



INSTITUTO FEDERAL
Rondônia
Campus Ji-Paraná

QUÍMICA ORGÂNICA III

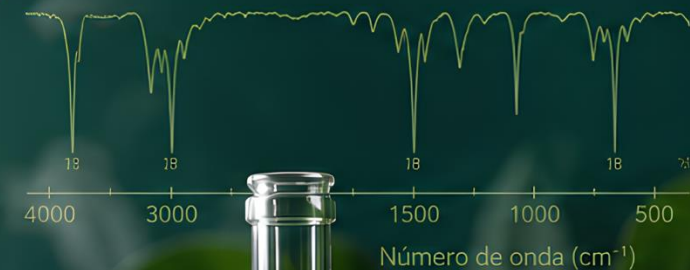
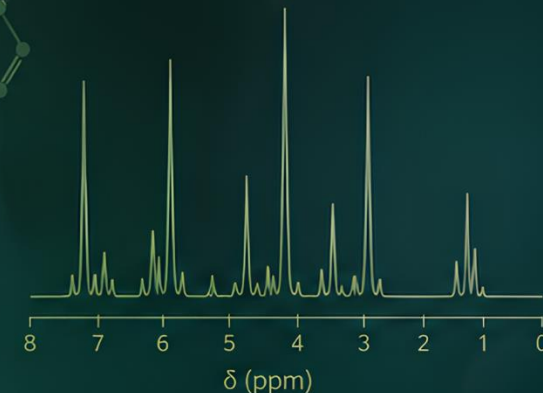
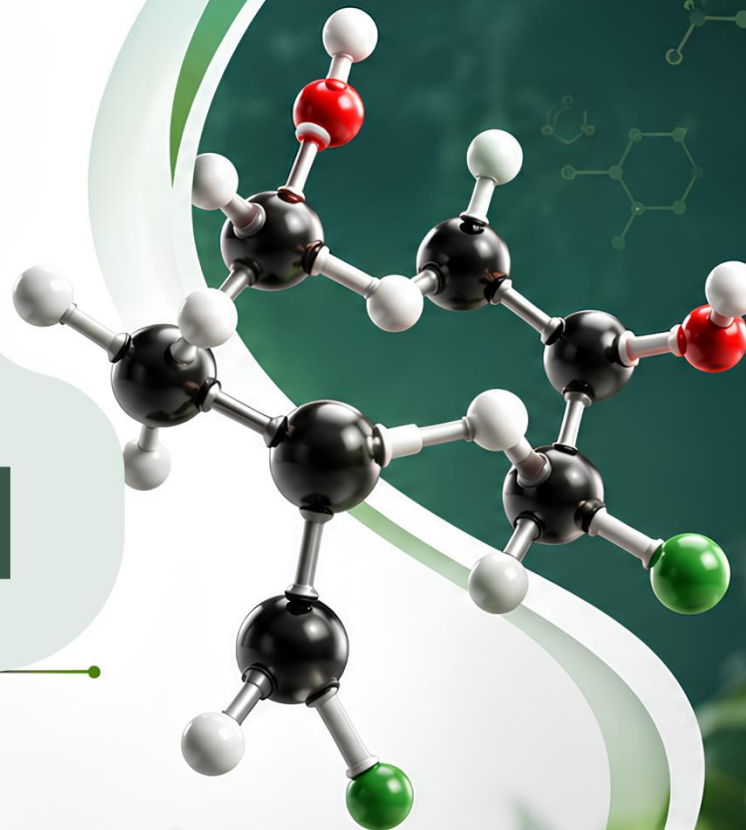
Estrutura, Reatividade, Transformações e
Reconhecimento Espectral de Moléculas Orgânicas



Prof. Dr. Rafael Vieira

Docente de Química Orgânica
IFRO Ji-Paraná

ENÓIS E ENOLATOS (parte 2)



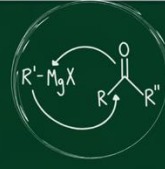
ESTRUTURA



REATIVIDADE



ESPECTROSCOPIA



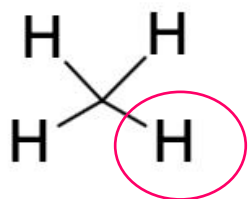
MECANISMOS

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

Relembrando a última aula...

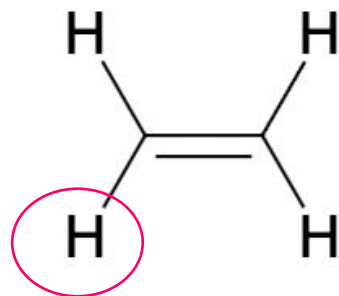
Por que é possível explorar o hidrogênio alfa dos carbonílicos?

Alcano



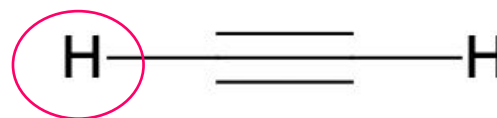
pKa=50

Alceno



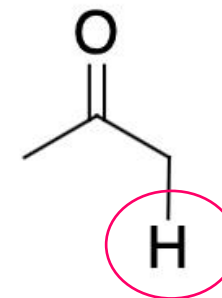
pKa=44

Alcino



pKa=25

Compostos Carbonílicos

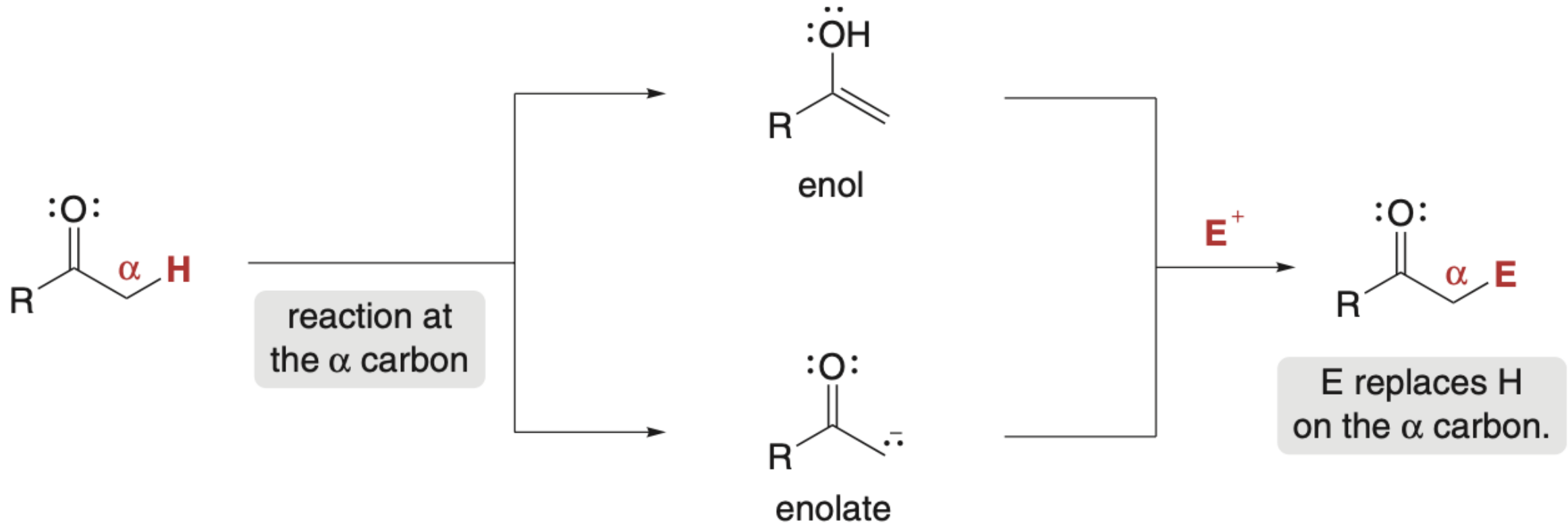


pKa=19

Qual a diferença entre esses compostos?

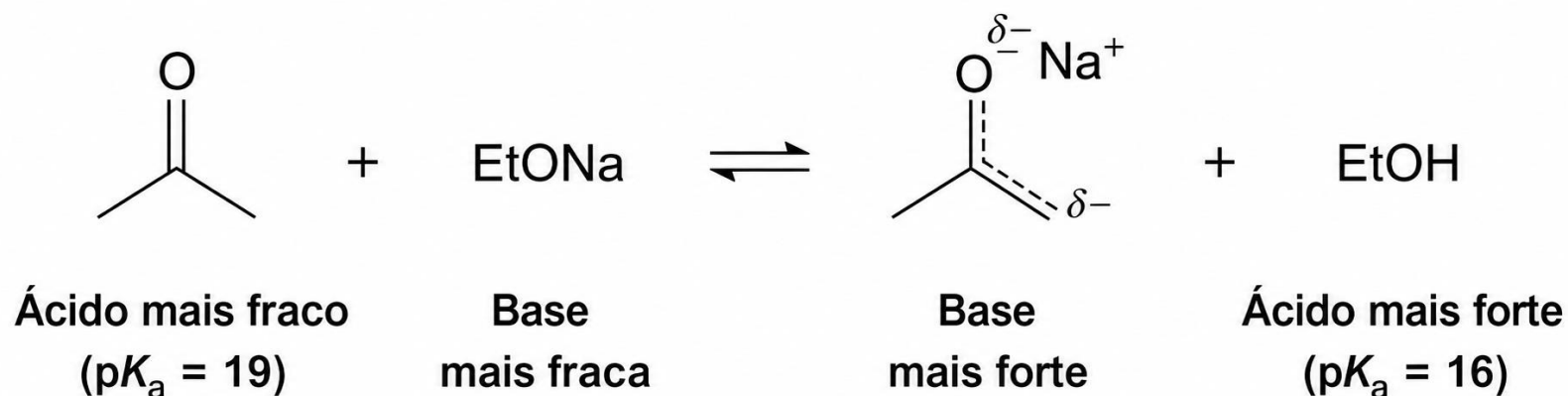
Reações na região alfa à carbonila

Enóis e enolatos



Enolatos de lítio

A posição de equilíbrio pela qual um **enolato** se forma depende da

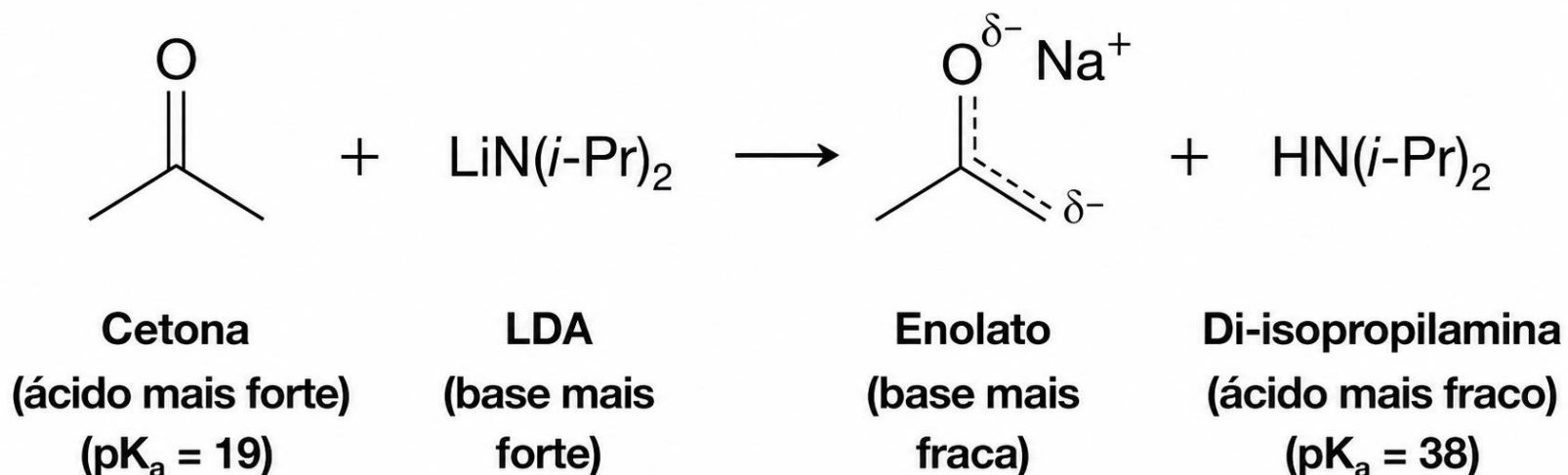


DESLOCA-SE PARA ESSE LADO:

Se a **base empregada é mais fraca** que o enolato, o equilíbrio se encontra à esquerda. Este é o caso, por exemplo, quando uma cetona é tratada com etóxido de sódio em etanol.

Enolatos de lítio

A posição de equilíbrio pela qual um **enolato** se forma depende da



DESLOCA-SE PARA ESSE LADO:

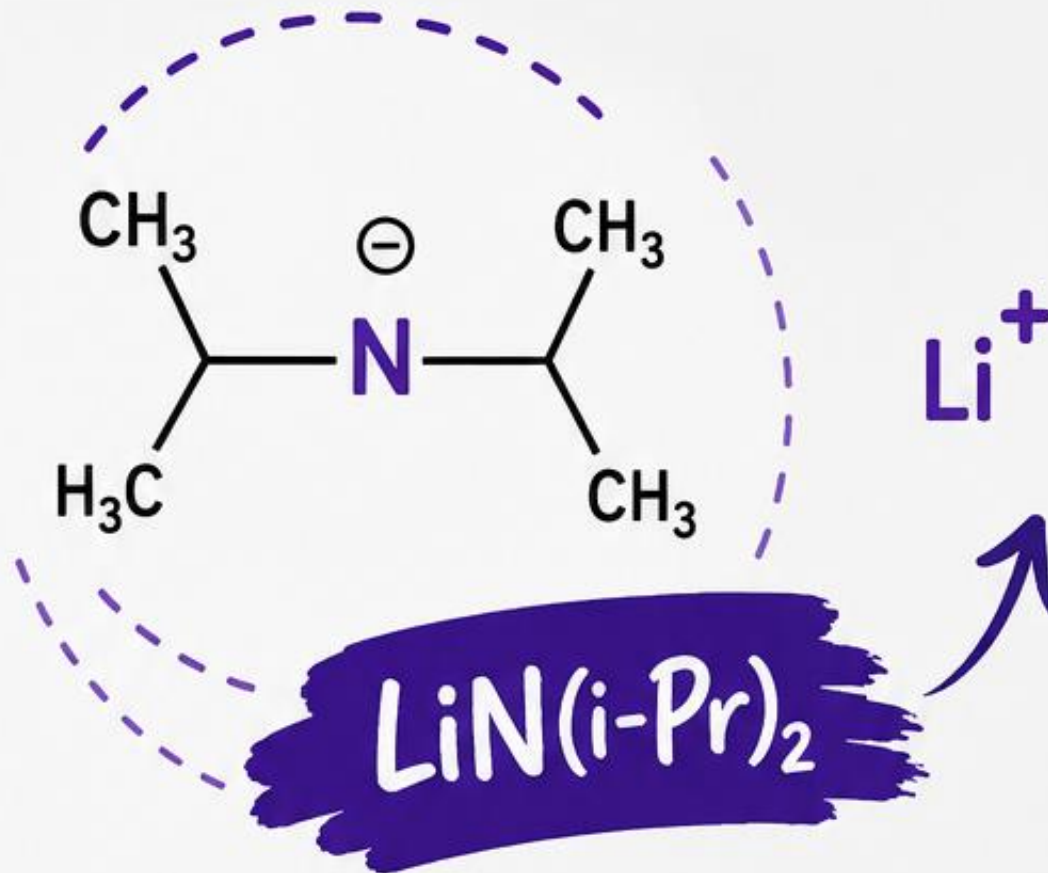
Por outro lado, se uma base muito forte é usada, o equilíbrio se encontra muito à direita. Uma base forte muito útil para converter compostos carbonílicos em enolatos é a **di-isopropilamideto de lítio (LDA)** ou LiN(*i*-Pr)₂

LDA

LÍTIO DIISOPROPILAMIDA

A BASE QUE FAZ A DIFERENÇA!

A base não nucleofílica
mais forte em química orgânica.
Potência, seletividade e controle
para as suas melhores **sínteses**.



ULTRA FORTE

Mais forte que NaH,
KH, t-BuOK, etc.
(pK_a do ácido conjugado
~ 38)



NÃO NUCLEOFÍLICA

Devido ao grande
impedimento estérico
dos grupos isopropil.



SELETIVA

Remove preferencialmente
prótons ácidos (α a carbonilas,
nitrilas, sulfonas, etc.).



ESTÁVEL E CONFIÁVEL

Estável em meio aprótico
e a baixas temperaturas
(até -78 °C).

ENOLATOS DE LÍTIO

LDA

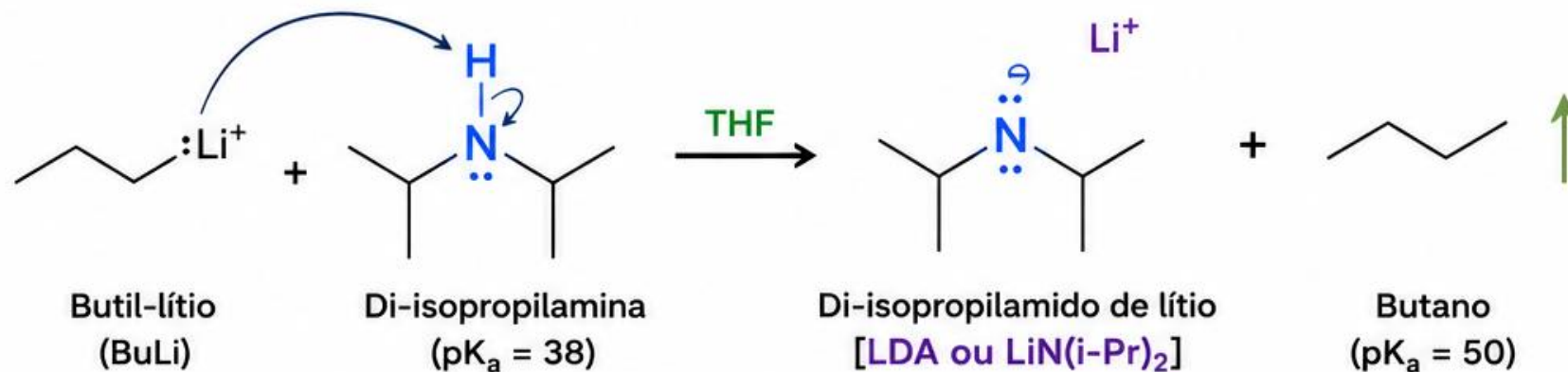
LÍTIO DIISOPROPILAMIDA

A BASE QUE FAZ A DIFERENÇA!



A LDA é uma base extremamente forte e **não nucleofílica**, utilizada para remover prótons ácidos de forma **seletiva e controlada**.

QUAL O MECANISMO PARA PRODUZI-LA?

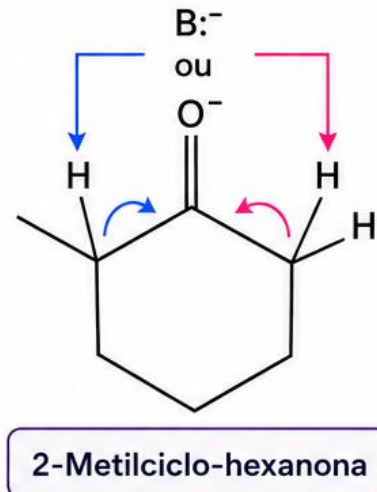
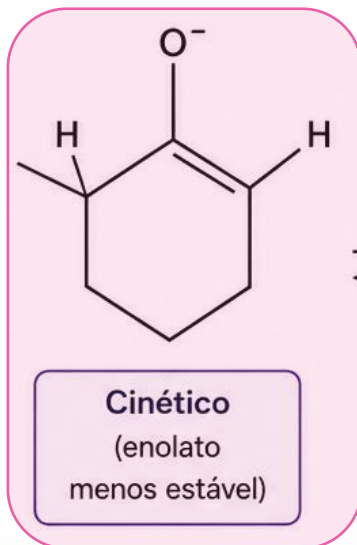


Notem: Por que a LDA é uma base **NÃO** nucleofílica?

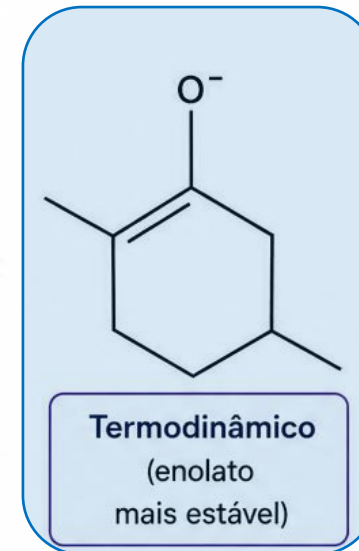
REGIOSSELETIVIDADE DE ENOLATOS

FORMAÇÃO DE UM ENOLATO TERMODINÂMICO

O enolato termodinâmico é o mais estável e predomina no equilíbrio.



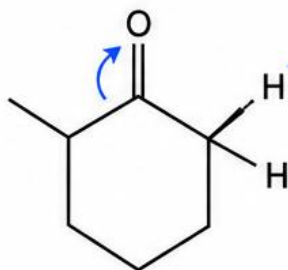
base fraca em um
solvente prótico



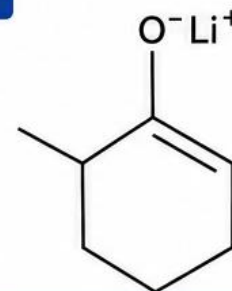
Este enolato é **mais estável** porque a ligação dupla é mais substituída. É o enolato que **predomina no equilíbrio**.

FORMAÇÃO DE UM ENOLATO CINÉTICO

O enolato cinético é formado **mais rapidamente**.



$Li^+N(i-Pr)_2$
DME

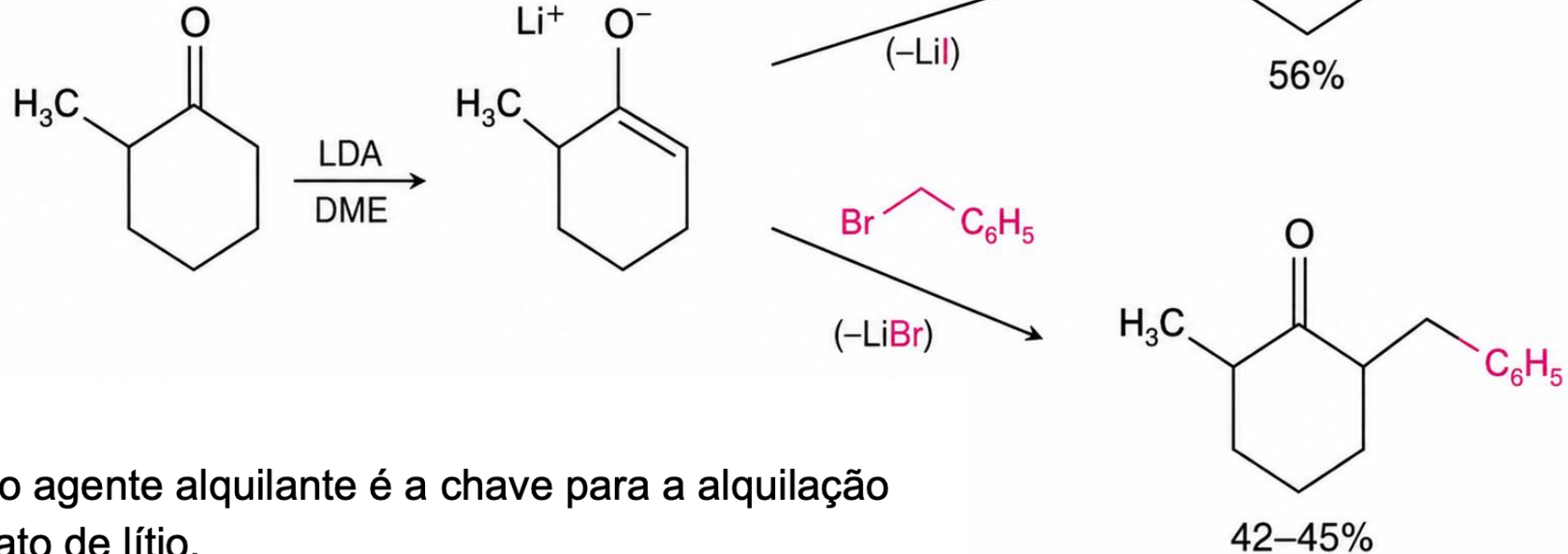


Enolato cinético



Este enolato é formado **mais rapidamente** porque a base forte impedida remove mais rapidamente o **próton menos impedido**.

ALQUILAÇÃO DIRETA DE ENOLATOS DE LÍTIO



[DICA ÚTIL]

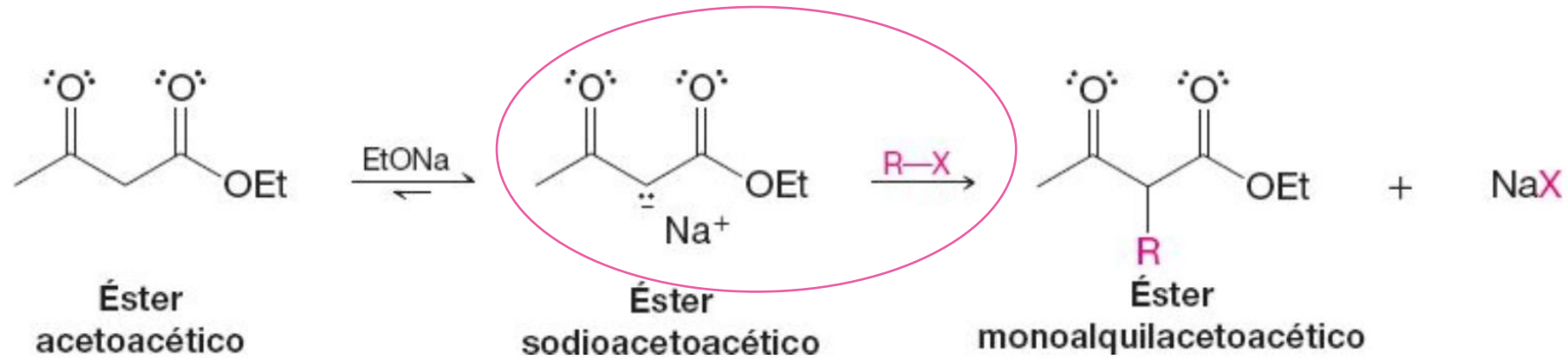
A escolha adequada do agente alquilante é a chave para a alquilação bem-sucedida do enolato de lítio.

- A alquilação bem-sucedida ocorre somente quando são usados haletos de alquila primários, haletos benzílicos primários ou haletos alílicos primários. Com haletos secundários e terciários, a eliminação se torna o caminho principal da reação.

SÍNTESE DE METILKETONAS

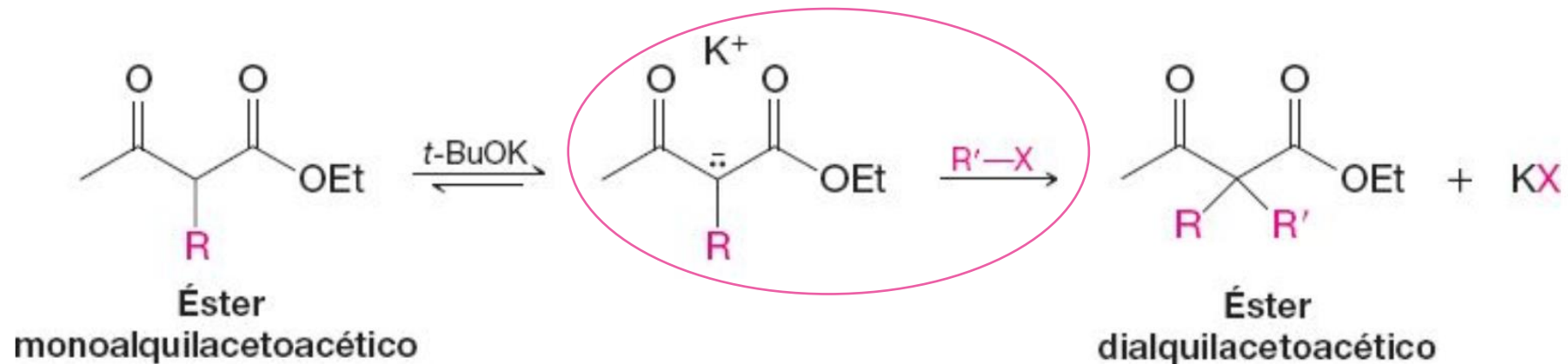
SÍNTESE DO ÉSTER ACETOACÉTICO

MONOALQUILAÇÃO

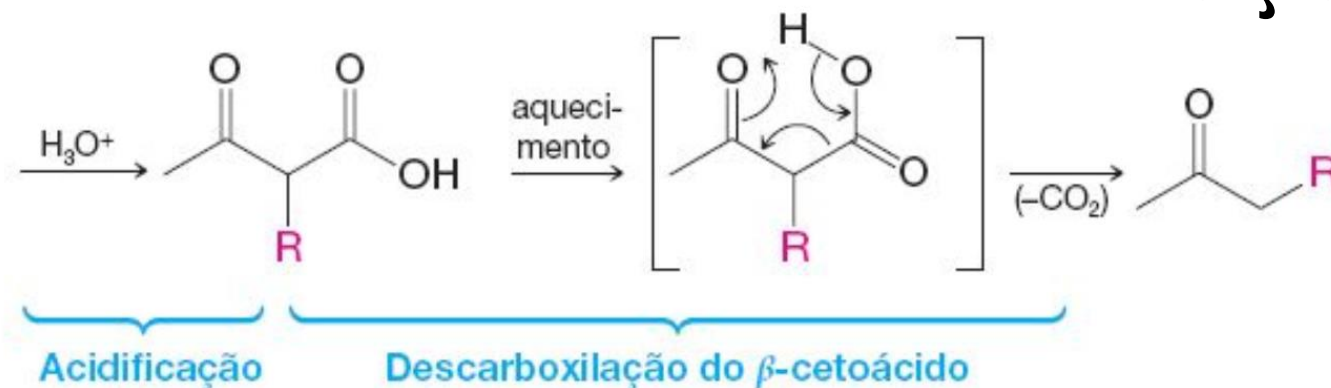
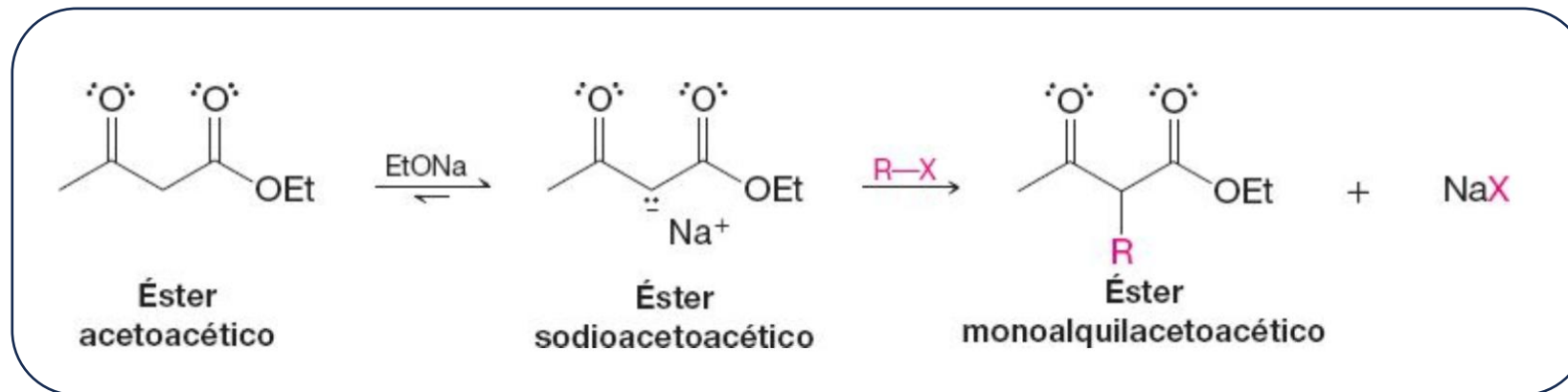


QUAL TIPO DE REAÇÃO? **SN2**

DIALQUILAÇÃO



METILKETONAS SUBSTITUÍDAS

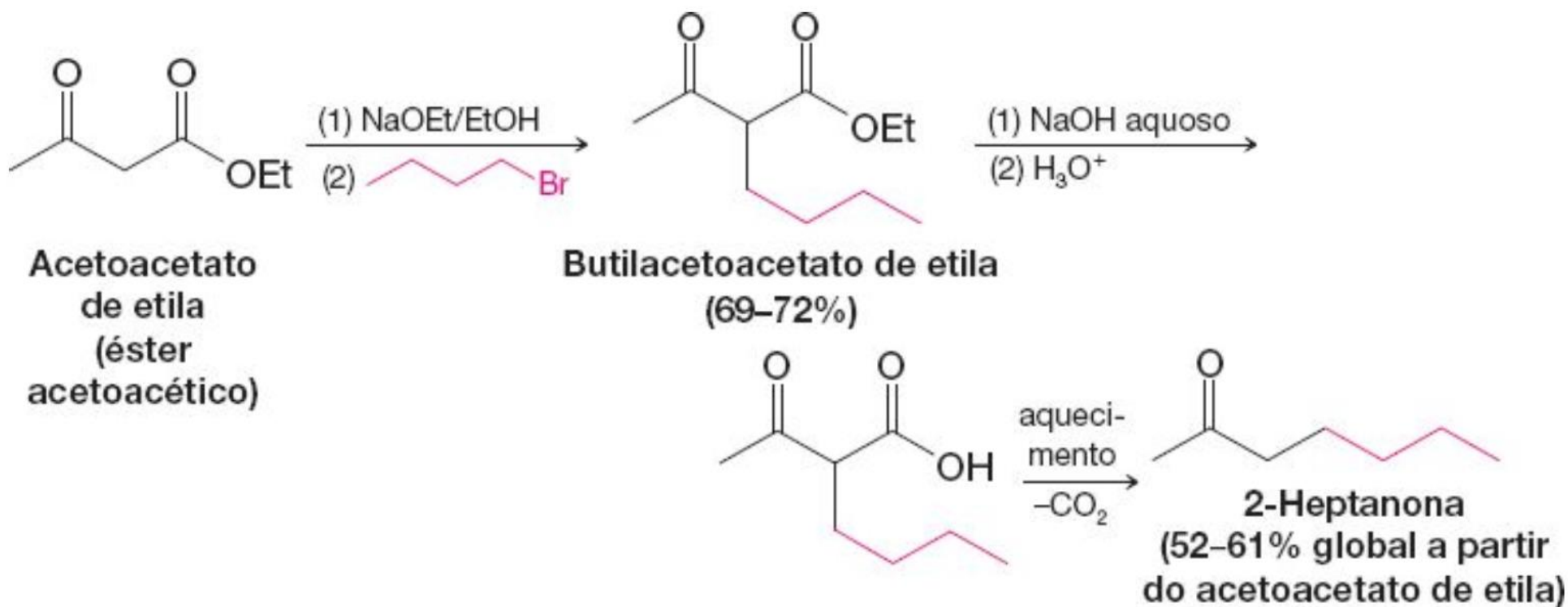


PODE CONSTRUIR UMA CADEIA DE QUALQUER TAMANHO E INSERIR A FUNÇÃO CETONA

EXEMPLO

SÍNTESE DE METILKETONAS

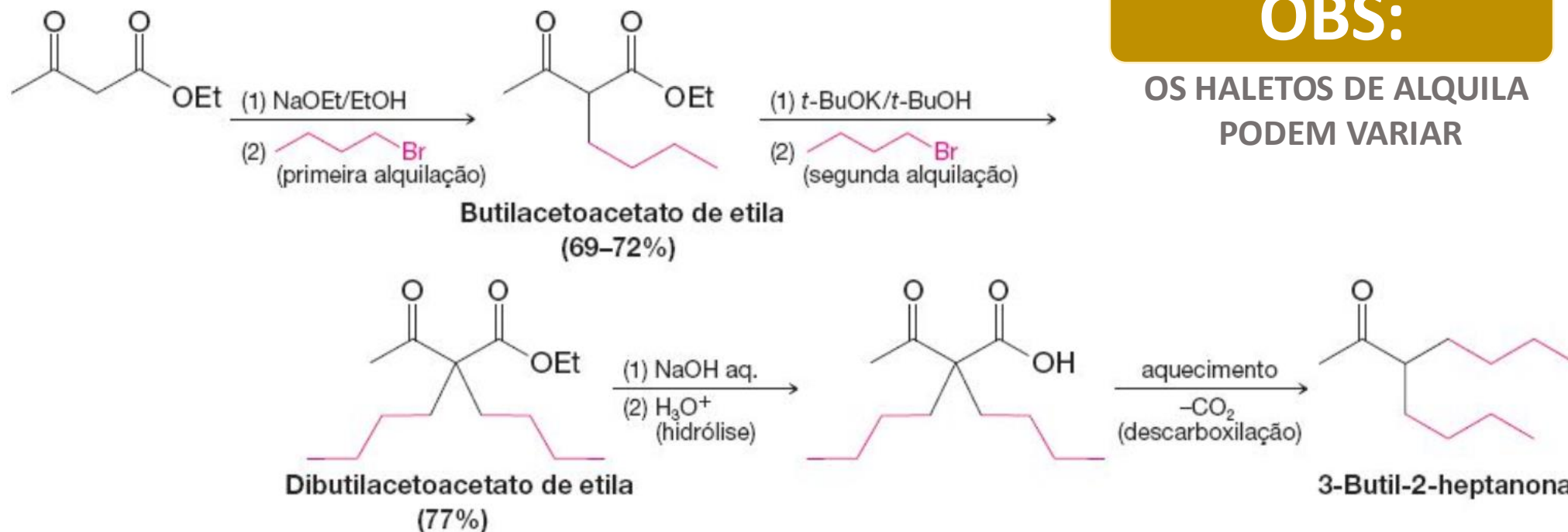
METILKETONAS SUBSTITUÍDAS: SÍNTESE DE HEPTAN-2-ONA



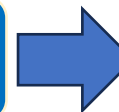
SÍNTESE DE METILKETONAS

METILKETONAS DISUBSTITUÍDAS: SÍNTESE DE 3-BUTILHEPTAN-2-ONA

APLICAÇÃO



POR QUE NÃO USAR APENAS O ENOLATO DA ACETONA? NÃO DARIA NA MESMA?



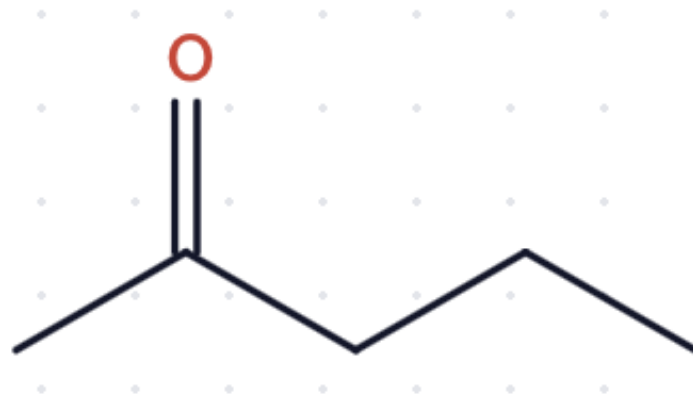
EQUIVALENTE
SINTÉTICO

VAMOS PENSAR EM RETROSSÍNTESE

(DE TRÁS PRA FRENTE)

EXERCÍCIO

COMO SE PREPARAR PENTAN-2-ONA?

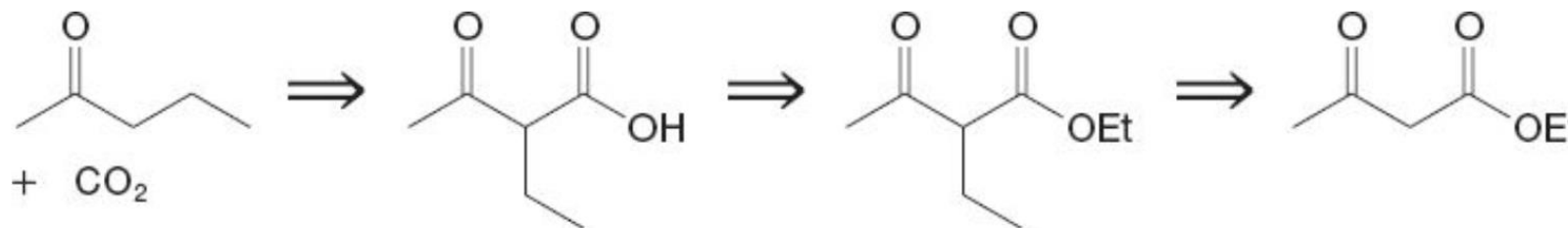


VAMOS PENSAR EM RETROSSÍNTESE

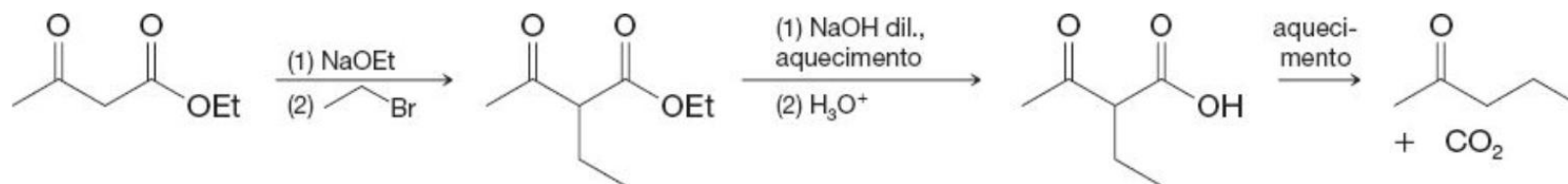
(DE TRÁS PRA FRENTE)

RESPOSTA

COMO SE PREPARAR PENTAN-2-ONA?

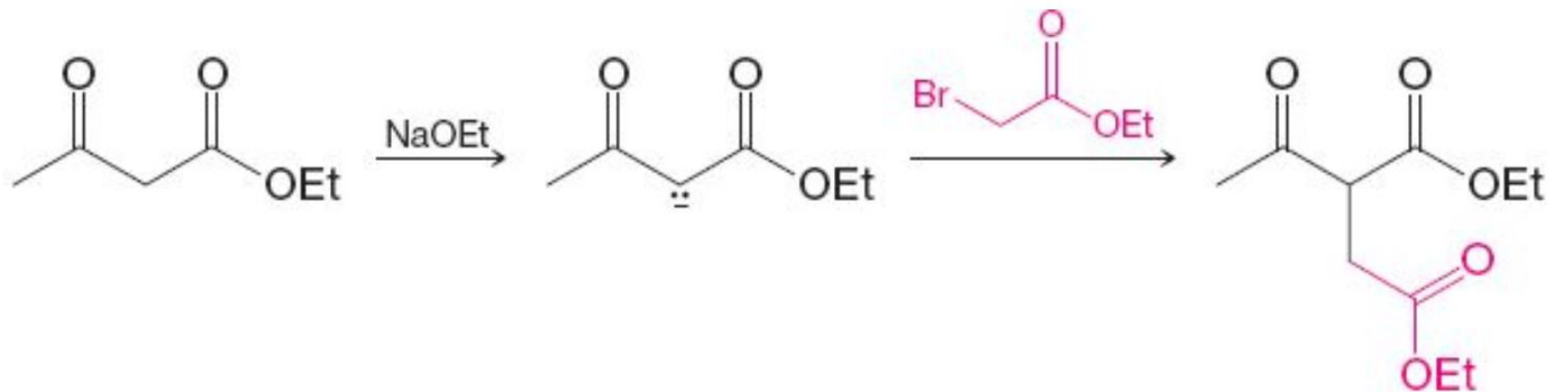


Síntese

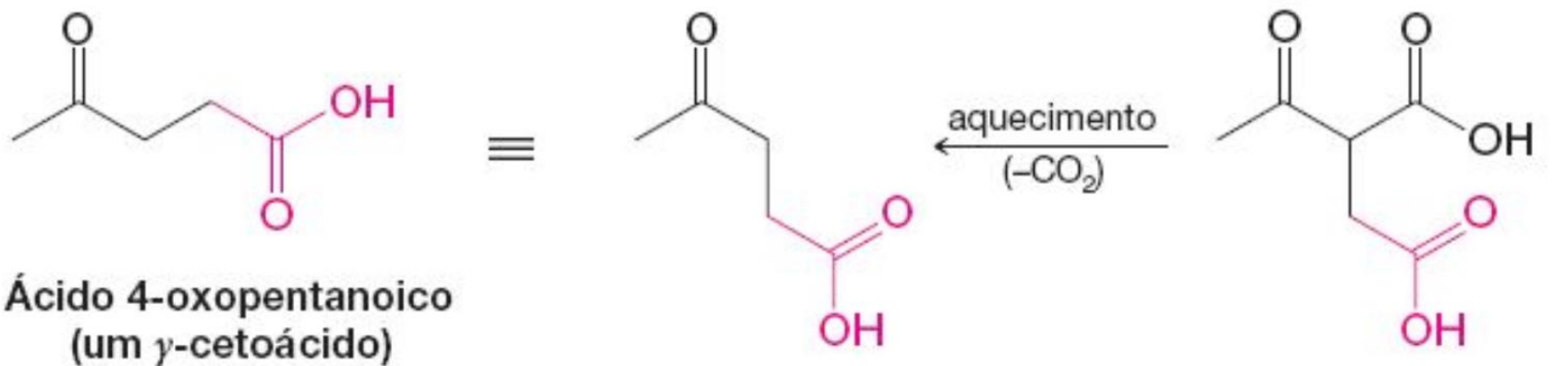


SÍNTESE DE CETOÁCIDOS

APLICAÇÃO

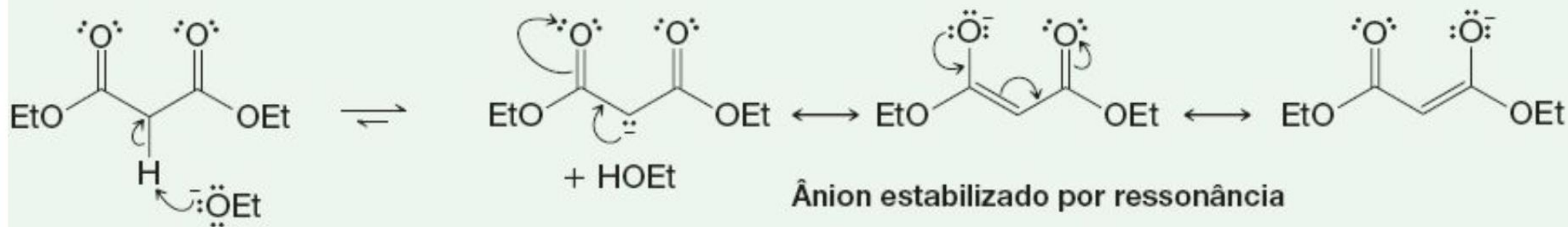


Agora podem fazer reação à carbonila e reação de ácidos carboxílicos no mesmo composto

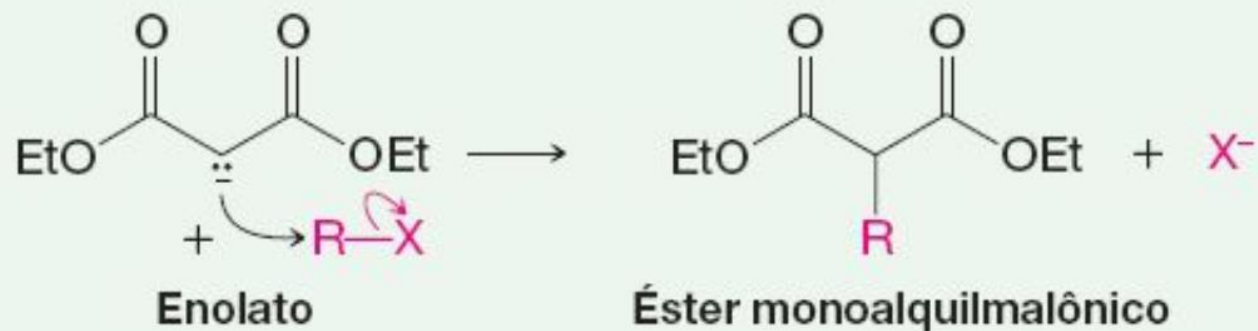


FAMOSA SÍNTESE DO ÉSTER MALÔNICO

Etapa 1 O malonato de dietila, o composto de partida, forma um enolato relativamente estável:



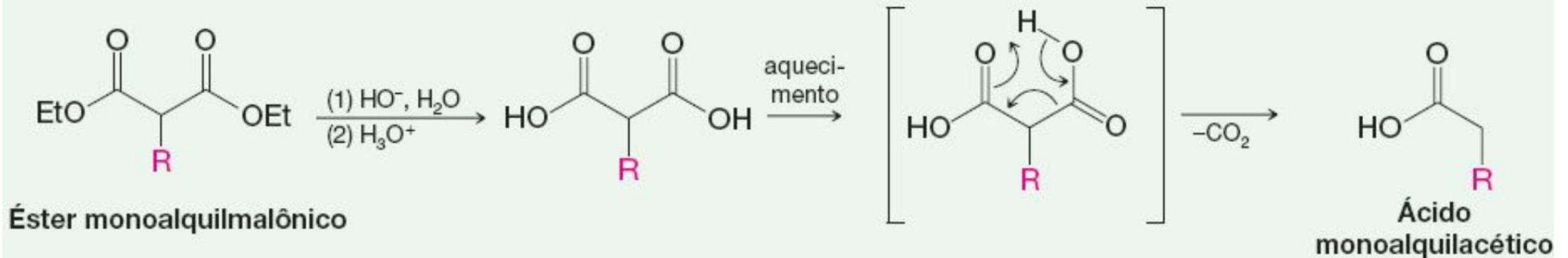
Etapa 2 Este enolato pode ser alquilado em uma reação S_N2 ,



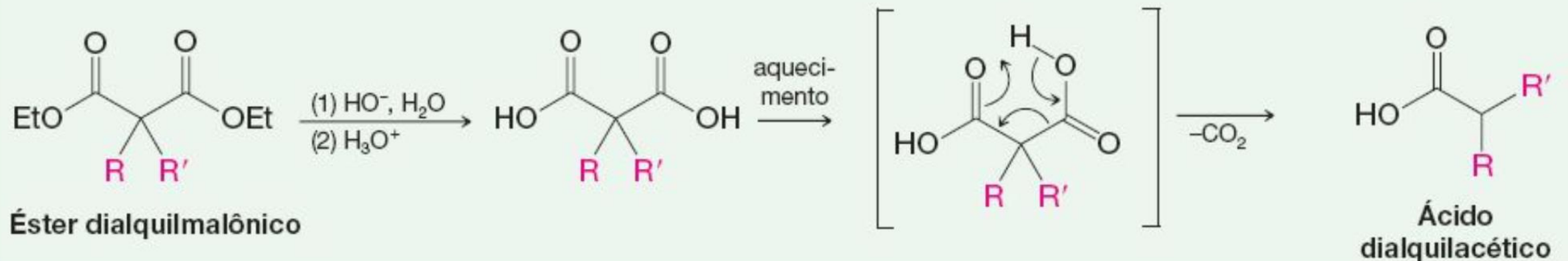
PODE CONTINUAR
REAGINDO E
ADICIONAR MAIS
UM GRUPO
ALQUILA

FAMOSA SÍNTESE DO ÉSTER MALÔNICO

Etapa 3 O éster mono ou dialquilmalônico pode ser então hidrolisado a um ácido mono ou dialquilmalônico, e os ácidos malônicos substituídos perdem a carboxila prontamente. A descarboxilação dá um ácido acético mono ou dissustituído:

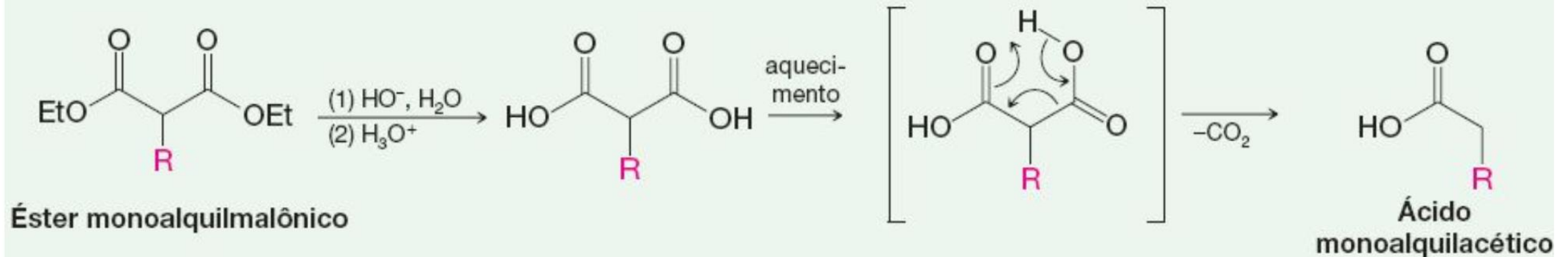


ou depois da dialquilação,

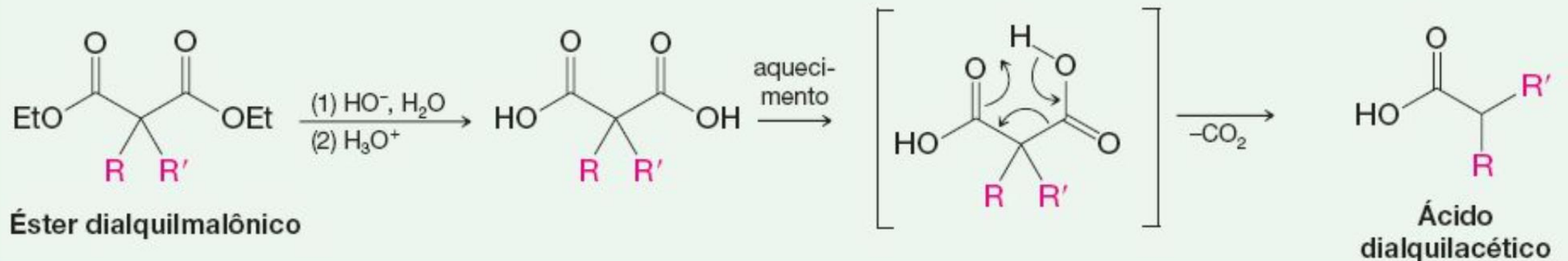


FAMOSA SÍNTESE DO ÉSTER MALÔNICO

Etapa 3 O éster mono ou dialquilmalônico pode ser então hidrolisado a um ácido mono ou dialquilmalônico, e os ácidos malônicos substituídos perdem a carboxila prontamente. A descarboxilação dá um ácido acético mono ou dissustituído:

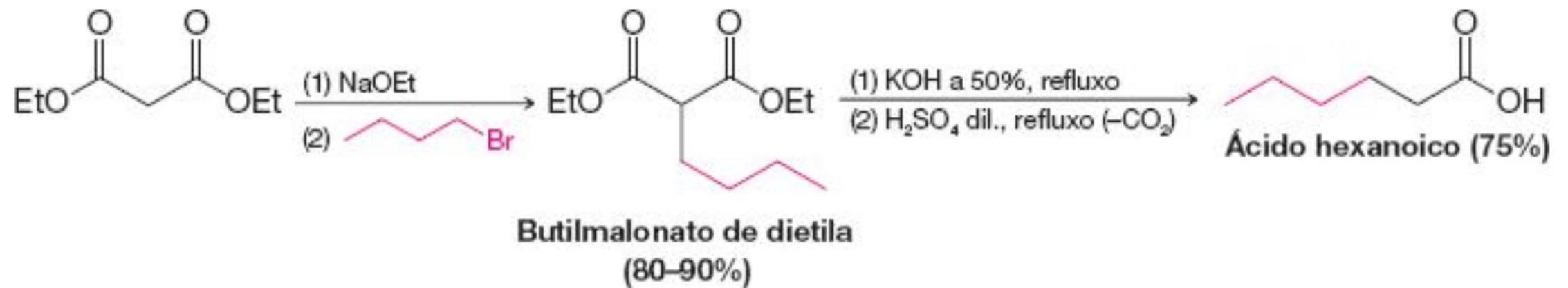


ou depois da dialquilação,



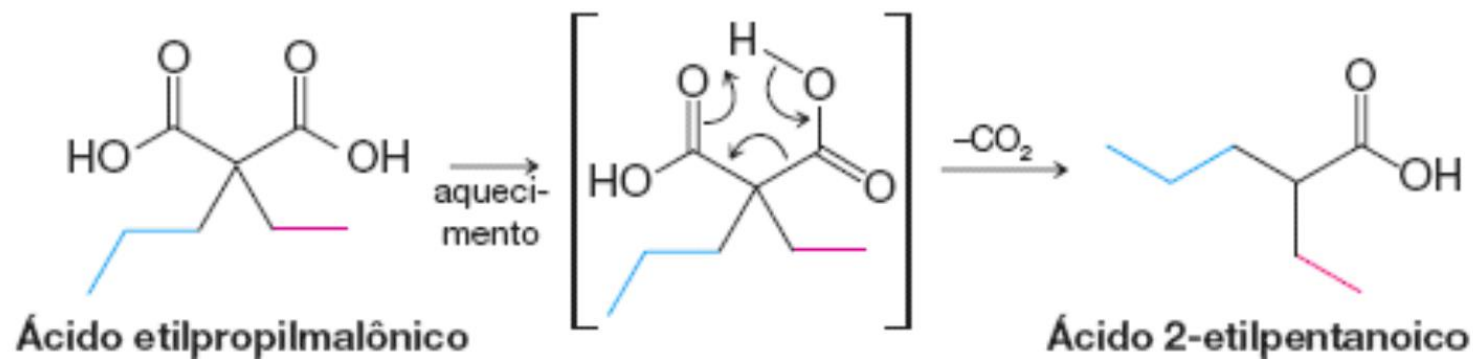
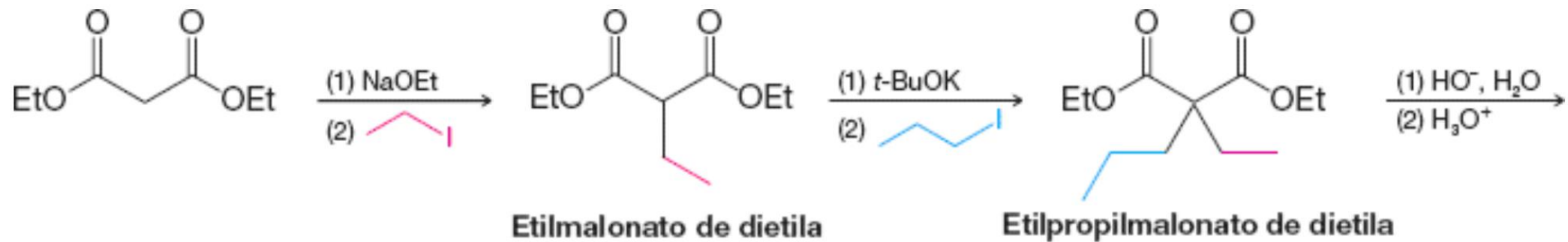
EXEMPLOS SÍNTESE DO ÉSTER MALÔNICO

SÍNTESE DO ÉSTER MALÔNICO DO ÁCIDO HEXANOICO



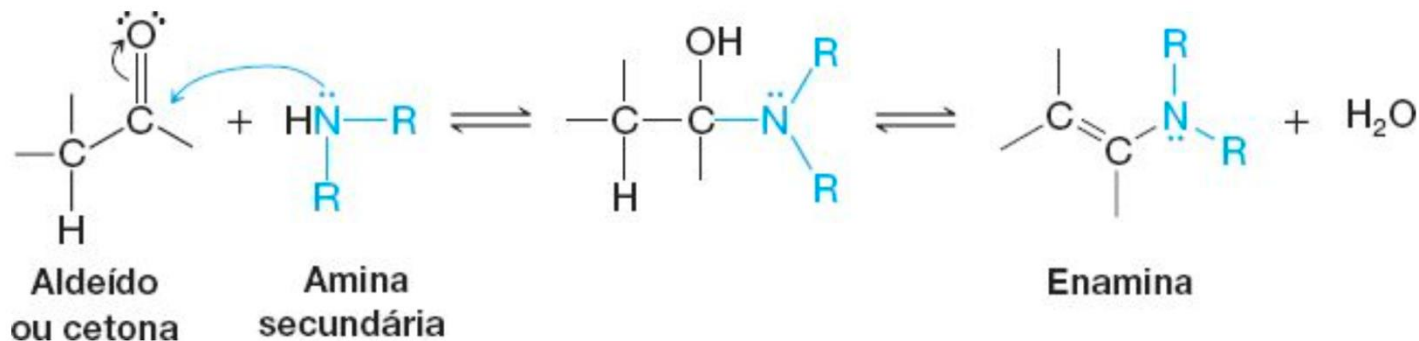
EXEMPLOS SÍNTESE DO ÉSTER MALÔNICO

SÍNTESE DO ÉSTER MALÔNICO DO ÁCIDO 2-ETILPENTANOICO



REAÇÕES DE ENAMINAS DE STORK

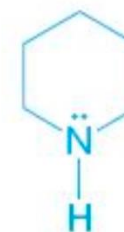
ALDEÍDOS E CETONAS REAGEM COM AMINAS SECUNDÁRIAS: ENAMINAS



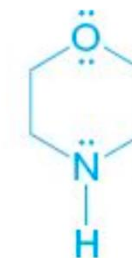
AMINAS SECUNDÁRIAS MAIS COMUNS PARA ENAMINAS:



Pirrolidina

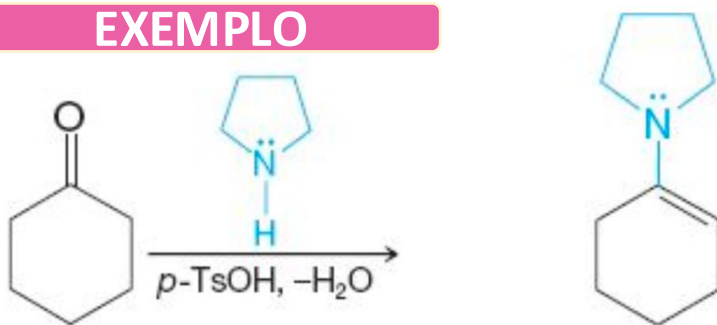


Piperidina

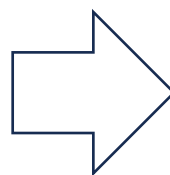


Morfolina

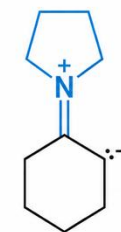
EXEMPLO



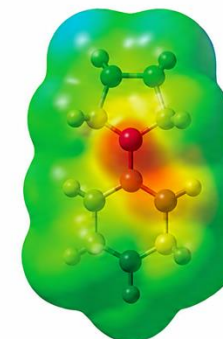
N-(1-Ciclo-hexenil)pirrolidina
(uma enamina)



A contribuição para o híbrido feita por essa estrutura confere nucleofilicidade ao nitrogênio.

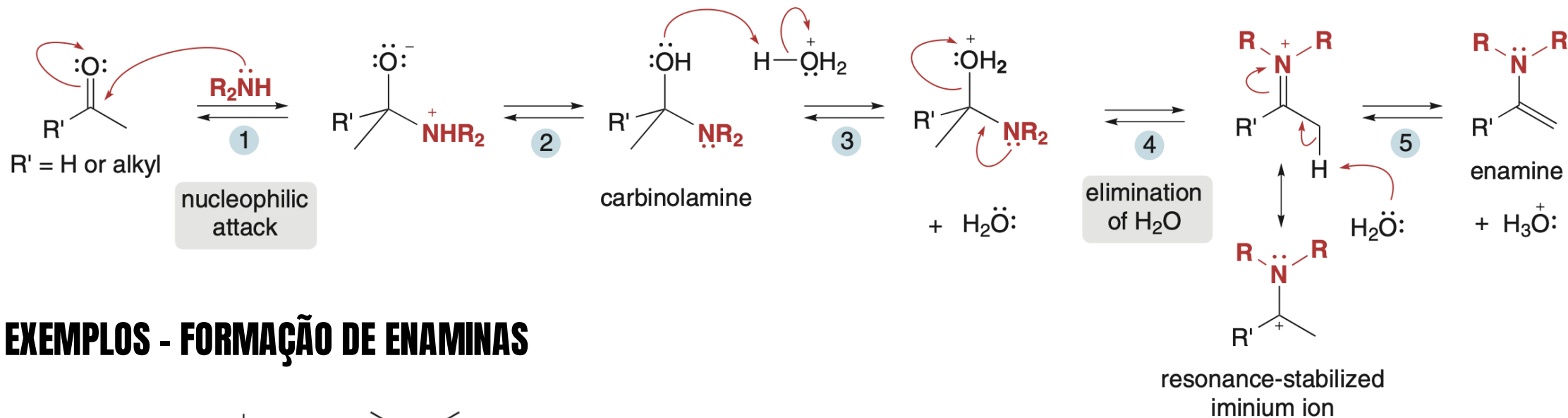


A contribuição para o híbrido feita por esta estrutura confere nucleofilicidade ao carbono e diminui a nucleofilicidade do nitrogênio.

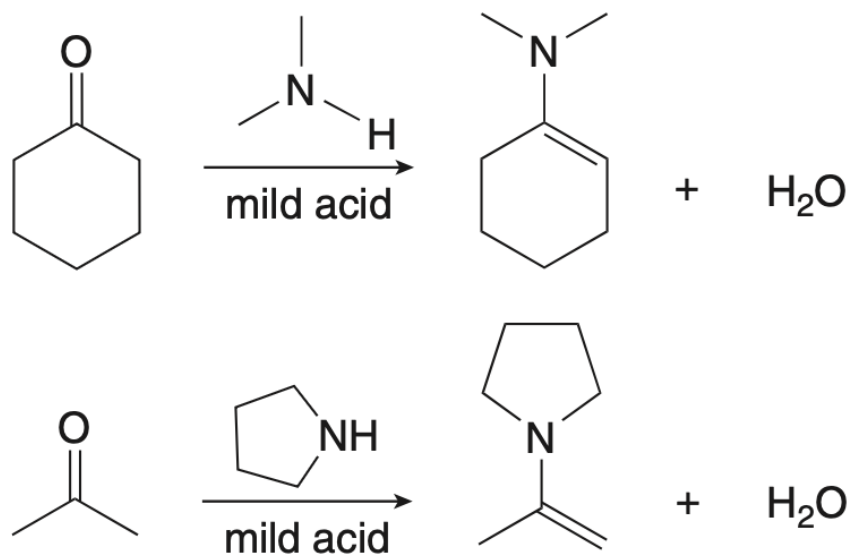


Um mapa de potencial eletrostático para a *N*-(1-ciclo-hexenil)pirrolidina mostra a distribuição de carga negativa e a região nucleofílica de uma enamina.

ADIÇÃO DE AMINAS 2ª

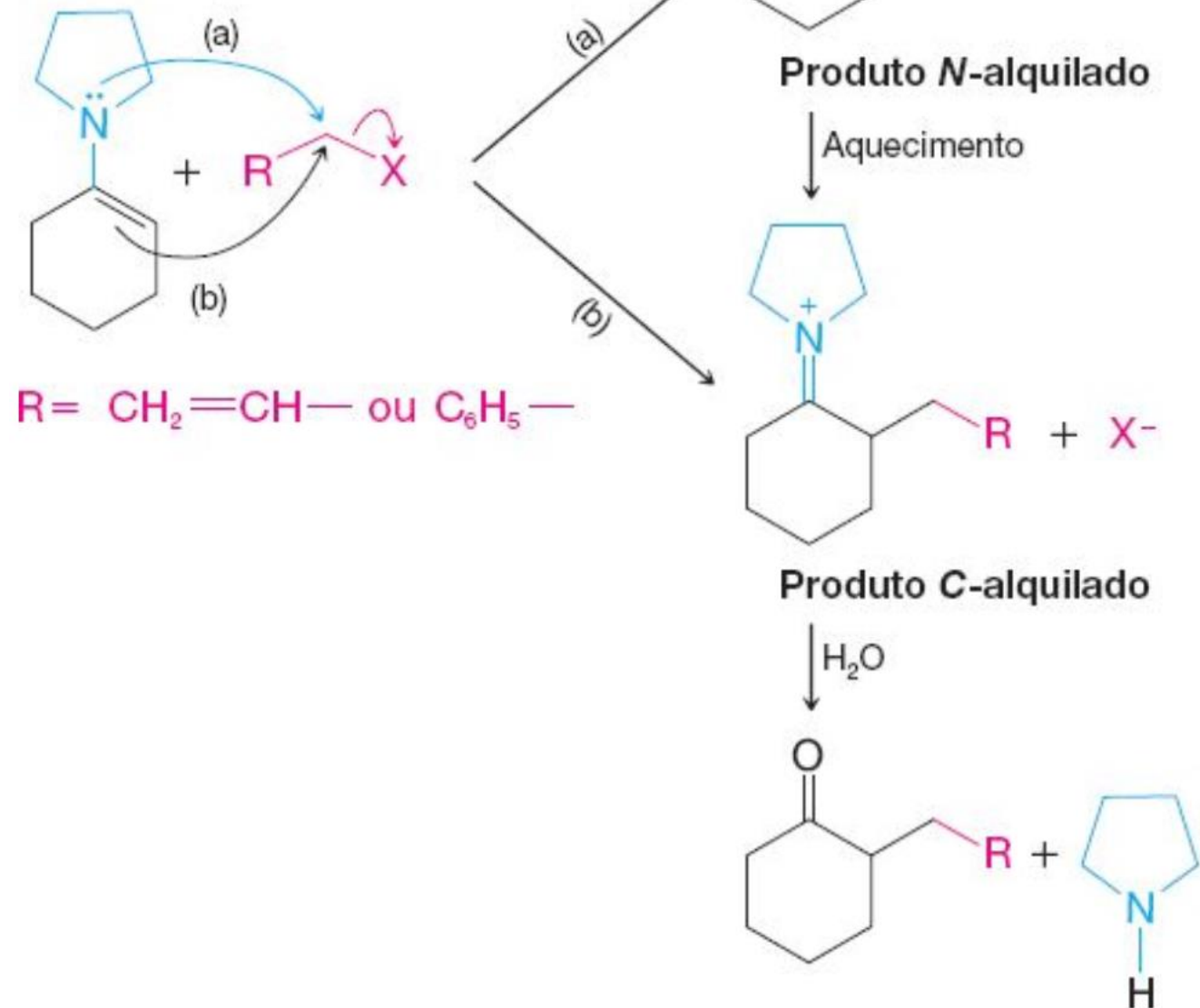


EXEMPLOS - FORMAÇÃO DE ENAMINAS



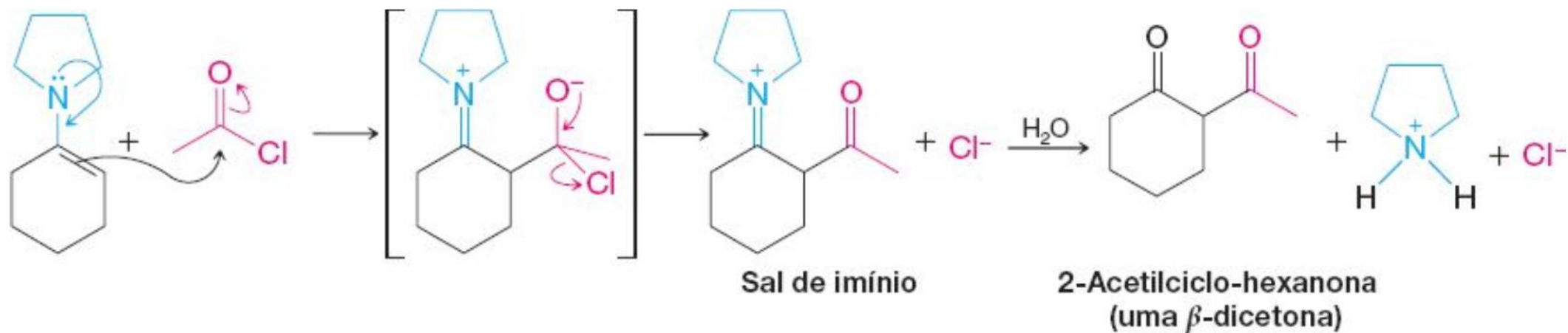
ENAMINAS É UMA FUNÇÃO ORGÂNICA QUE VOCÊS AINDA NÃO CONHECIAM!

REAÇÕES DE ENAMINAS DE STORK



REAÇÕES DE ENAMINAS DE STORK

EXEMPLO : C-ALQUILAÇÃO



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 ↗](#)