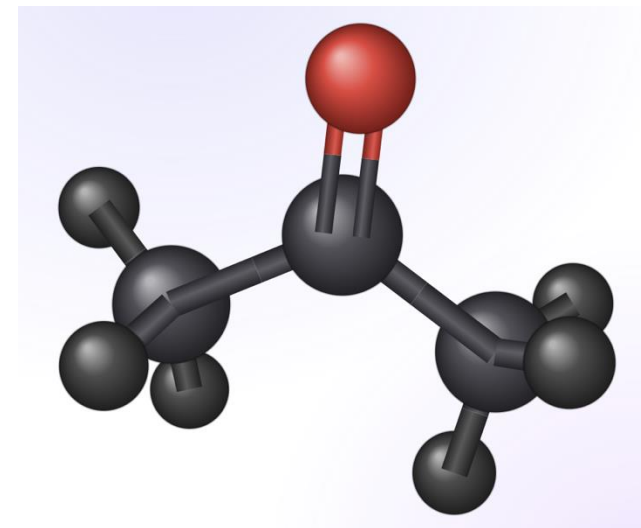
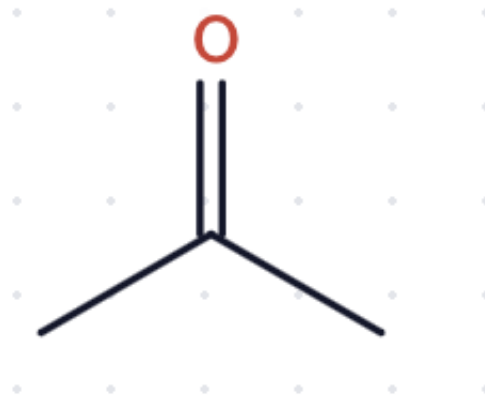
MECANISMOS

“ Da natureza à estrutura:
evidências que **revelam moléculas**.



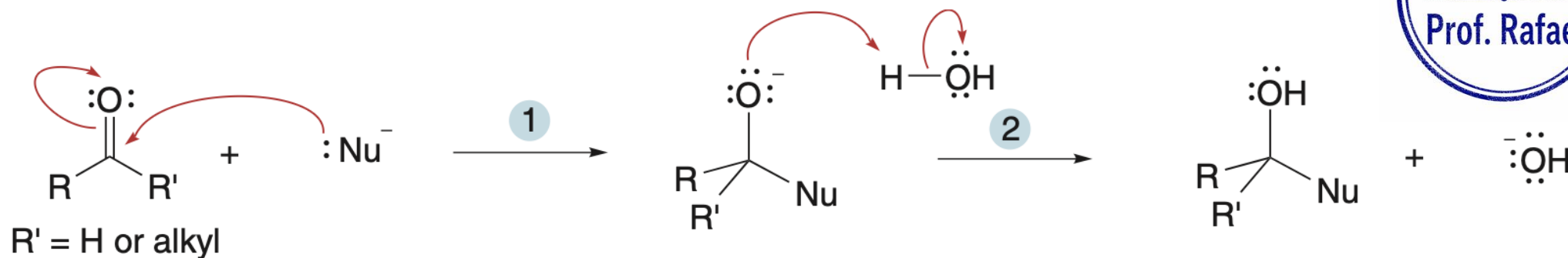
Explorando um pouco mais das carbonilas

Compostos Carbonílicos
quais tipos de reações
apresentam?

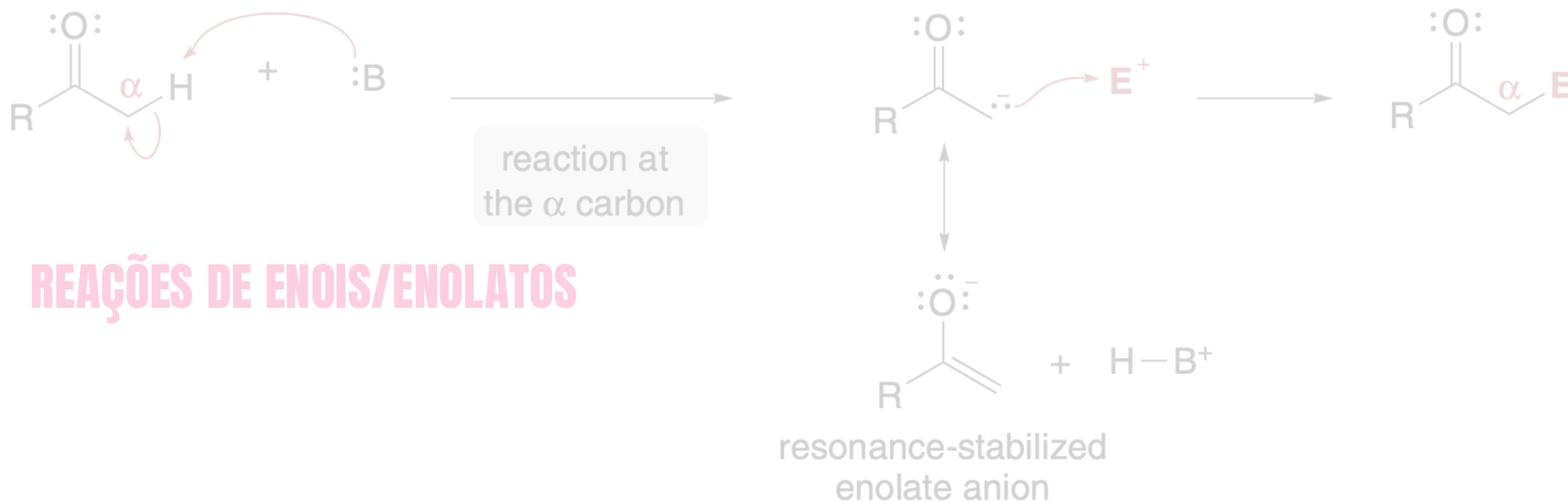


Qual a mecanística para esse tipo de região orgânica?

EXISTEM DUAS POSSIBILIDADES DE MECANISMOS

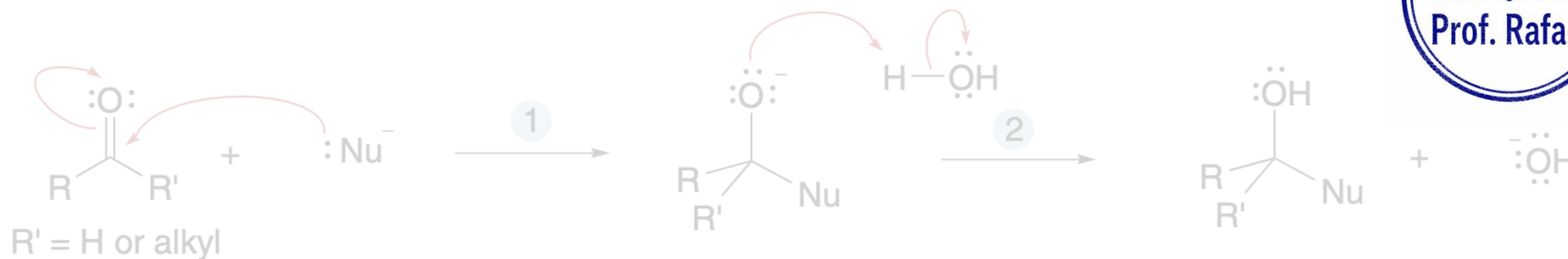


ADIÇÃO À CARBONILA

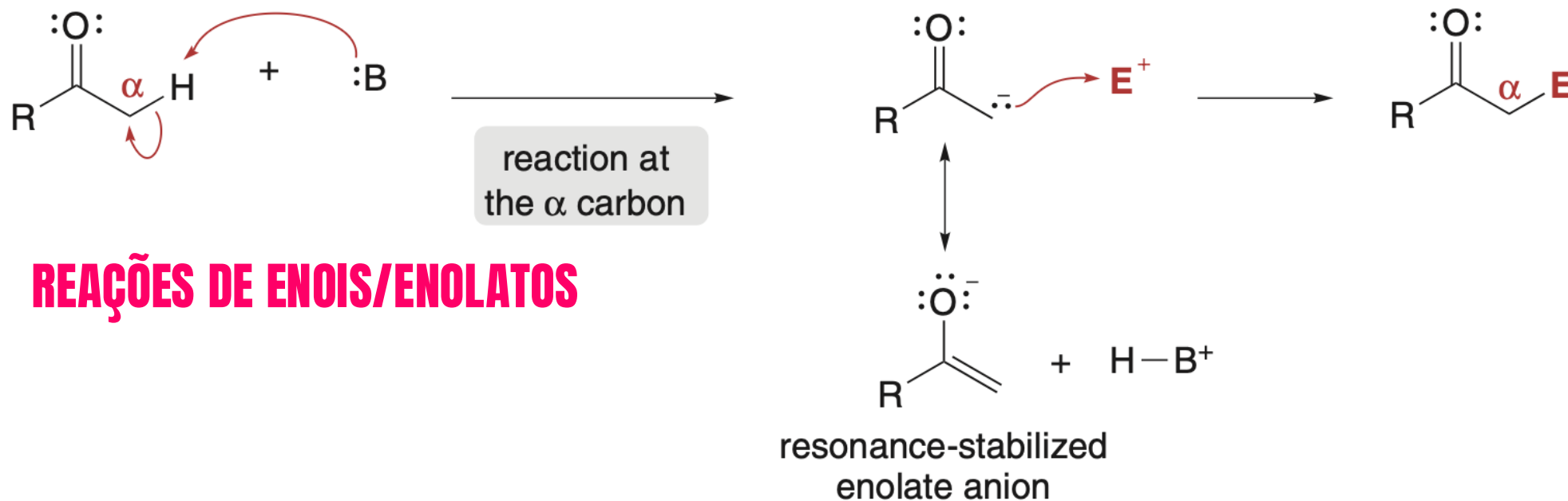


REAÇÕES DE ENOIS/ENOLATOS

EXISTEM DUAS POSSIBILIDADES DE MECANISMOS

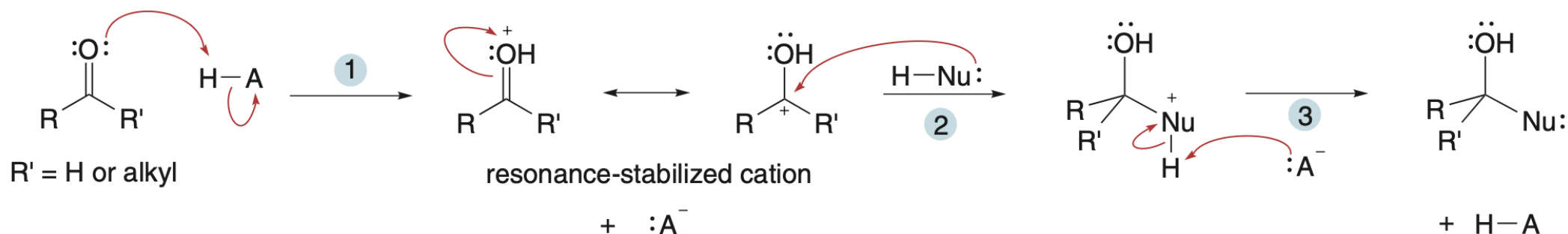


ADIÇÃO À CARBONILA

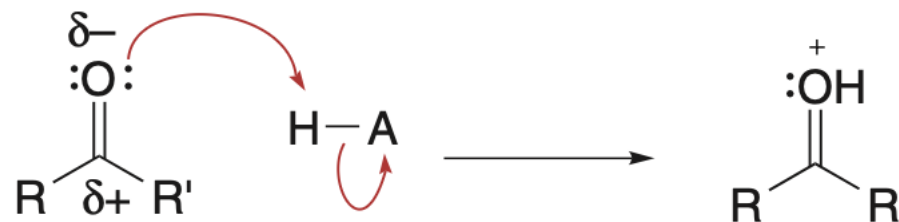


REAÇÕES DE ENOIS/ENOLATOS

PARA ACELERAR A REAÇÃO USA-SE ÁCIDO:

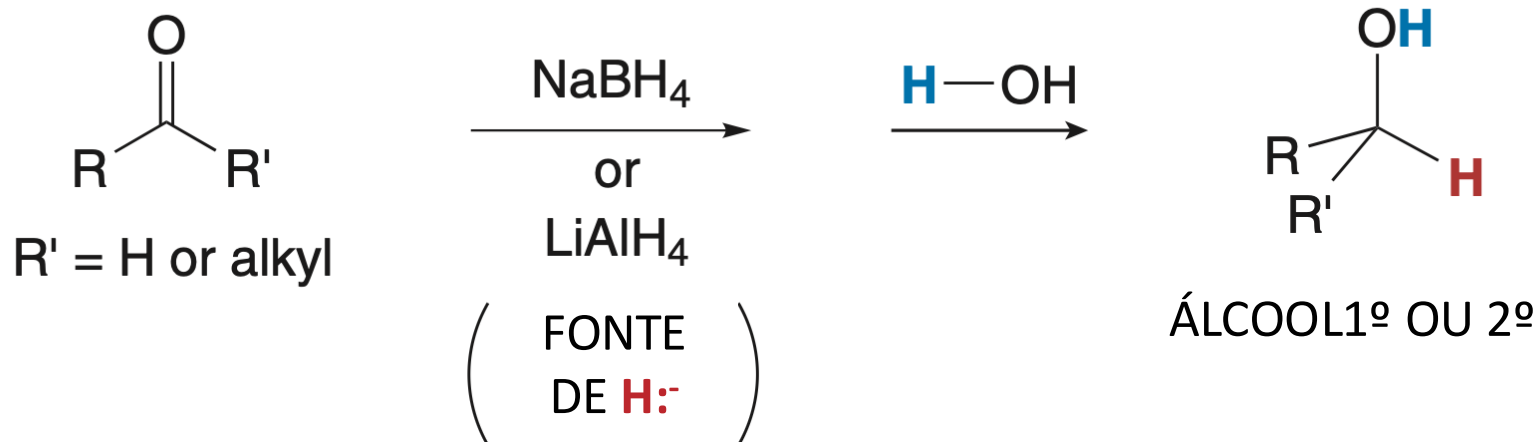


MAIS CARGA POSITIVA, MAIS REATIVA (ATRAI OS NUCLEÓFILOS)

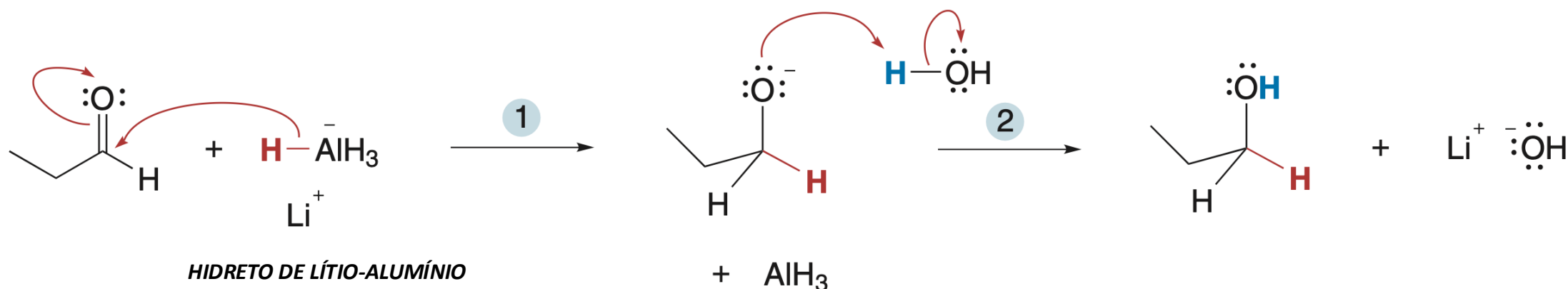


TODA REAÇÃO ENVOLVENDO GRUPOS CARBONÍLICOS E UM ÁCIDO FORTE COMEÇA COMO A PRIMEIRA ETAPA: OU SEJA, A CARBONILA É **PROTONADA**

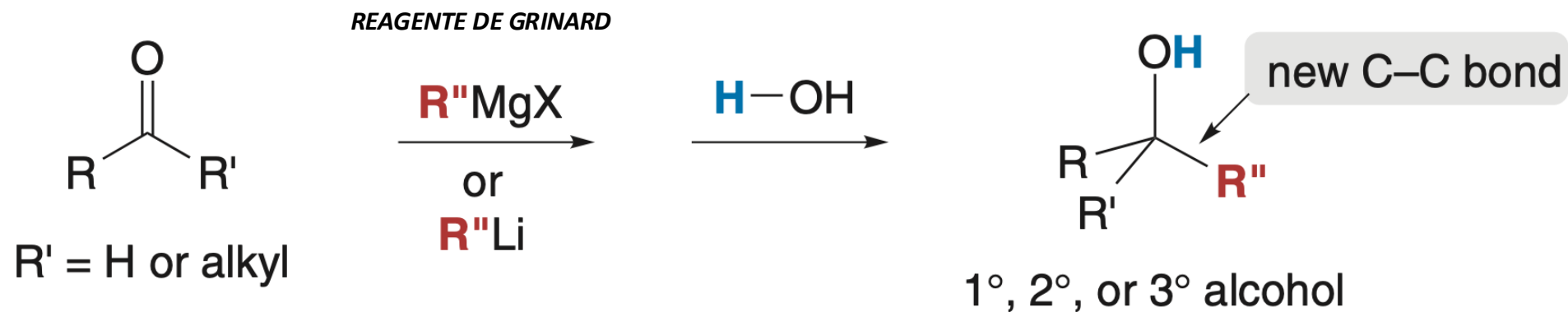
ADICÃO NUCLEOFÍLICA DE H⁻ OU R⁻



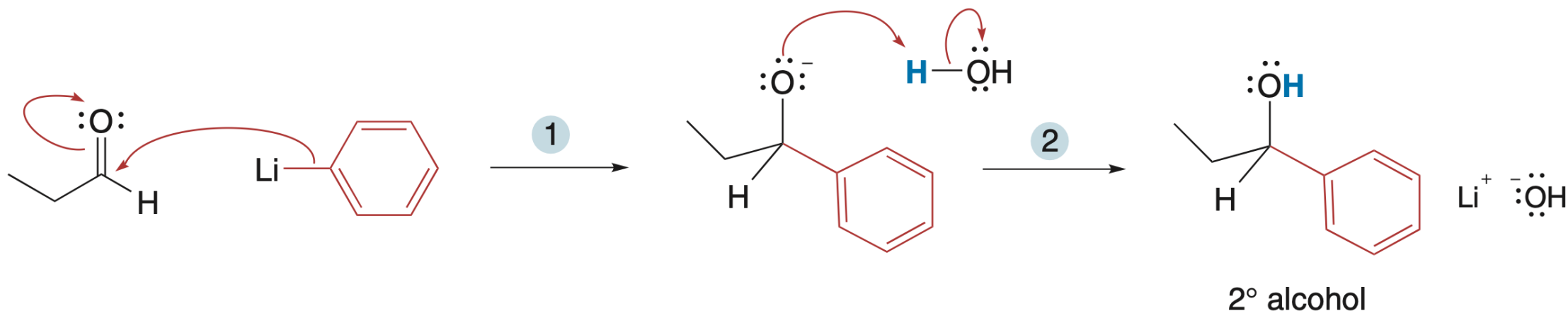
PROPOSTA DE MECANISMO



ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA DE H⁻ OU R⁻

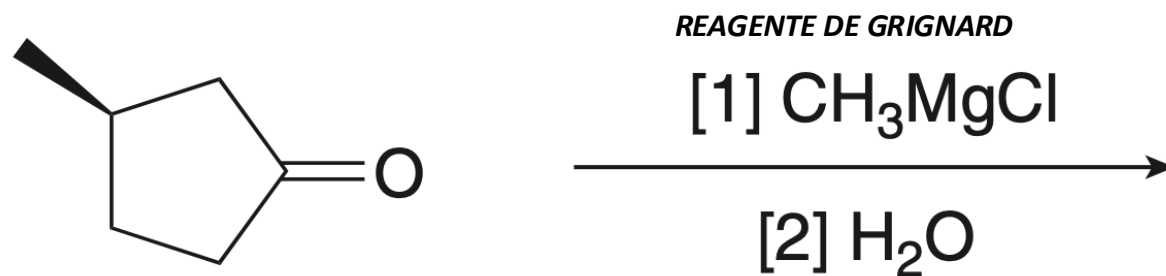


PROPOSTA DE MECANISMO

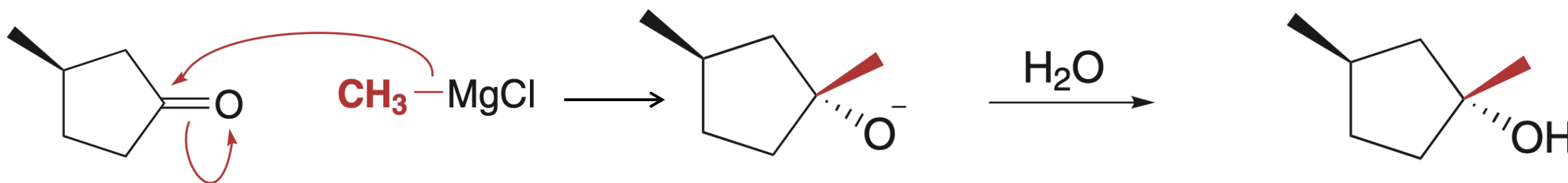


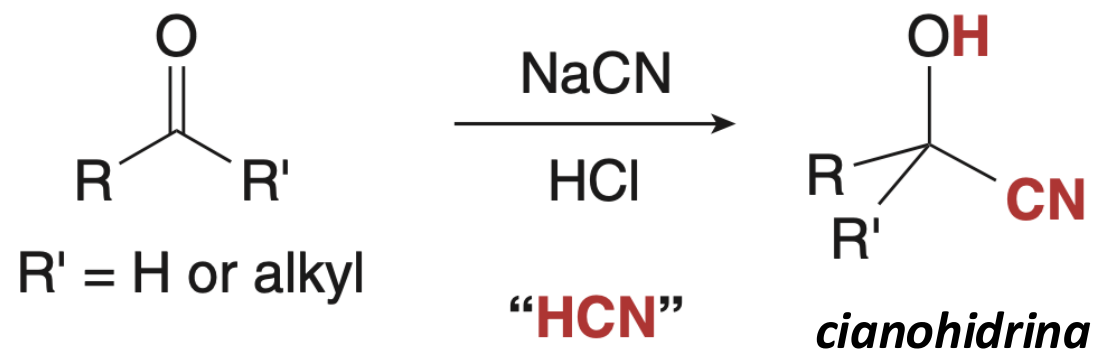
ADIÇÃO DE CADEIA CARBÔNICA À CARBONILA - REAÇÃO DE GRIGNARD

MECANISMOS DE REAÇÃO

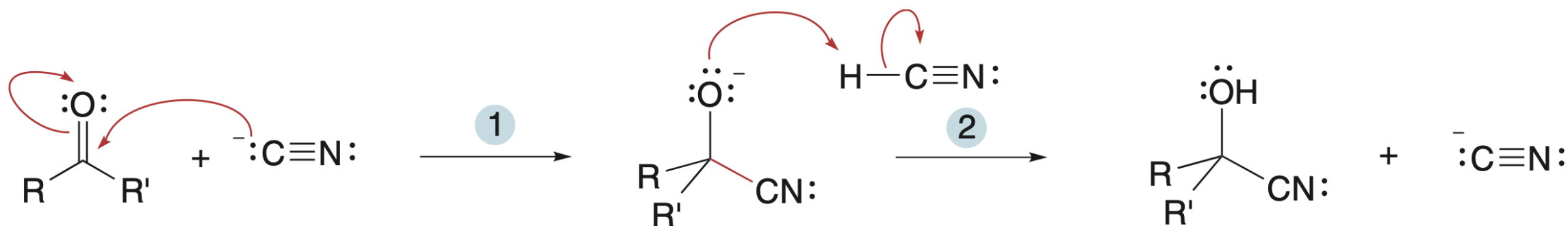


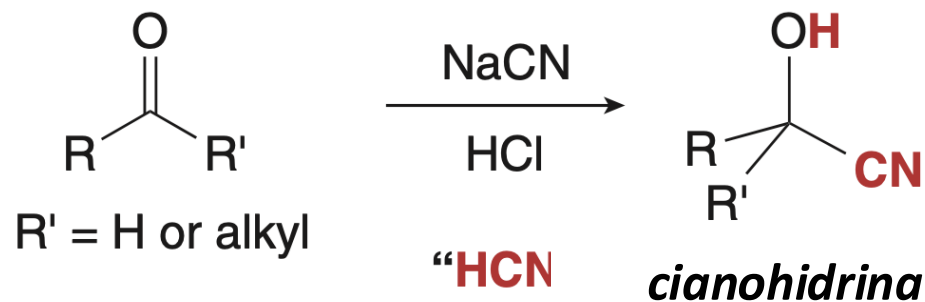
PROPOSTA DE MECANISMO



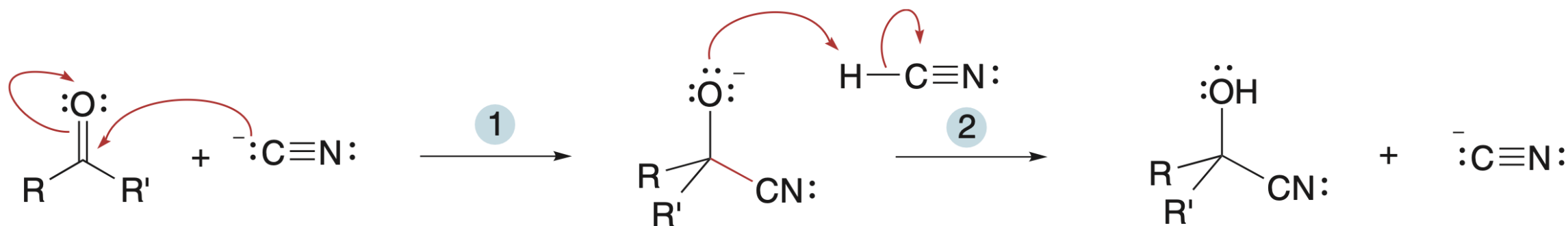
ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA DE CN⁻

PROPOSTA DE MECANISMO

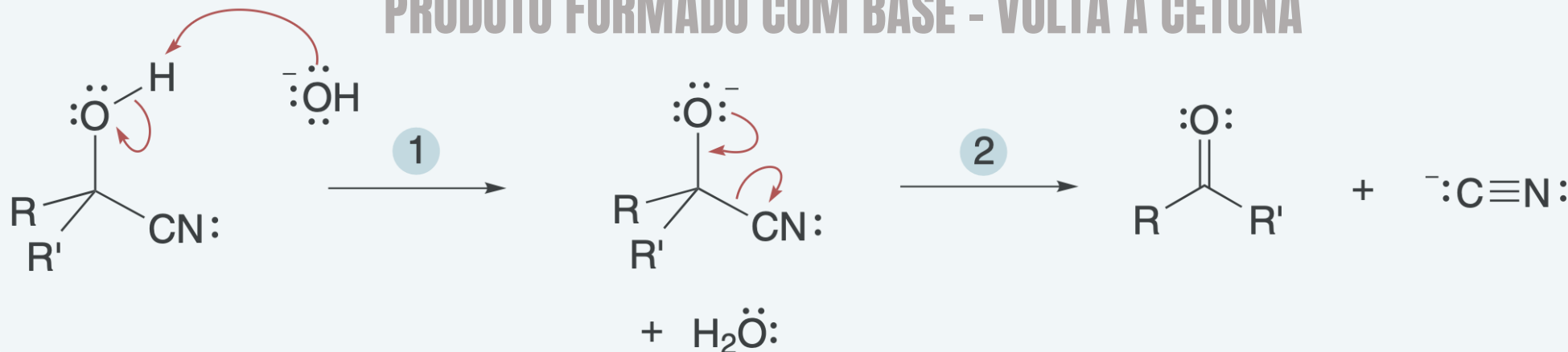


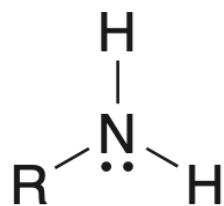
ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA DE CN⁻

PROPOSTA DE MECANISMO - COM ÁCIDO

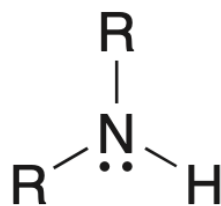


PRODUTO FORMADO COM BASE - VOLTA À CETONA

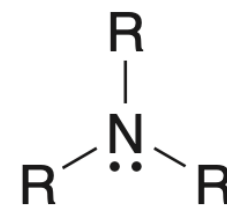




1° amine
(1 R group on N)

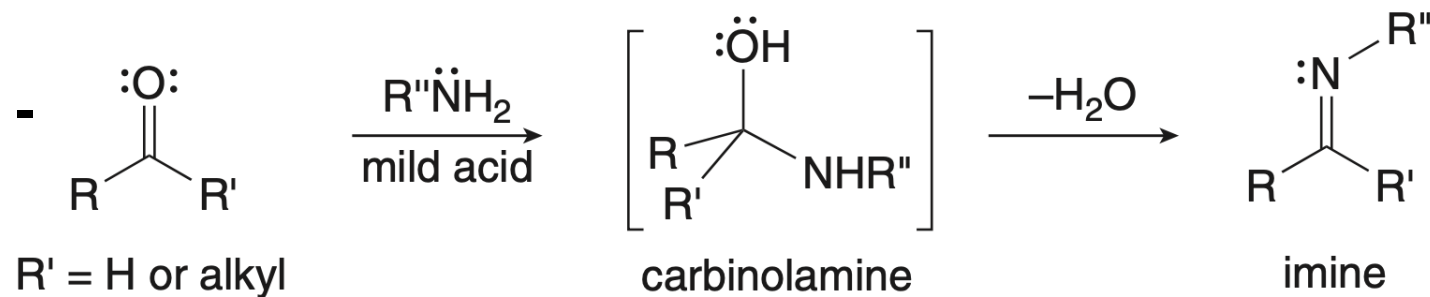


2° amine
(2 R groups on N)

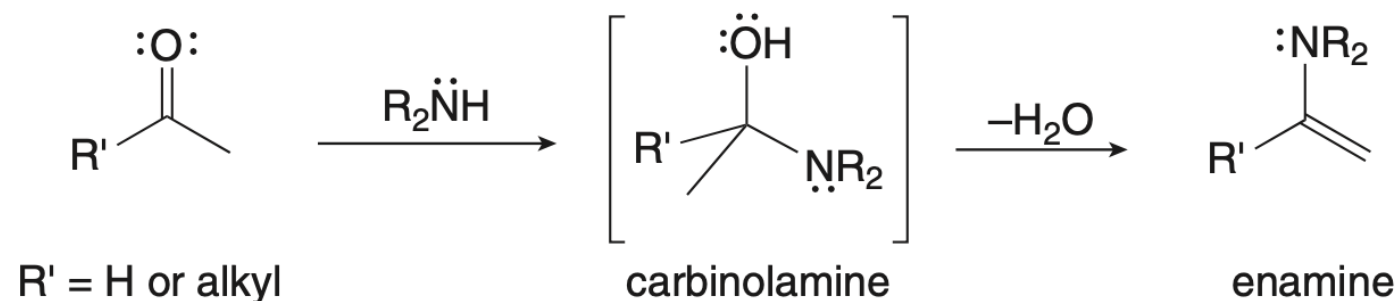


3° amine
(3 R groups on N)

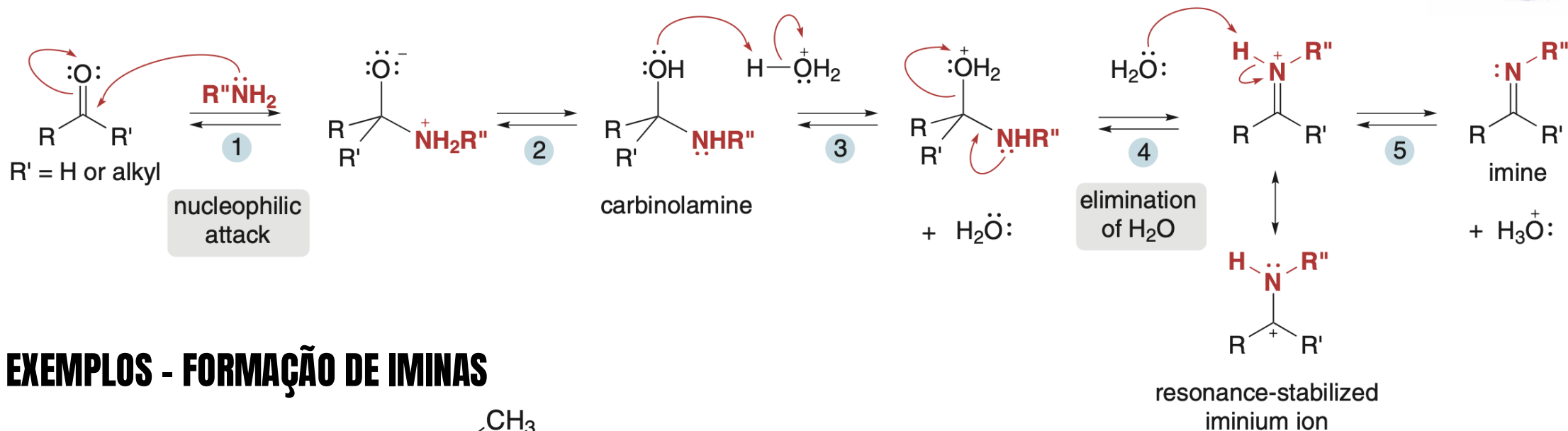
PROPOSTA GERAL DE MECANISMO - FORMAÇÃO DE IMINAS



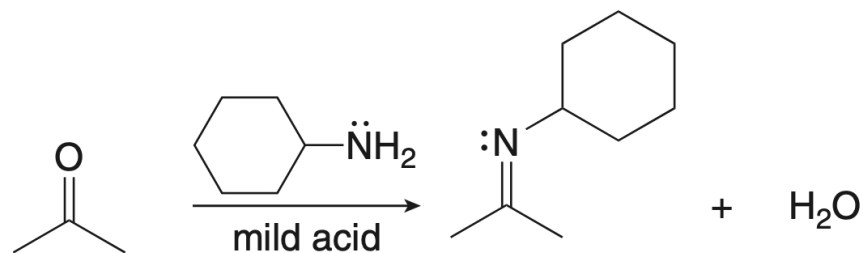
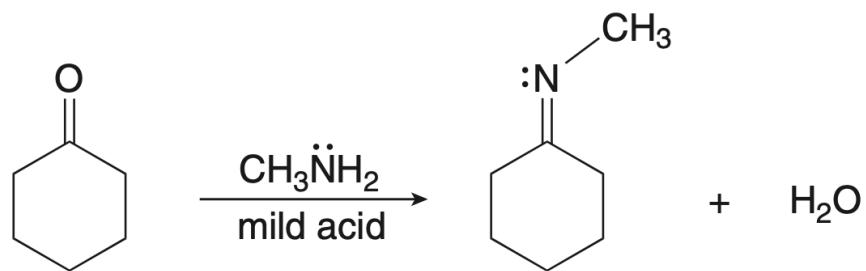
PROPOSTA GERAL DE MECANISMO - FORMAÇÃO DE ENAMINAS



ADIÇÃO DE AMINAS 1ª

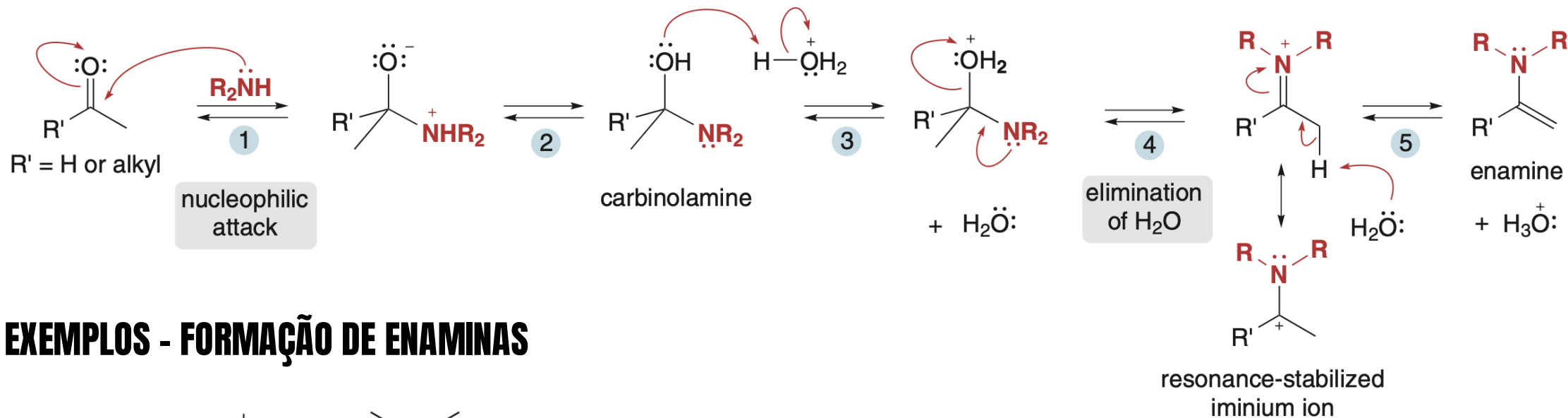


EXEMPLOS - FORMAÇÃO DE IMINAS

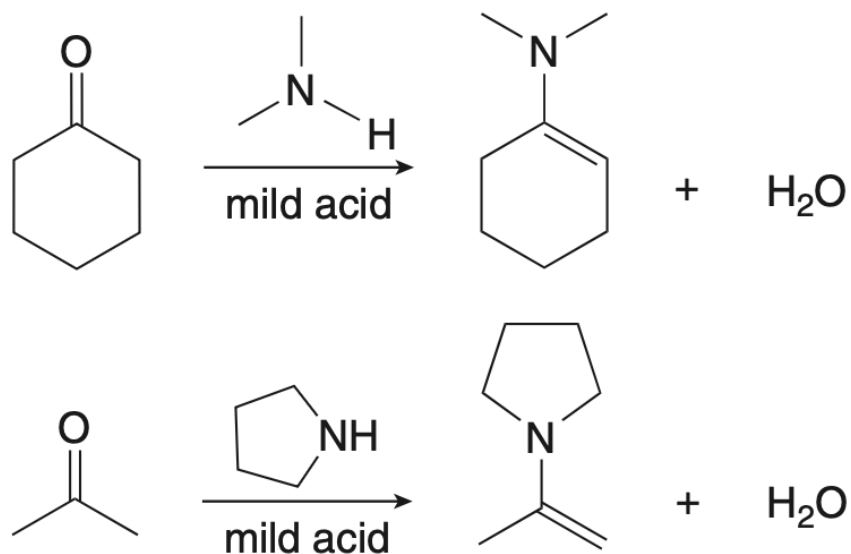


IMINA É UMA FUNÇÃO ORGÂNICA QUE VOCÊS AINDA NÃO CONHECIAM!

ADICÃO DE AMINAS 2ª

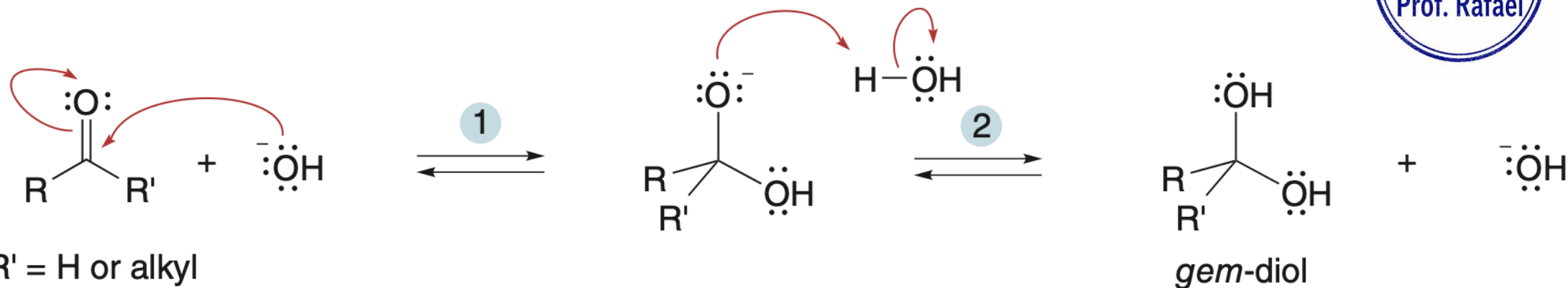


EXEMPLOS - FORMAÇÃO DE ENAMINAS

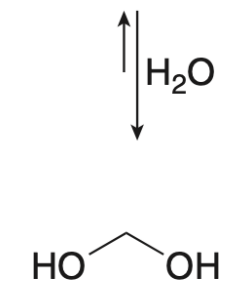
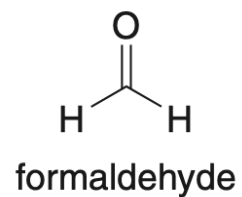


ENAMINAS É UMA FUNÇÃO ORGÂNICA QUE VOCÊS AINDA NÃO CONHECIAM!

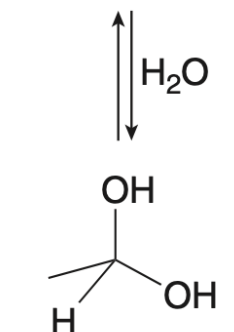
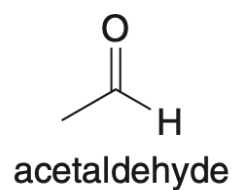
HIDRATAÇÃO - ADIÇÃO DE H₂O



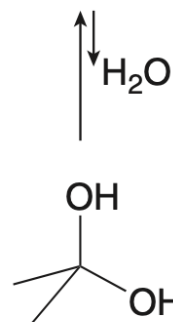
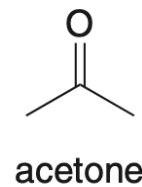
Increasing stability of the carbonyl compound



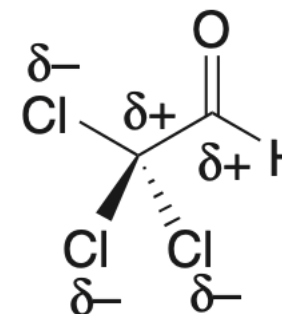
99.9% product



58% product



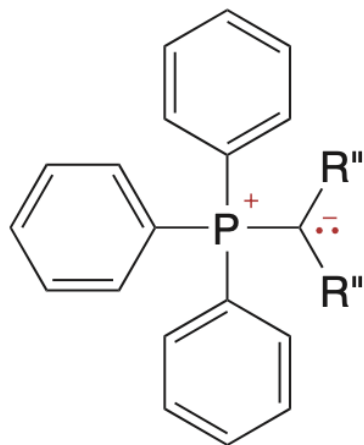
0.2% product



A PRESENÇA DE **GRUPOS RETIRADORES**,
DESESTABILIZA A CARBONILA E AUMENTA A
HIDRATAÇÃO

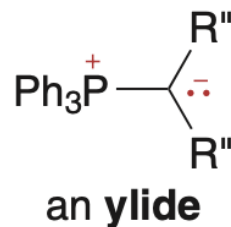
Increasing amount of hydrate present at equilibrium

AS REAÇÕES DE WITTIG



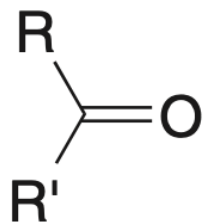
Reagente de Wittig

abbreviated as

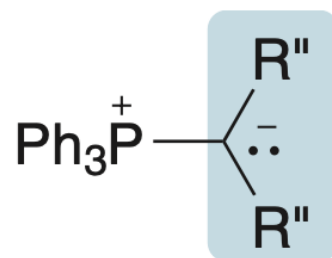
Cargas (+) e (-) nos
átomos adjacentes

A primeira reação nesta categoria é a reação de Wittig, laureado com o Prêmio Nobel de Química em 1979 por sua descoberta.

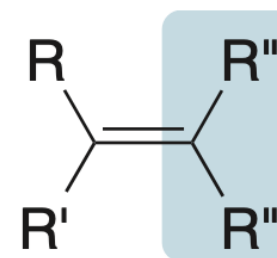
A **reação de Wittig** utiliza um nucleófilo de carbono, o reagente de Wittig, para formar alcenos.

 $R' = \text{H or alkyl}$

+



Reagente de Wittig

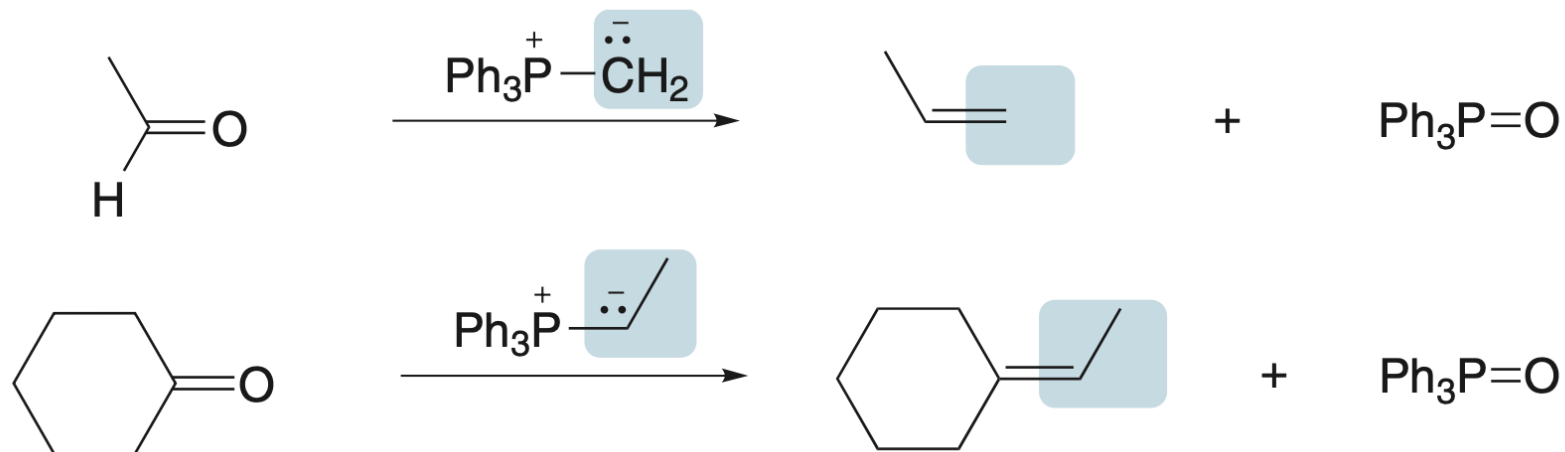


Alceno

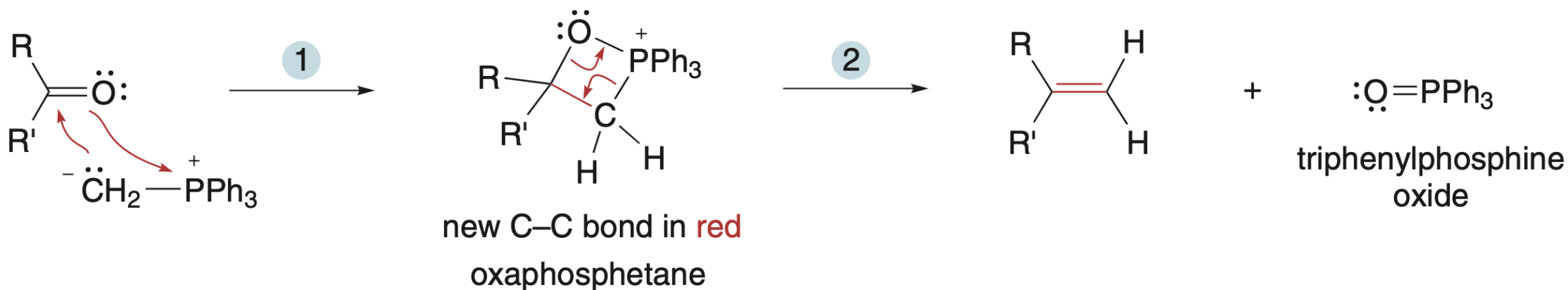
+

Oxido de
Trifenilfosfina

AS REAÇÕES DE WITTIG



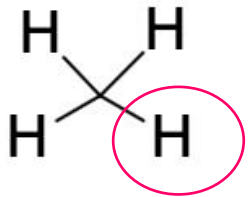
PROPOSTA DE MECANISMO



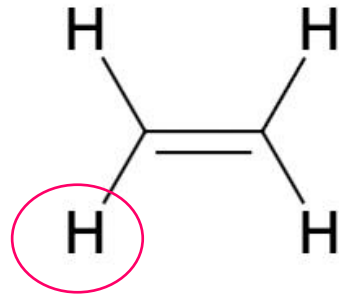
Reações na região alfa à carbonila

Por que é possível explorar o hidrogênio alfa dos carbonílicos?

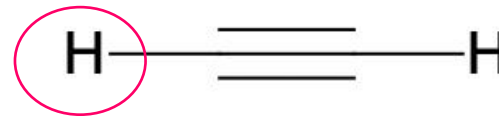
Alcano



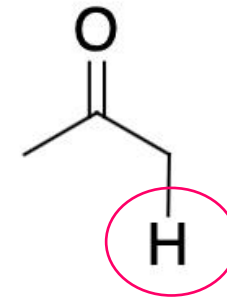
Alceno



Alcino



Compostos Carbonílicos

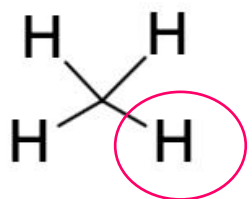


Qual a diferença entre esses compostos?

Reações na região alfa à carbonila

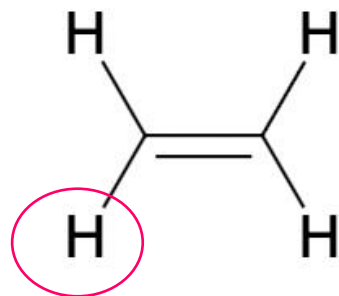
Por que é possível explorar o hidrogênio alfa dos carbonílicos?

Alcano



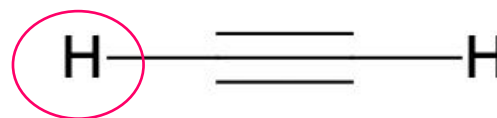
pKa=50

Alceno



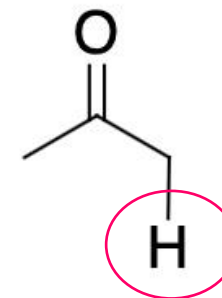
pKa=44

Alcino



pKa=25

Compostos Carbonílicos

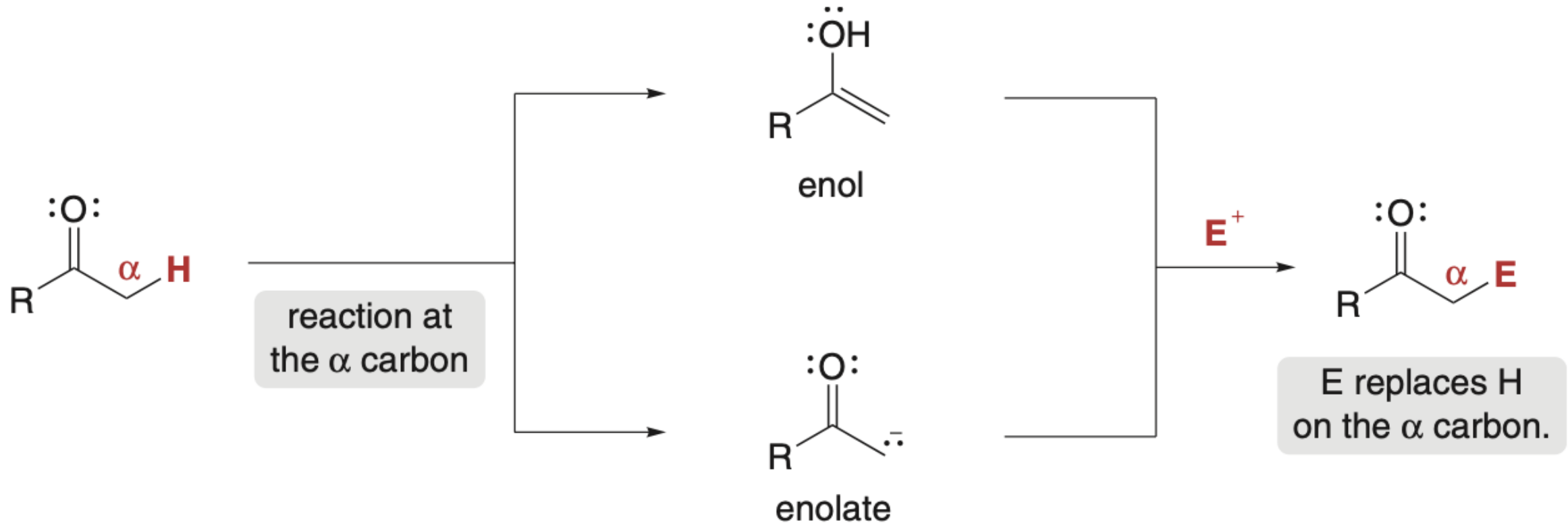


pKa=19

Qual a diferença entre esses compostos?

Reações na região alfa à carbonila

Enóis e enolatos

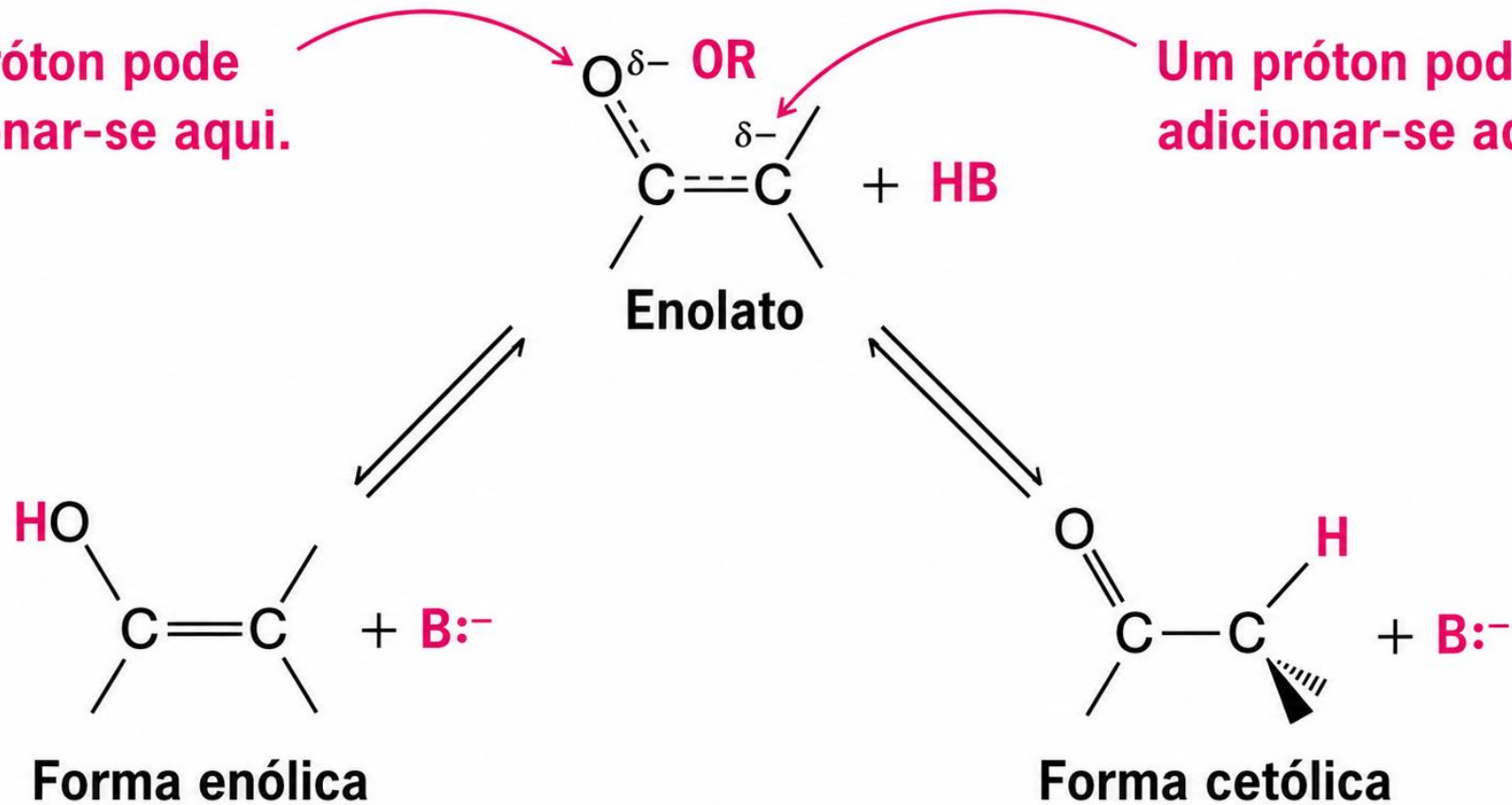


Reações na região alfa à carbonila

Enóis e enolatos

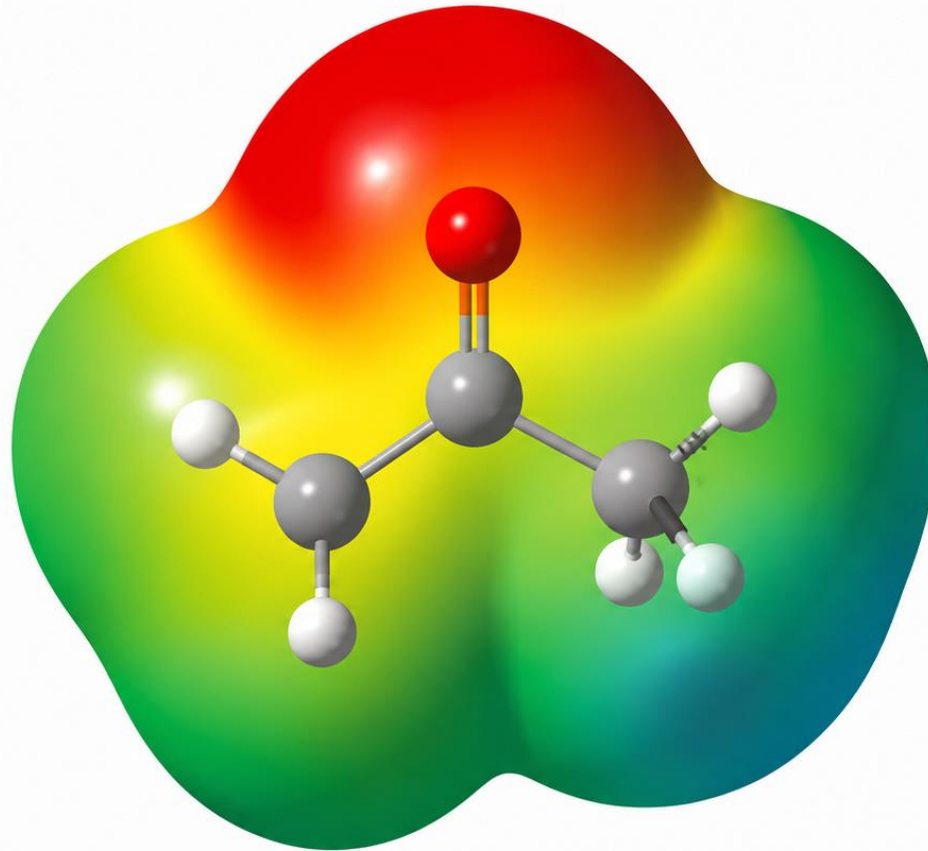
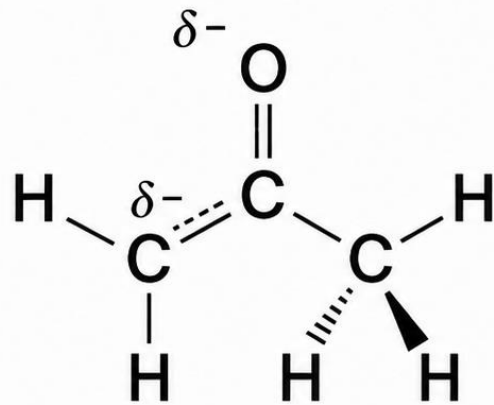
Um próton pode
adicionar-se aqui.

Um próton pode
adicionar-se aqui.



Reações na região alfa à carbonila

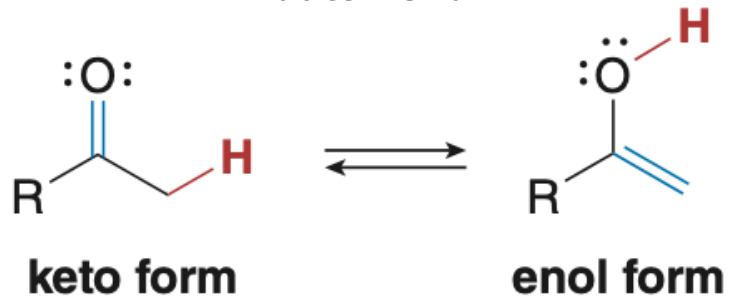
Enóis e enolatos



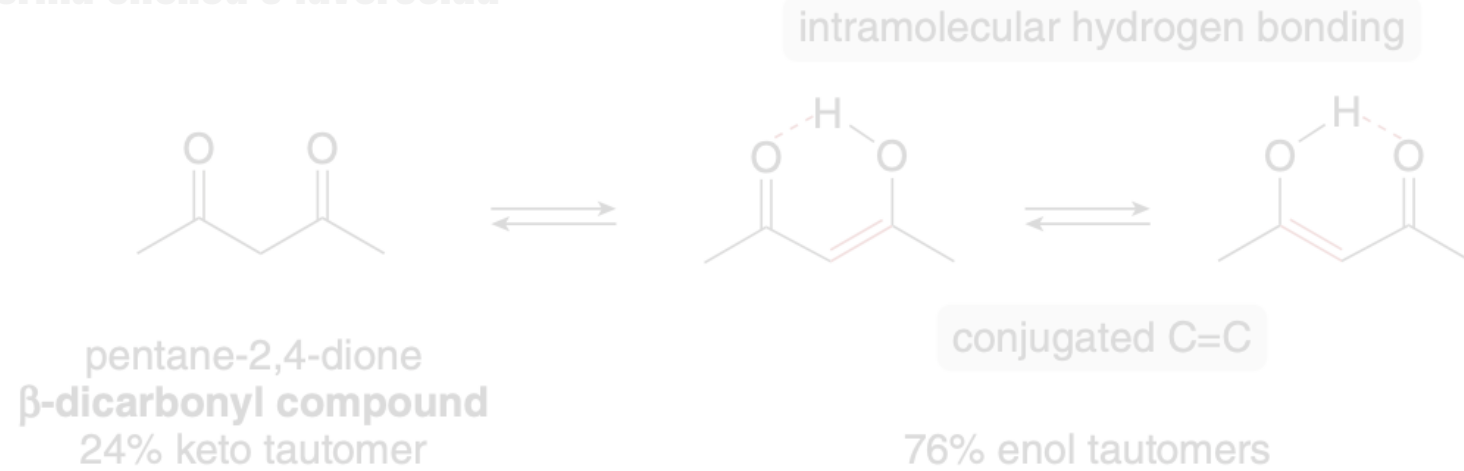
Enolato da acetona

ENÓIS

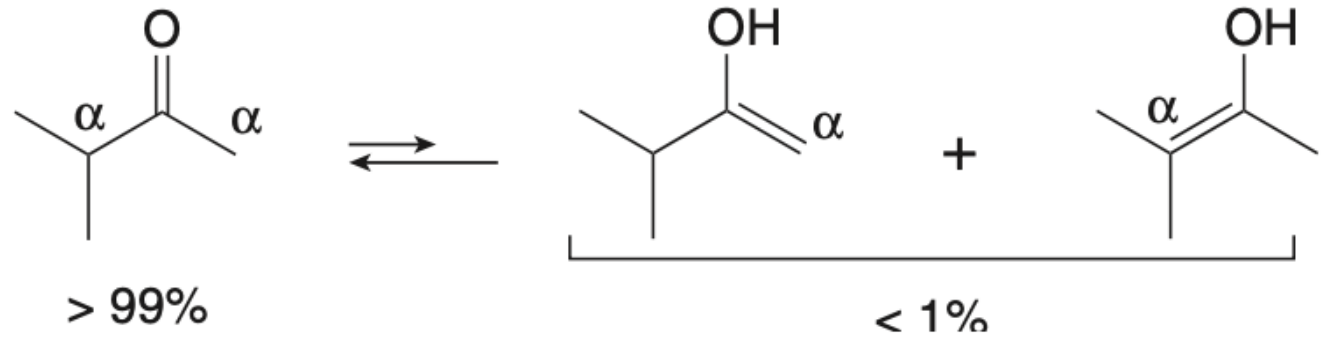
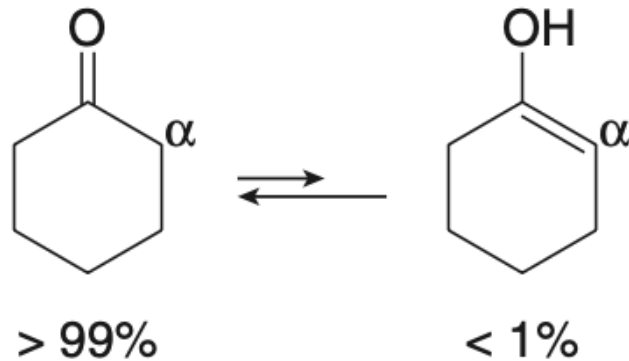
Tautomeria



Forma enólica é favorecida

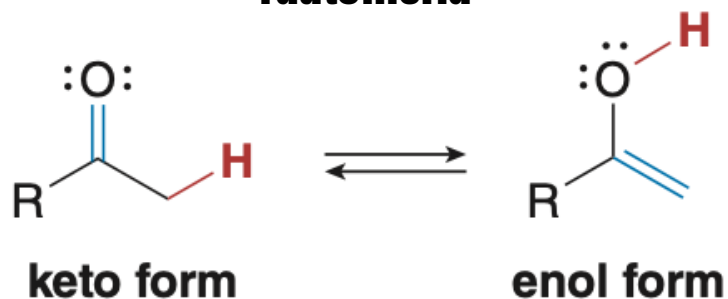


Forma ceto é favorecida

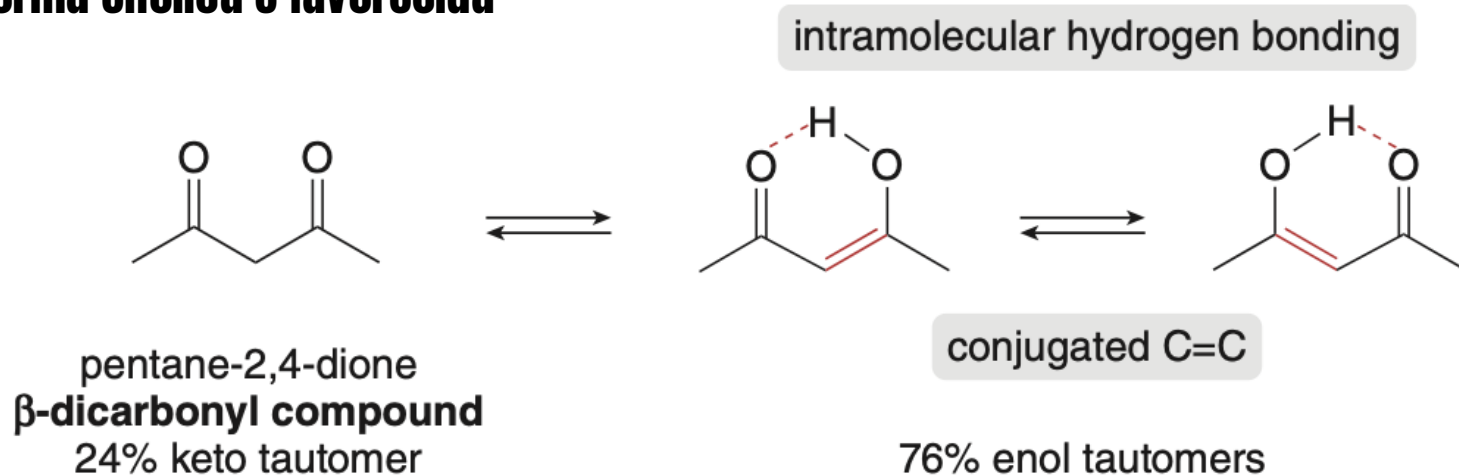


ENÓIS

Tautomeria



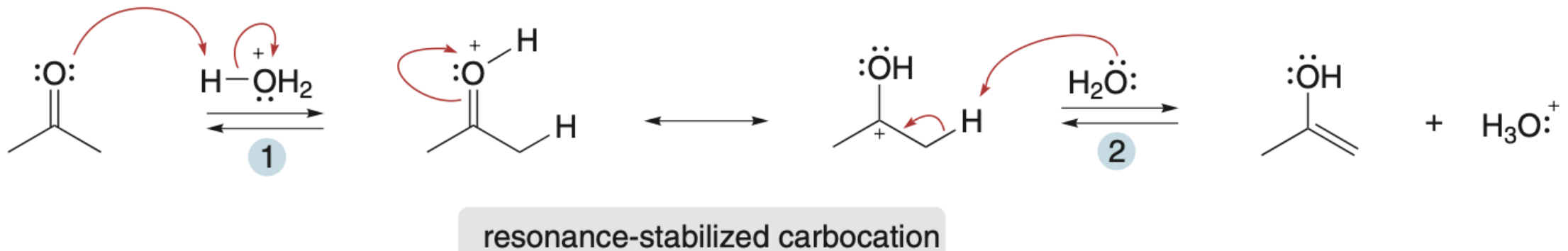
Forma enólica é favorecida



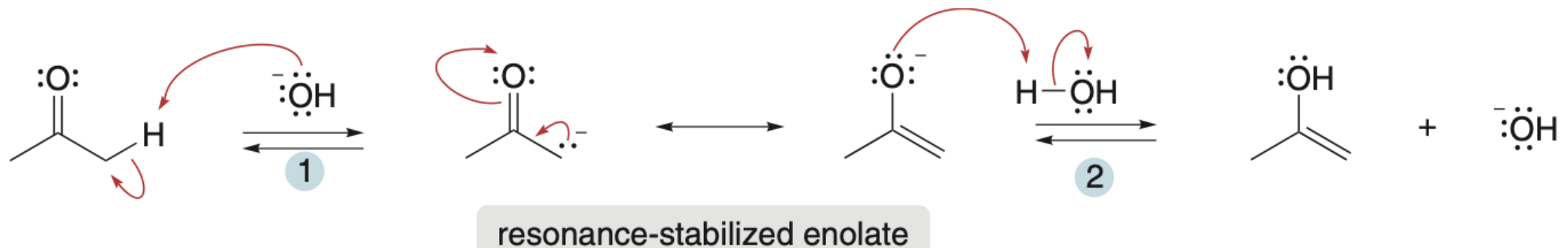
Por que a forma enólica é favorecida nesse caso? Alguém tem uma explicação?

MECANISMO DE REAÇÃO: ENÓIS

Tautomerização em ácido

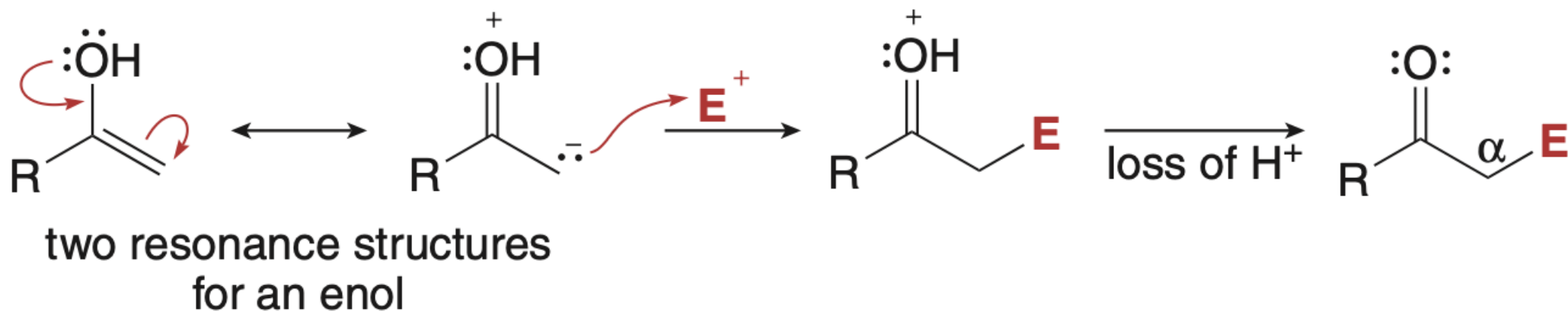


Tautomerização em base

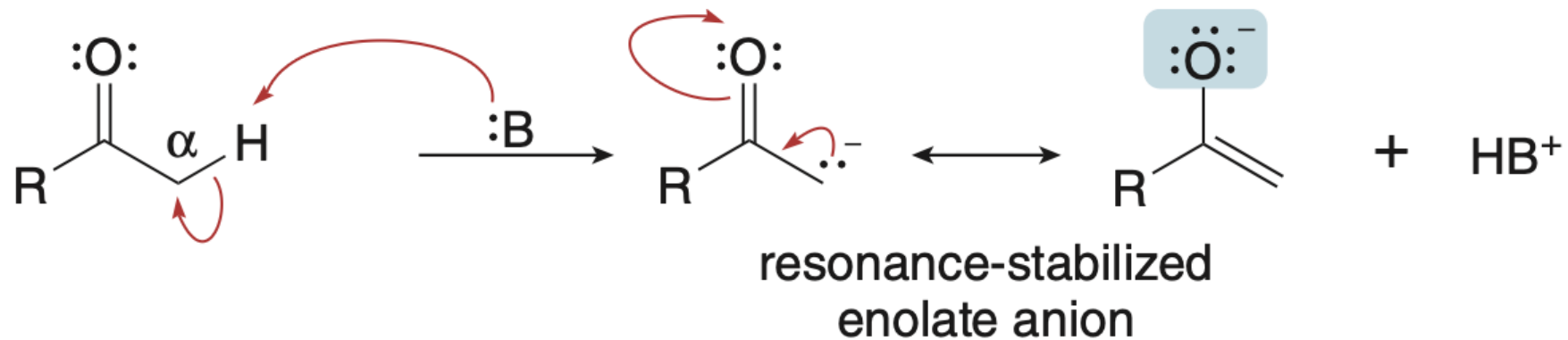


COMO OS ENÓIS REAGEM?

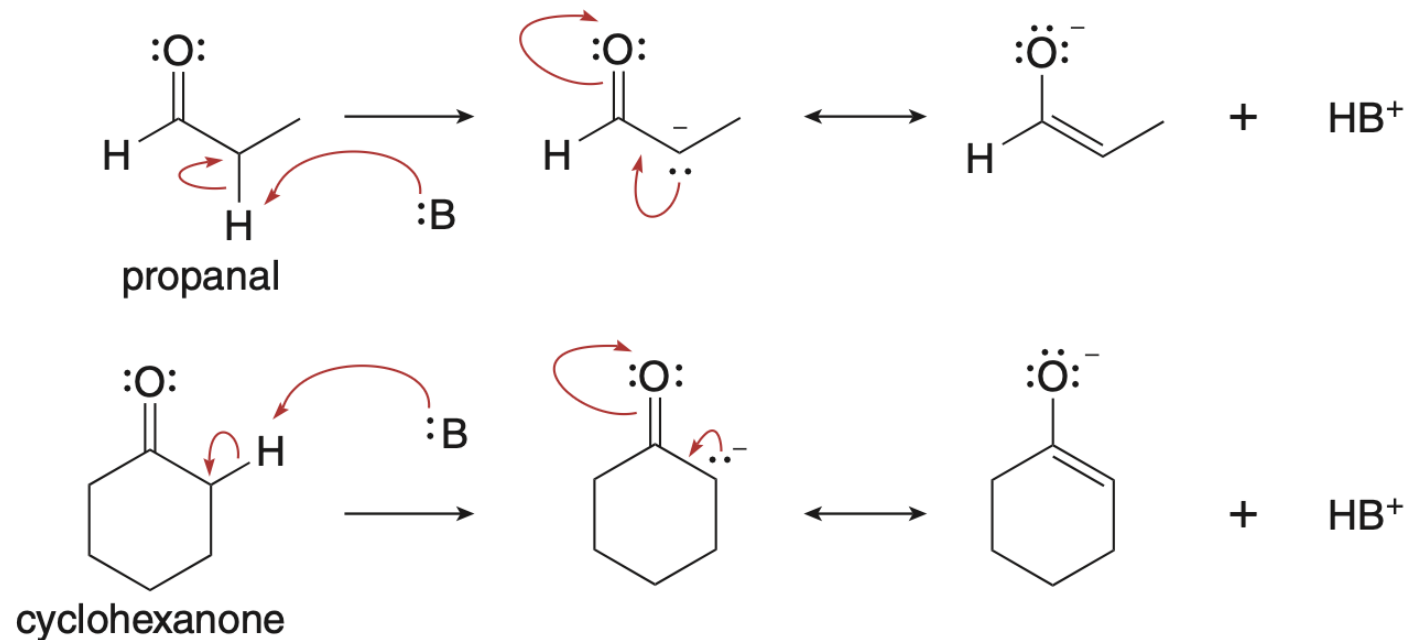
Mecanismo de reação para reatividade dos enóis



O que são esses compostos? São enóis?

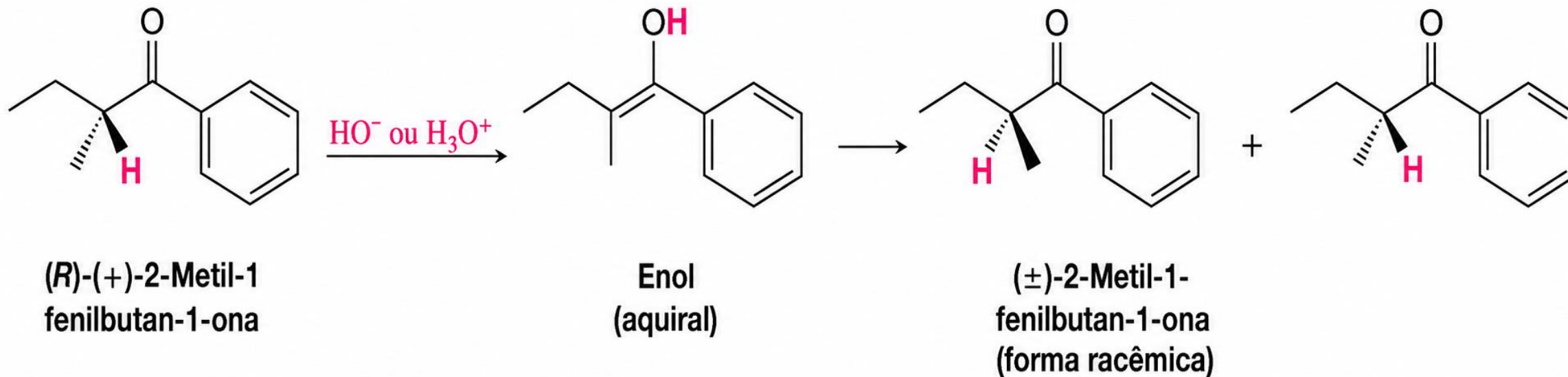


Exemplo



REAÇÕES VIA ENOIS E ENOLATOS

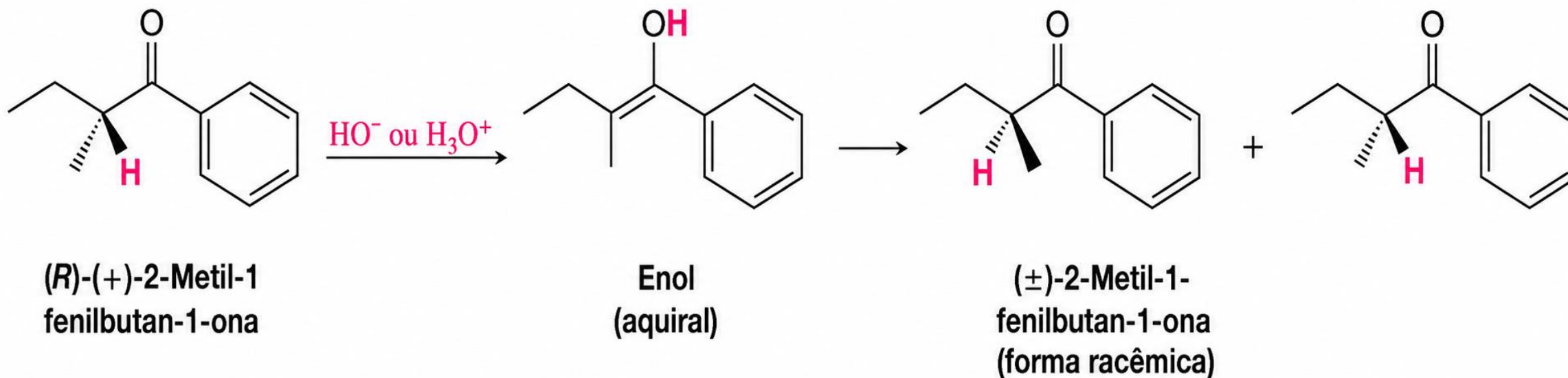
Racemização via um enol



O que é uma mistura racêmica?

REAÇÕES VIA ENOIS E ENOLATOS

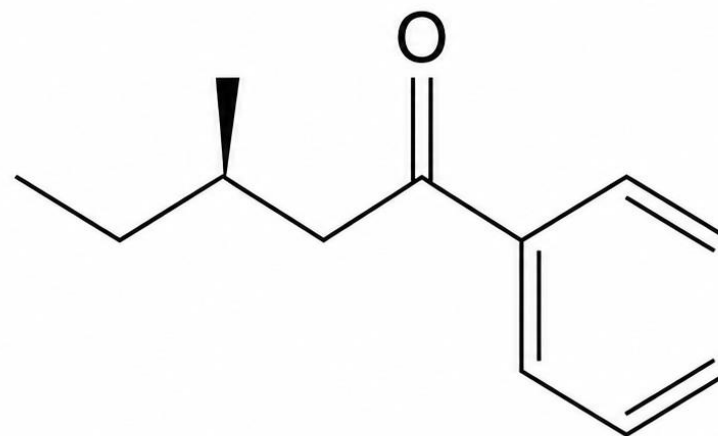
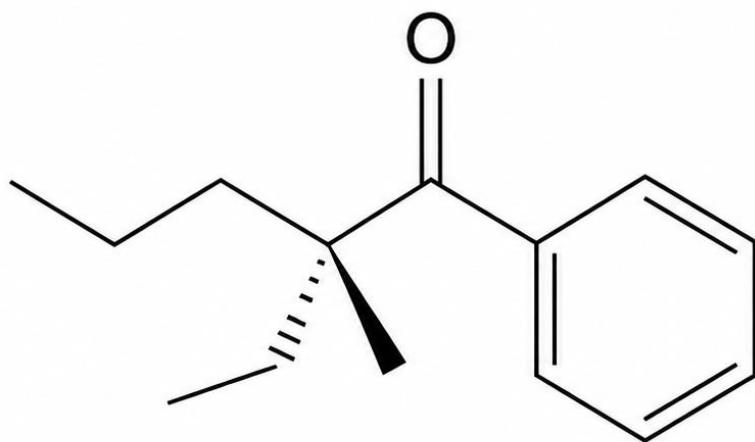
Racemização via um enol



ISSO É UM PRESENTE OU UM TERROR PARA A INDÚSTRIA DE FÁRMACOS?

Exercícios

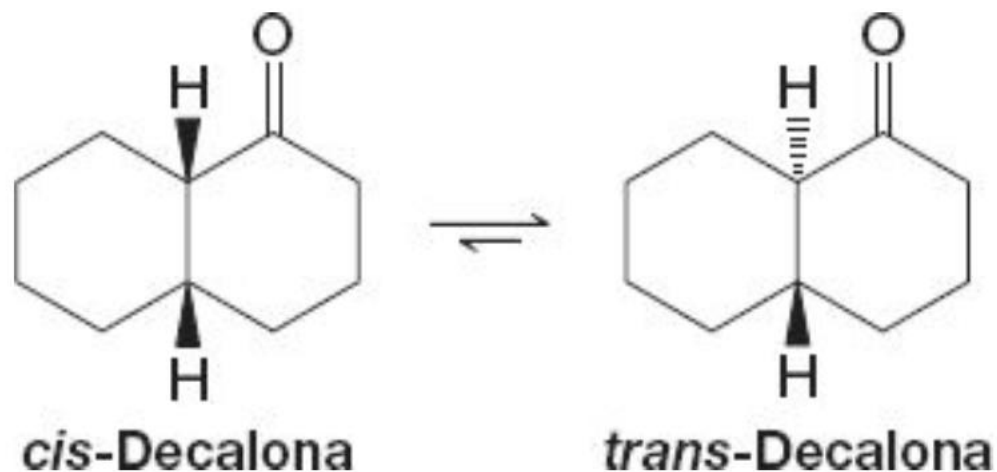
As cetonas abaixo sofreriam o problema de racemização?



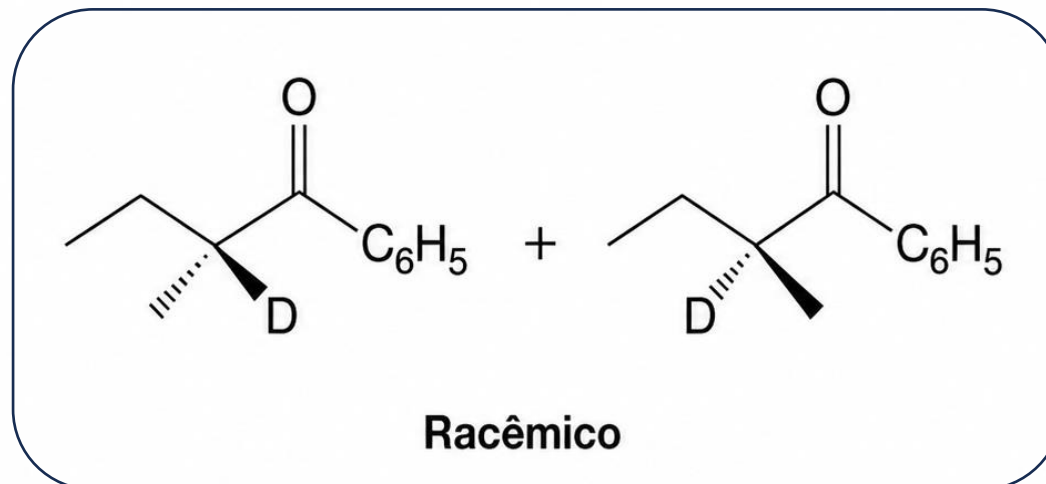
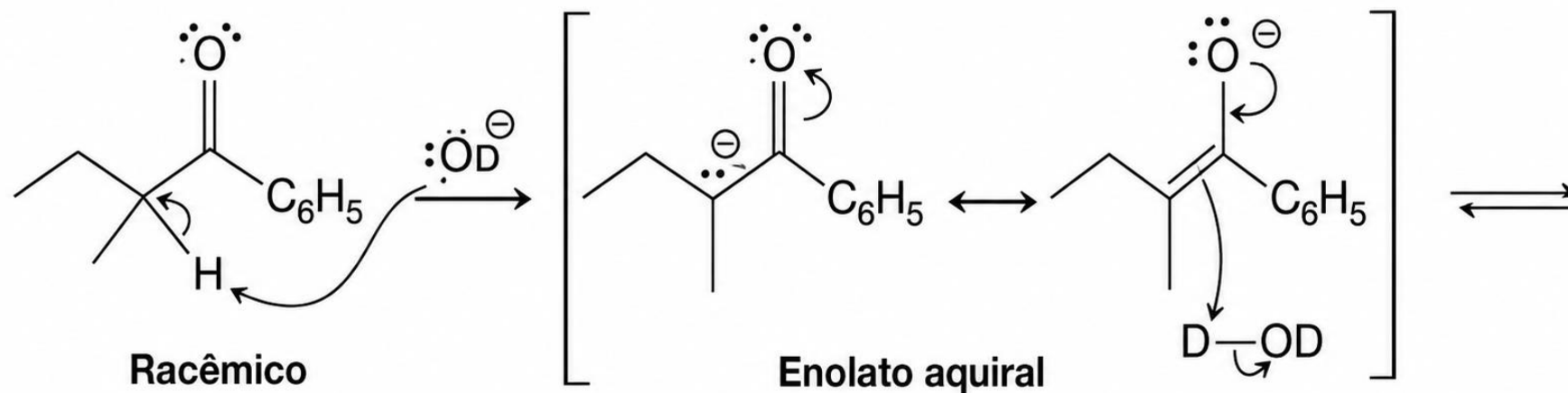
Resposta: NÃO. NENHUMA DELAS PERMITIRIA A CRIAÇÃO DE ENOLATOS CAPAZES DE ALTERAR O CENTRO DE QUIRALIDADE.

EPIMERIZAÇÃO

Os diastereoisômeros que diferem na configuração em apenas um de vários centros de quiralidade são algumas vezes chamados de epímeros.

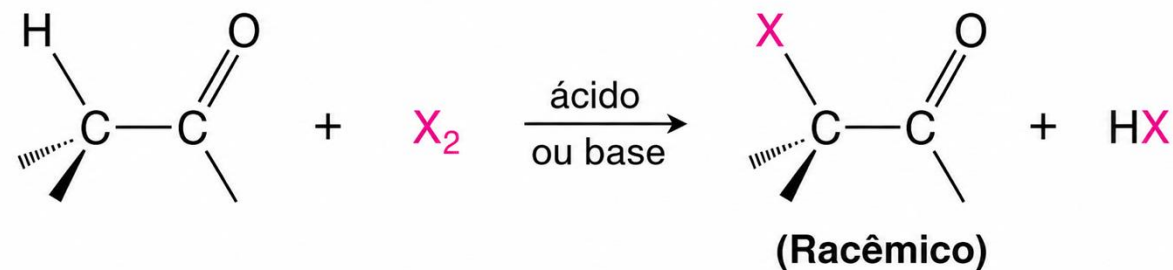


Comprovação da racemização

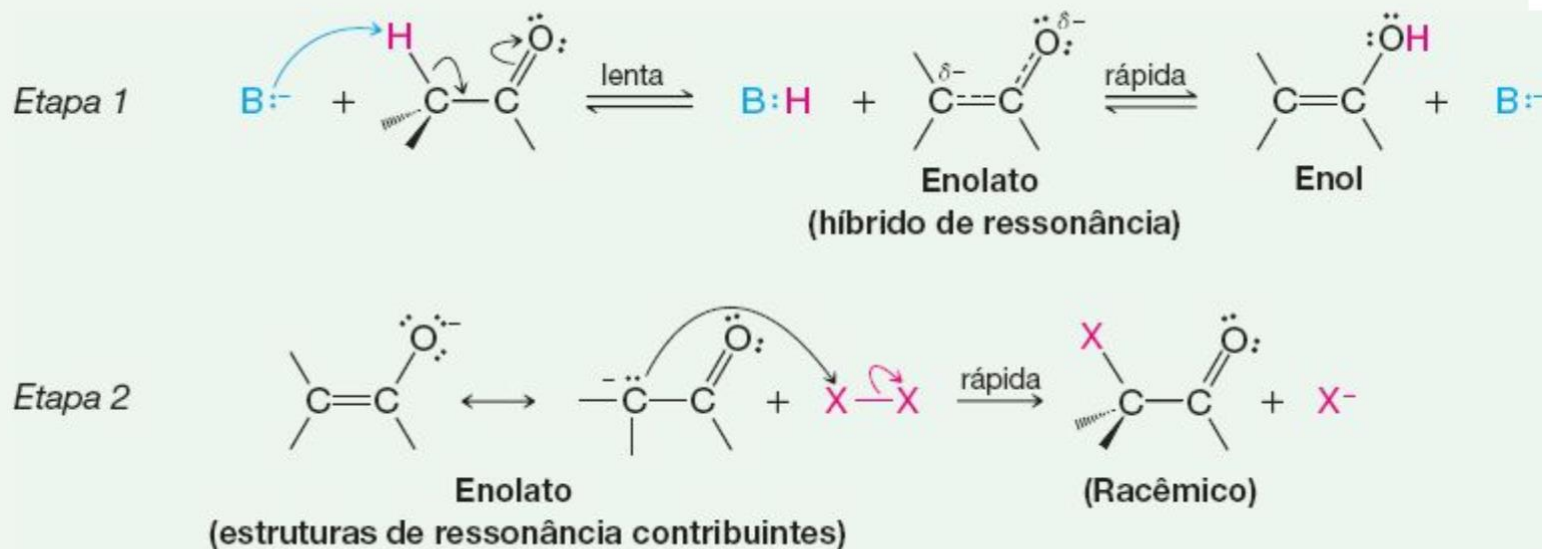


Halogenação no carbono alfa

Em base:

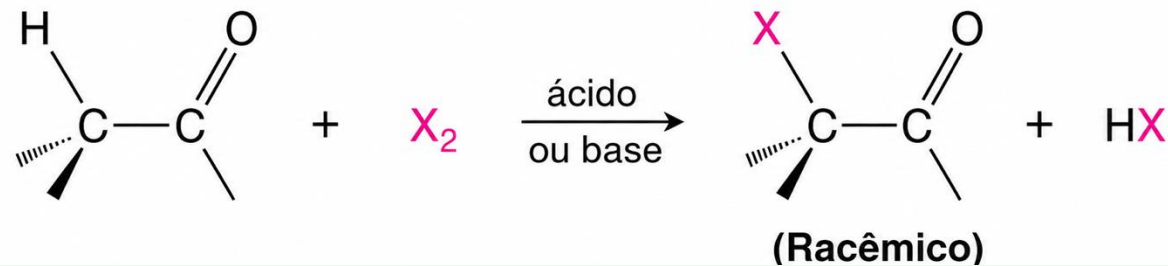


Mecanismo



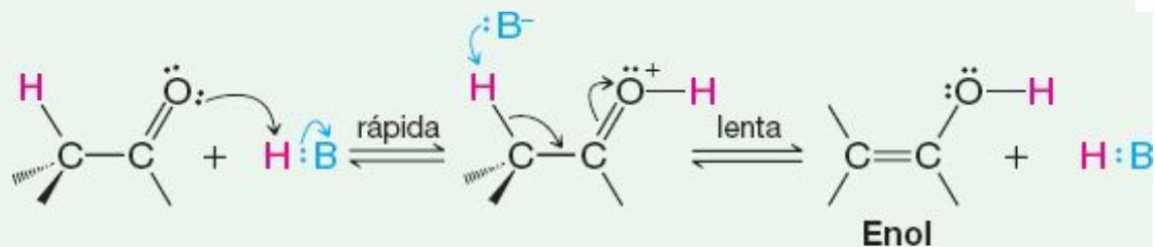
Halogenação no carbono alfa

Em ácido:

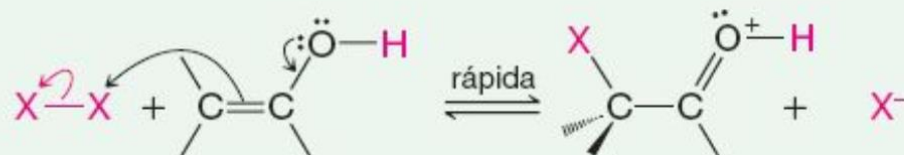


Mecanismo

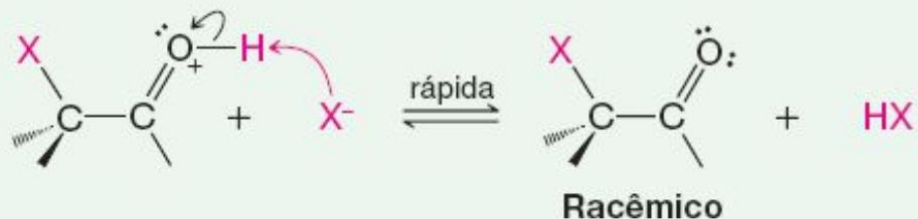
Etapa 1



Etapa 2



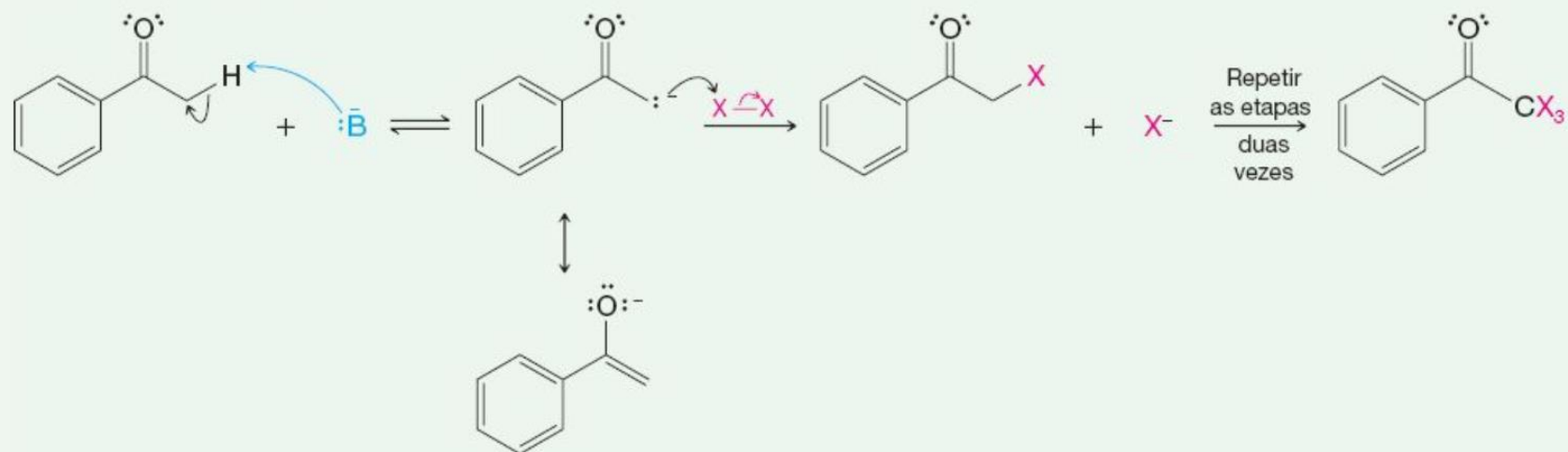
Etapa 3



REAÇÃO DE HALOFÓRMIO

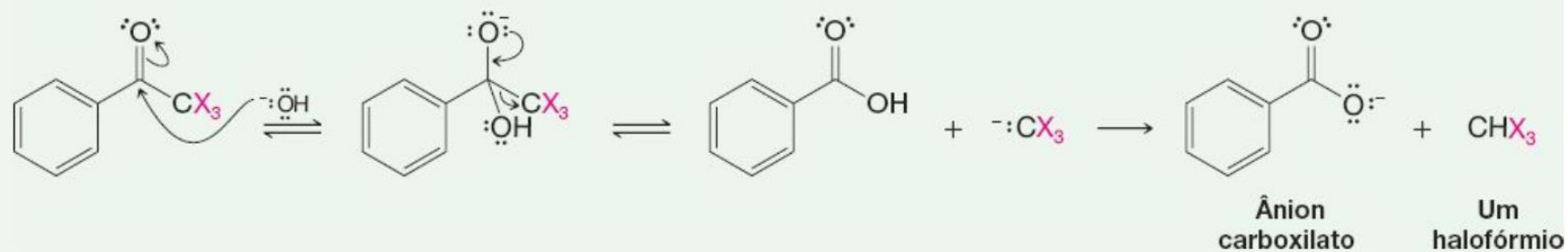
Mecanismo

Etapa de Halogenação



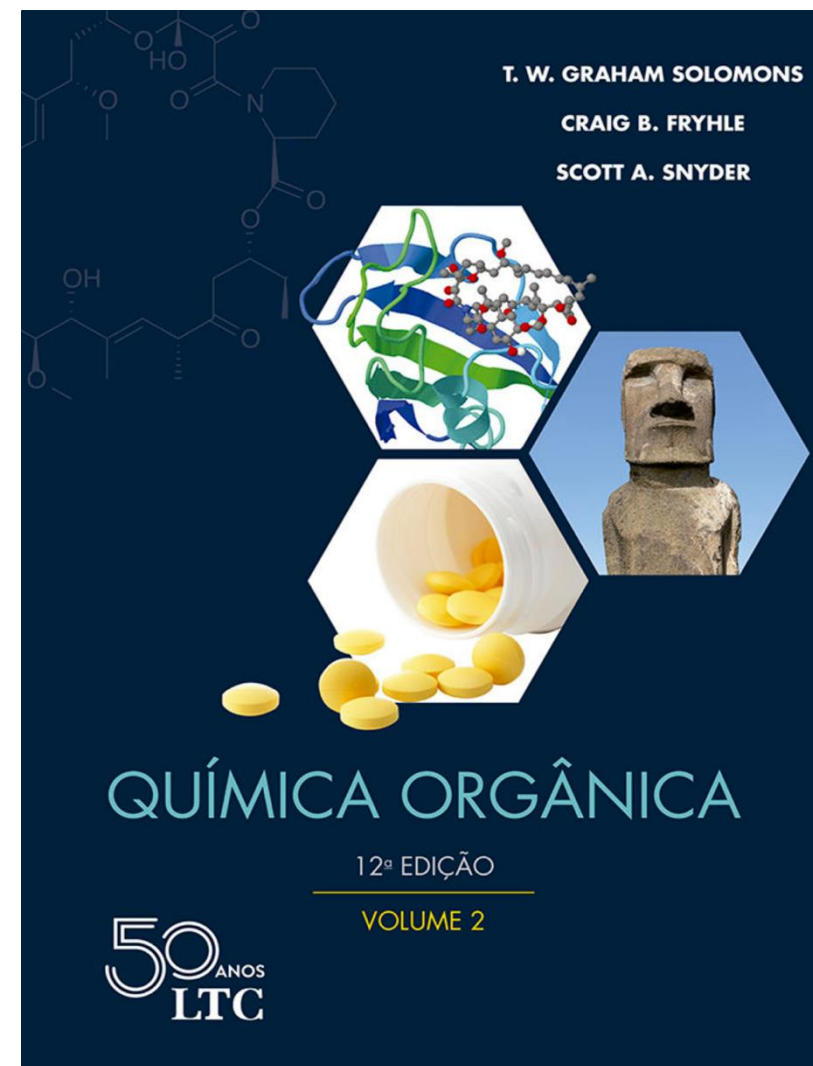
Enolato

Etapa da Substituição da Acila



A QUÍMICA DE... O Clorofórmio na Água Potável

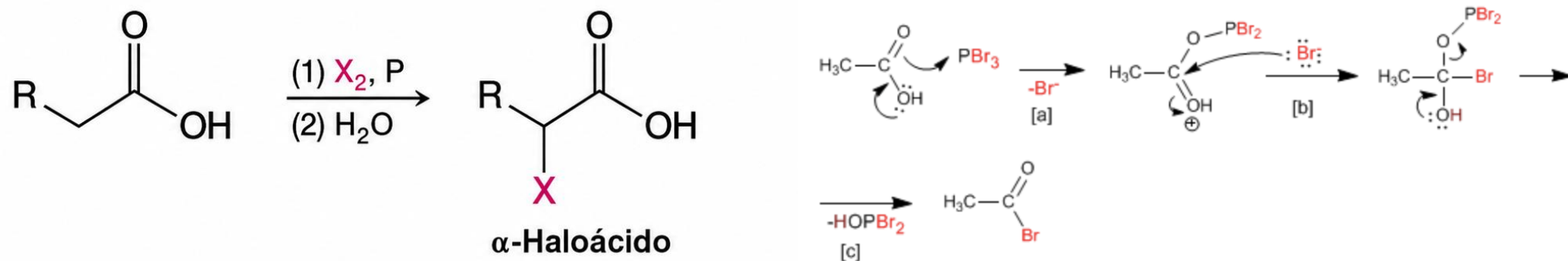
Quando a água é clorada para purificá-la para o consumo público, o clorofórmio é produzido a partir de impurezas orgânicas na água via reação de halofórmio. (Muitas dessas impurezas orgânicas são naturais, como as substâncias húmicas.) A presença de clorofórmio na água pública é preocupante tanto para as estações de tratamento de água quanto para autoridades ambientais, porque o clorofórmio é carcinogênico. Desse modo, a tecnologia que resolve um problema cria outro. Vale a pena lembrar, no entanto, que antes de a cloração da água ser introduzida, milhares de pessoas morriam em epidemias de doenças tais como cólera e disenteria.



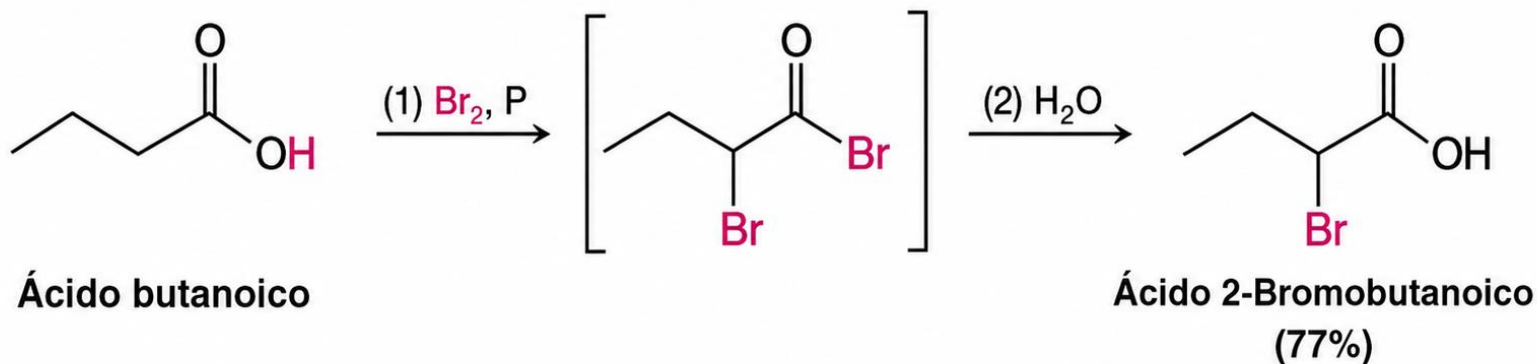
Ácidos alfa-halocarboxílicos

(Reação de Hell-Volhard-Zeliski)

Reação Geral



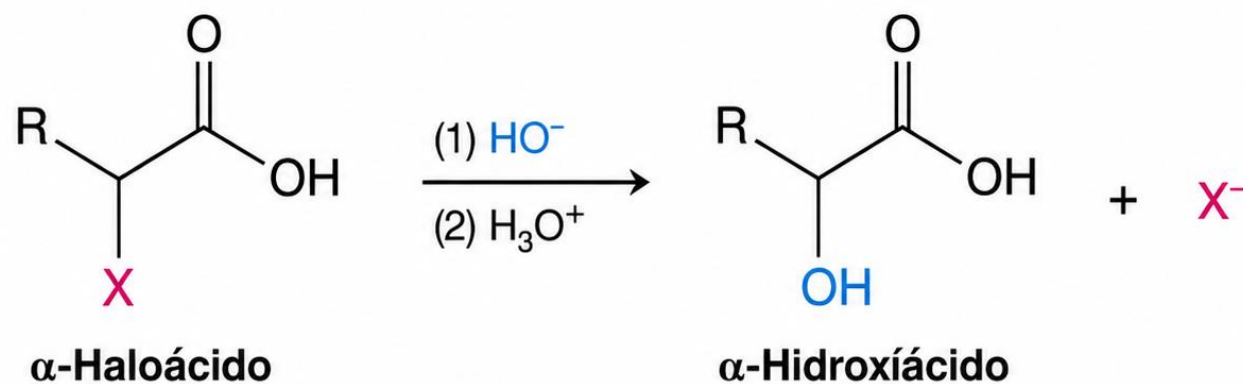
Exemplo Específico



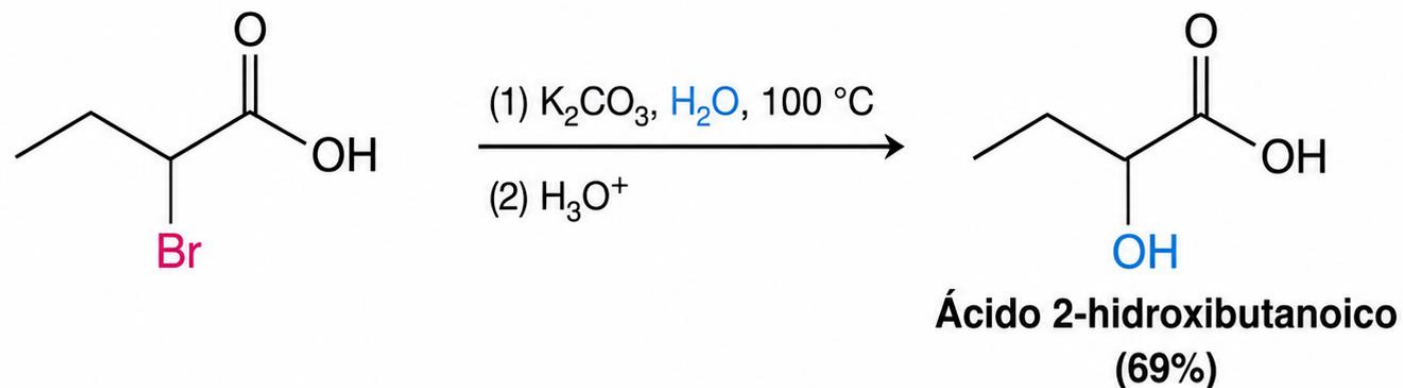
Ácidos alfa-halocarboxílicos

(Por que são importantes?)

Reação Geral



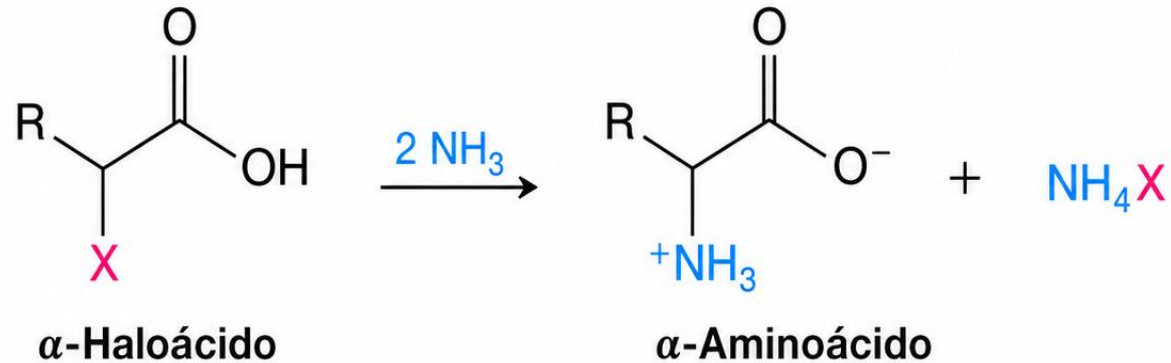
Exemplo Específico



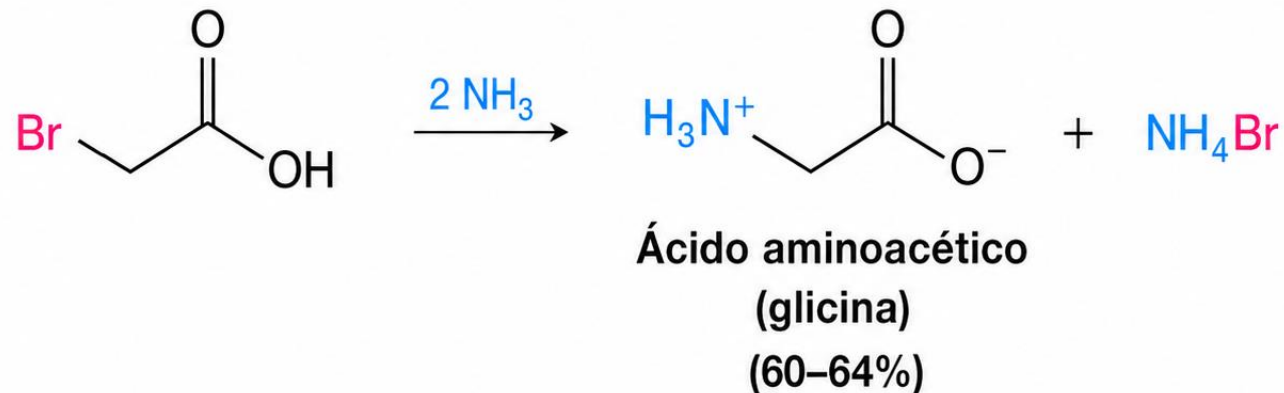
Ácidos alfa-halocarboxílicos

(Por que são importantes?)

Conversão a α -Aminoácidos



Exemplo Específico



Importante!

PROFESSOR & PESQUISADOR

Dr. Rafael Vieira, Química Orgânica, Computacional & Machine Learning

Professor e pesquisador especializado em quimiometria, aprendizado de máquina e análise de produtos naturais, atuando na formação de novos pesquisadores na interseção entre química, estatística e ciência da computação.



Ver Projetos

Entrar em Contato

ORCID ↗

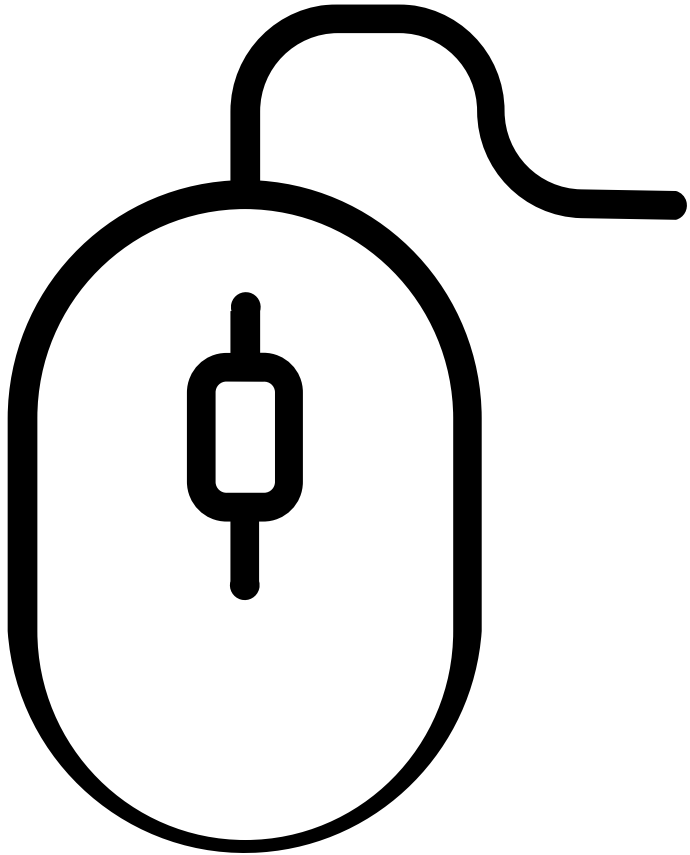


Email: rafael.vieira@ifro.edu.br



Acessem: rafaelvieira.org

<https://organica3.rafaelvieira.org>



PROFESSOR: DR. RAFAEL VIEIRA

EMAIL: rafael.vieira@ifro.edu.br

site: rafaelvieira.org

