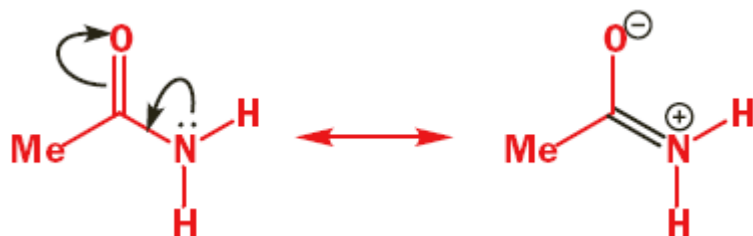
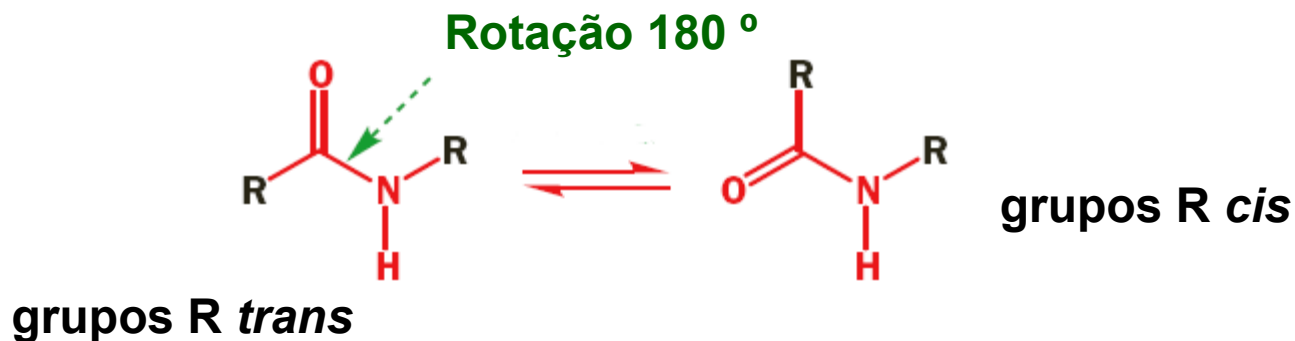


Química Orgânica I

Em que extensão e a que velocidade?

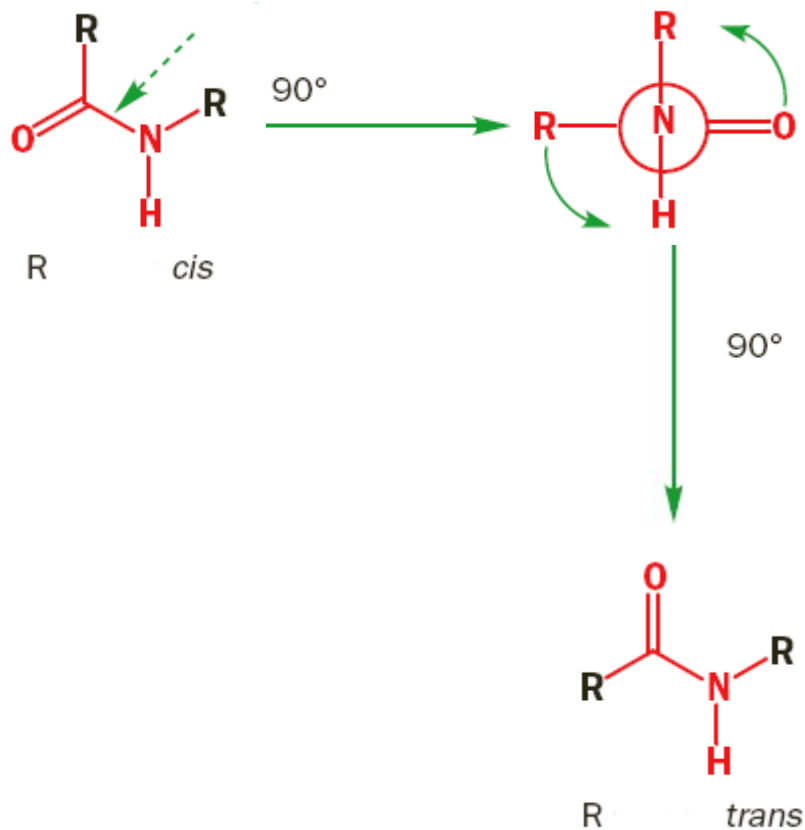
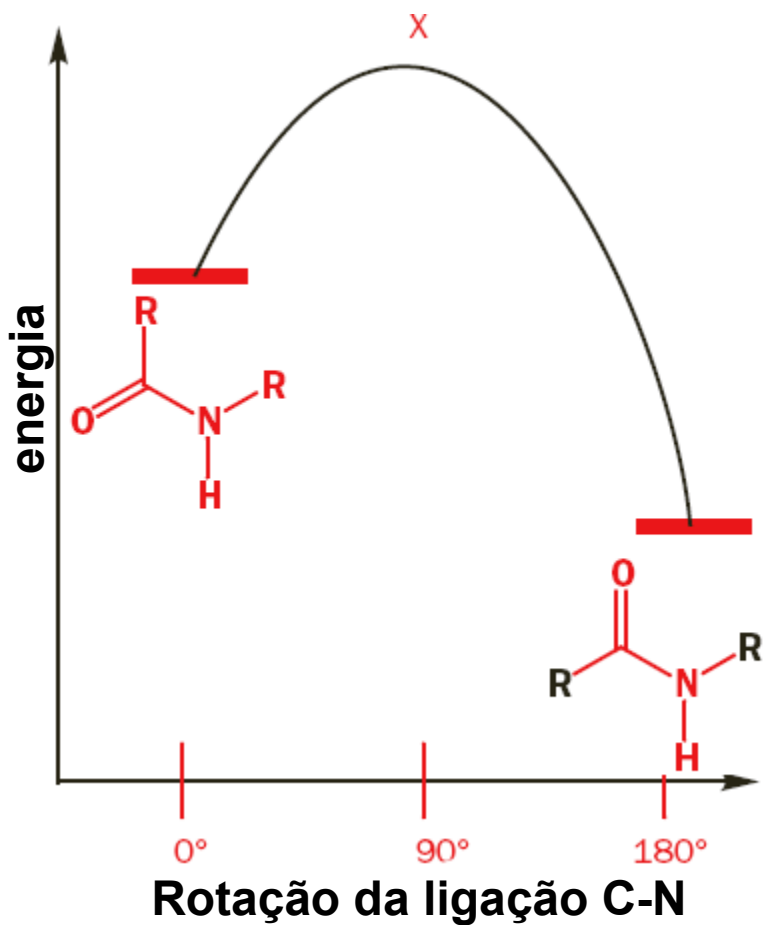


A existência da ressonância explica o equilíbrio químico seguinte



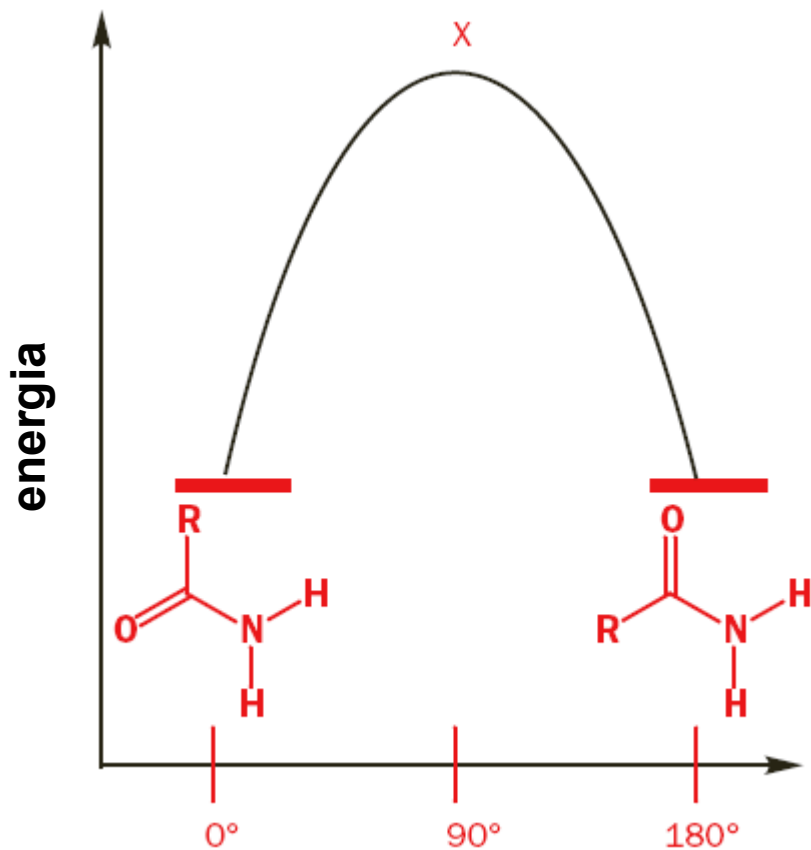
Química Orgânica I

Em que extensão e a que velocidade?

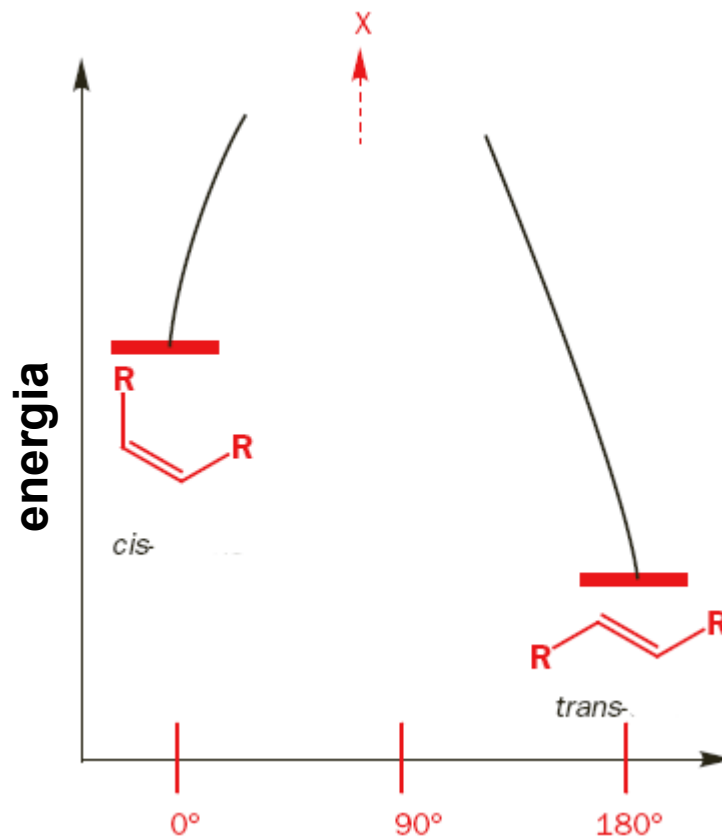


Química Orgânica I

Casos extremos



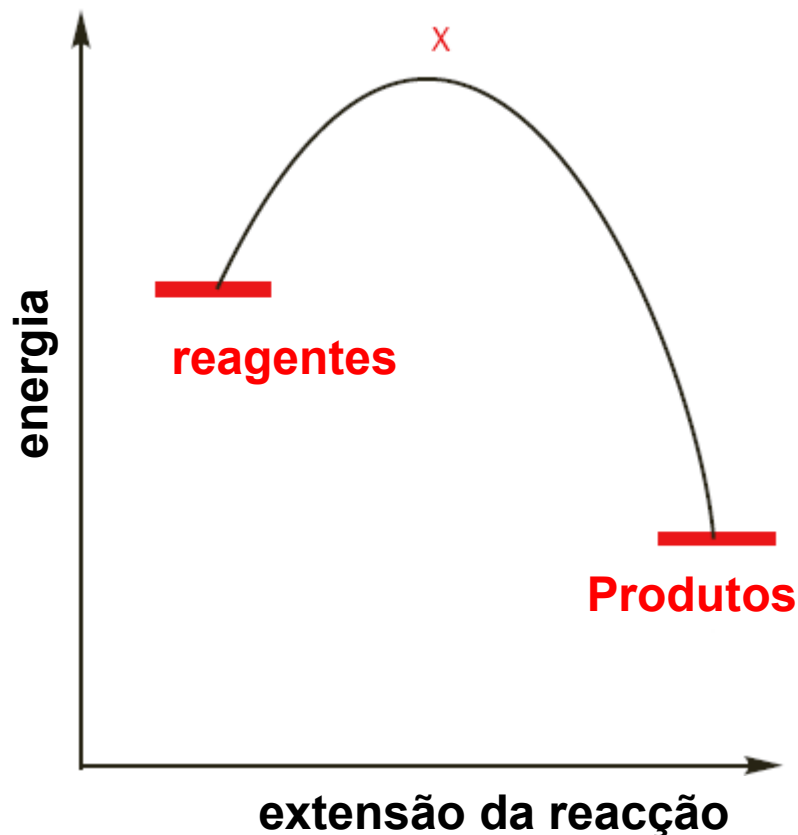
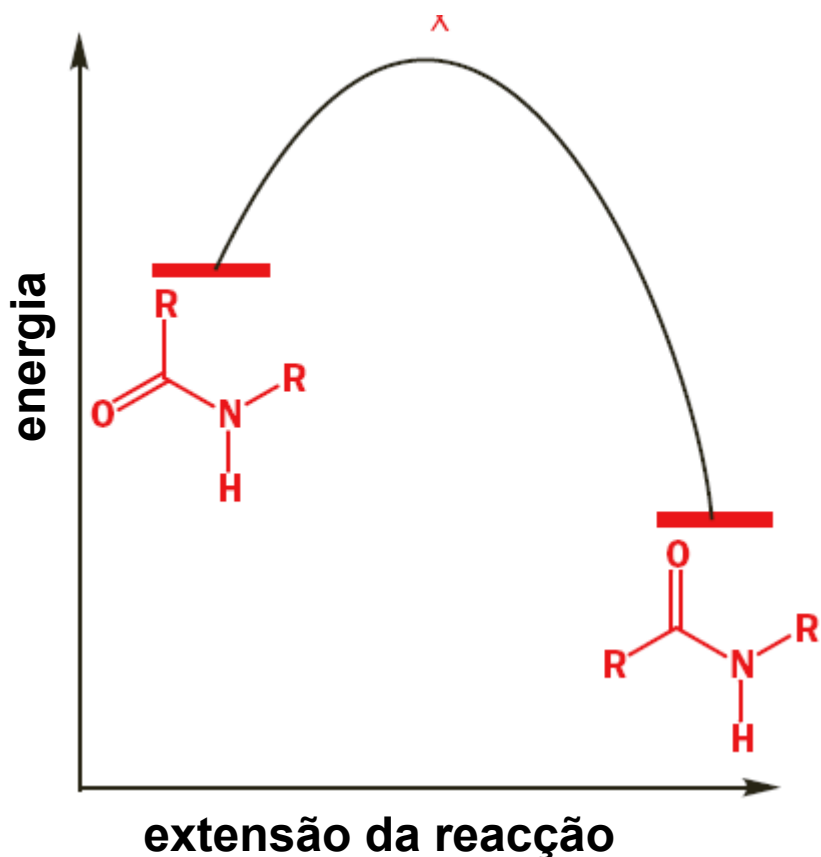
Rotação da ligação C-N



Rotação da ligação C-C

Química Orgânica I

Reescrevendo as legendas...



Química Orgânica I

Variação de Keq com ΔG°

$$\Delta G^\circ = -RT \ln Keq$$



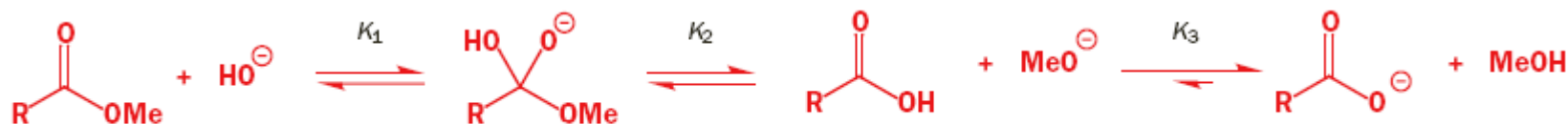
$$Keq (25^\circ C) = \frac{[\text{hidrato}]}{[\text{aldeído}]} = 0,5$$

$$\Delta G^\circ = -8,31 \times 298 \times \ln (0,5) = +1,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A energia do hidrato é 1,7 kJ/mol superior à do aldeído

Química Orgânica I

Hidrólise básica de um éster



$\text{pKHA} (\text{H}_2\text{O}) \cong 15,7$

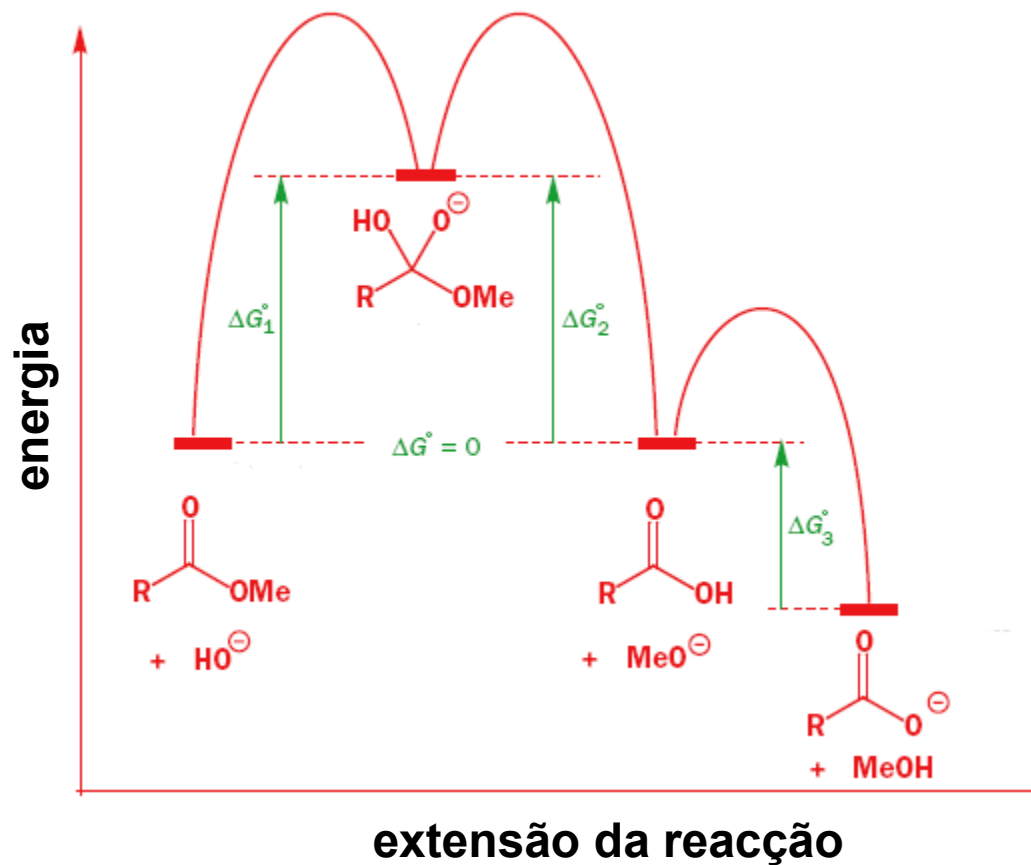
$\Rightarrow K_1 \cong K_2$

$\text{pKHA} (\text{MeOH}) \cong 16$

$K_3 \gg K_1 \cong K_2$

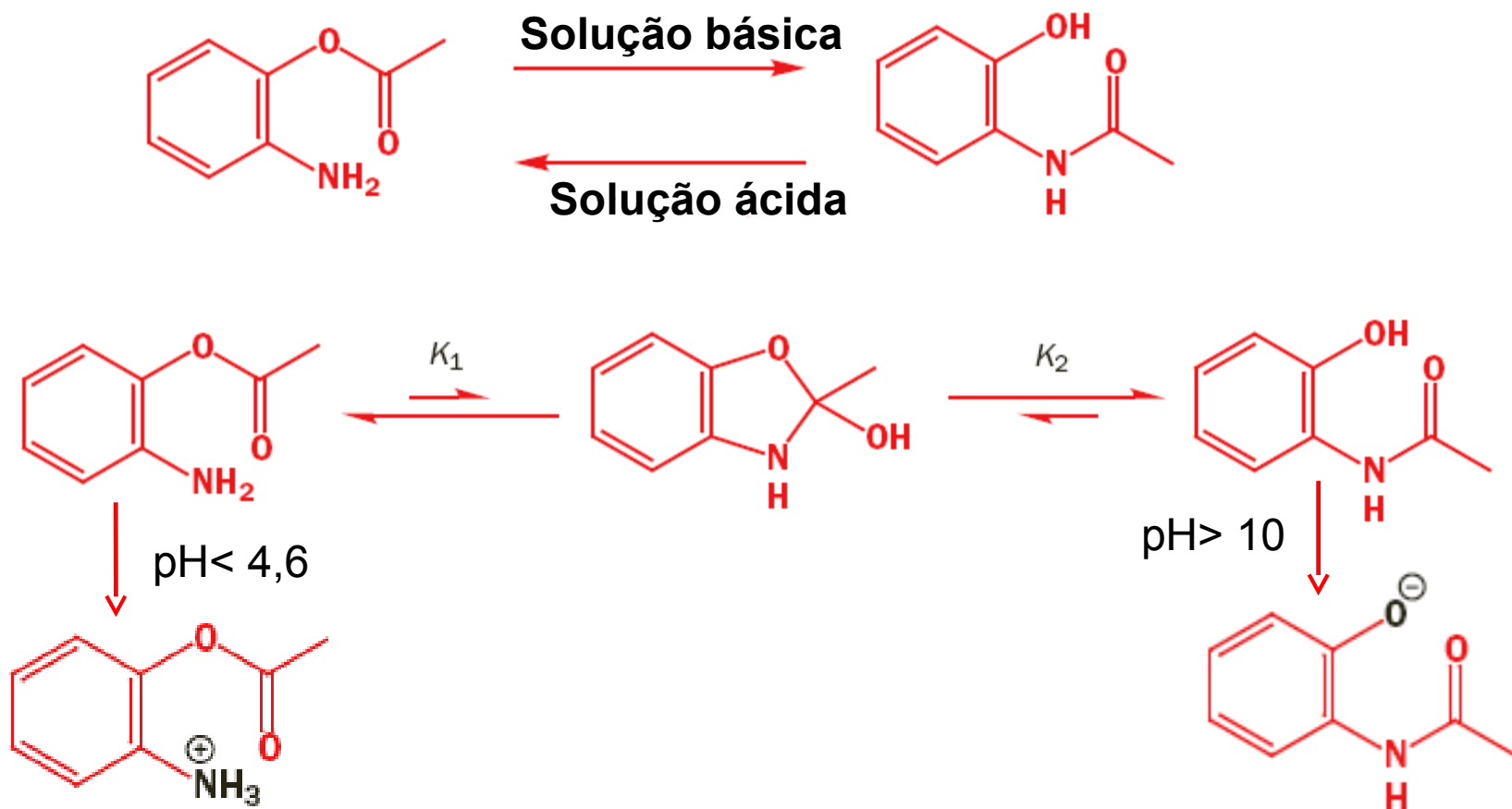
Química Orgânica I

Hidrólise básica de um éster



Química Orgânica I

Como explicar?



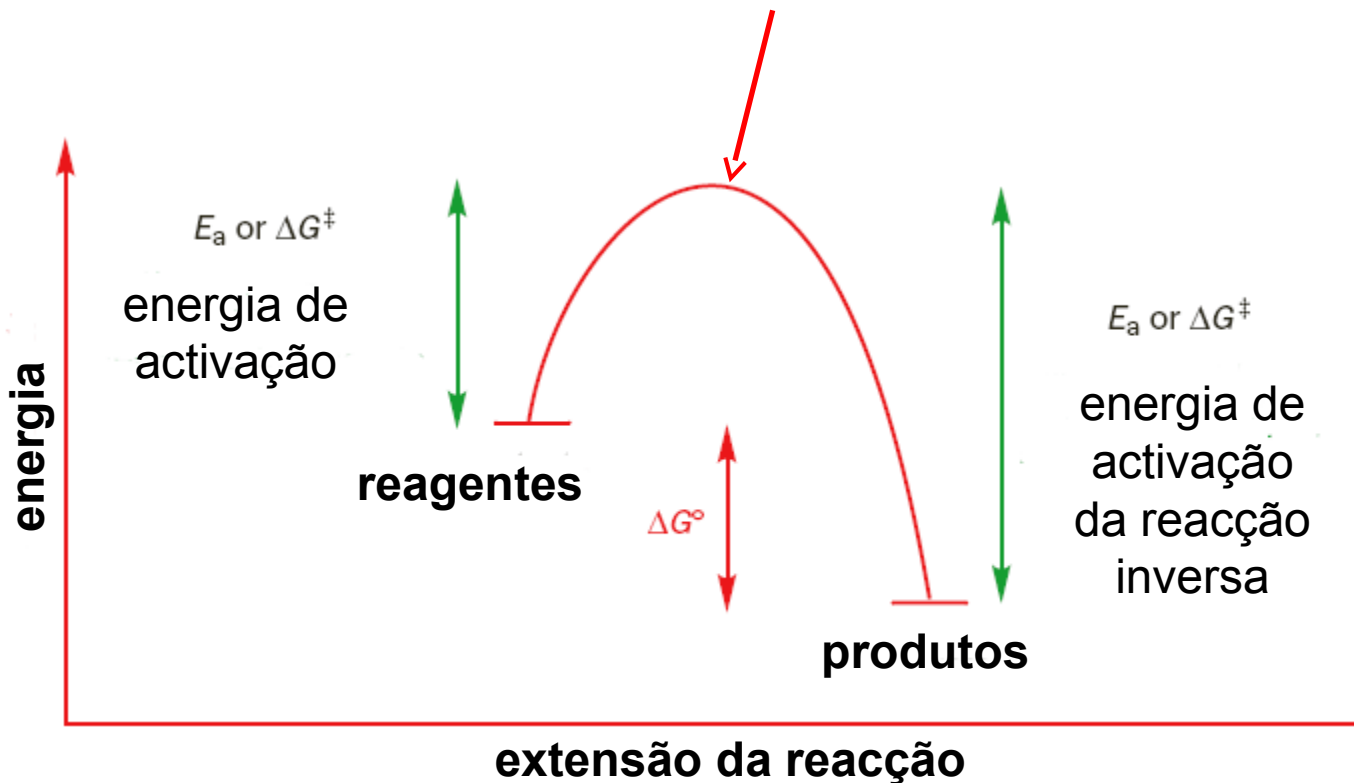
Química Orgânica I

A termodinâmica para o químico orgânico

- ΔG° é directamente proporcional ao $\ln K_{eq}$.
- ΔG° e K são resultado dos termos entalpia e entropia:
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S$$
- ΔH° é a diferença de estabilidade entre reagentes e produtos.
- ΔS é diferença de desordem entre produtos e reagentes.

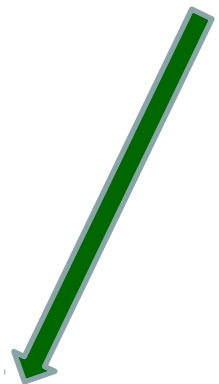
Química Orgânica I

Estado de transição



Química Orgânica I

Intermediários e estados de transição



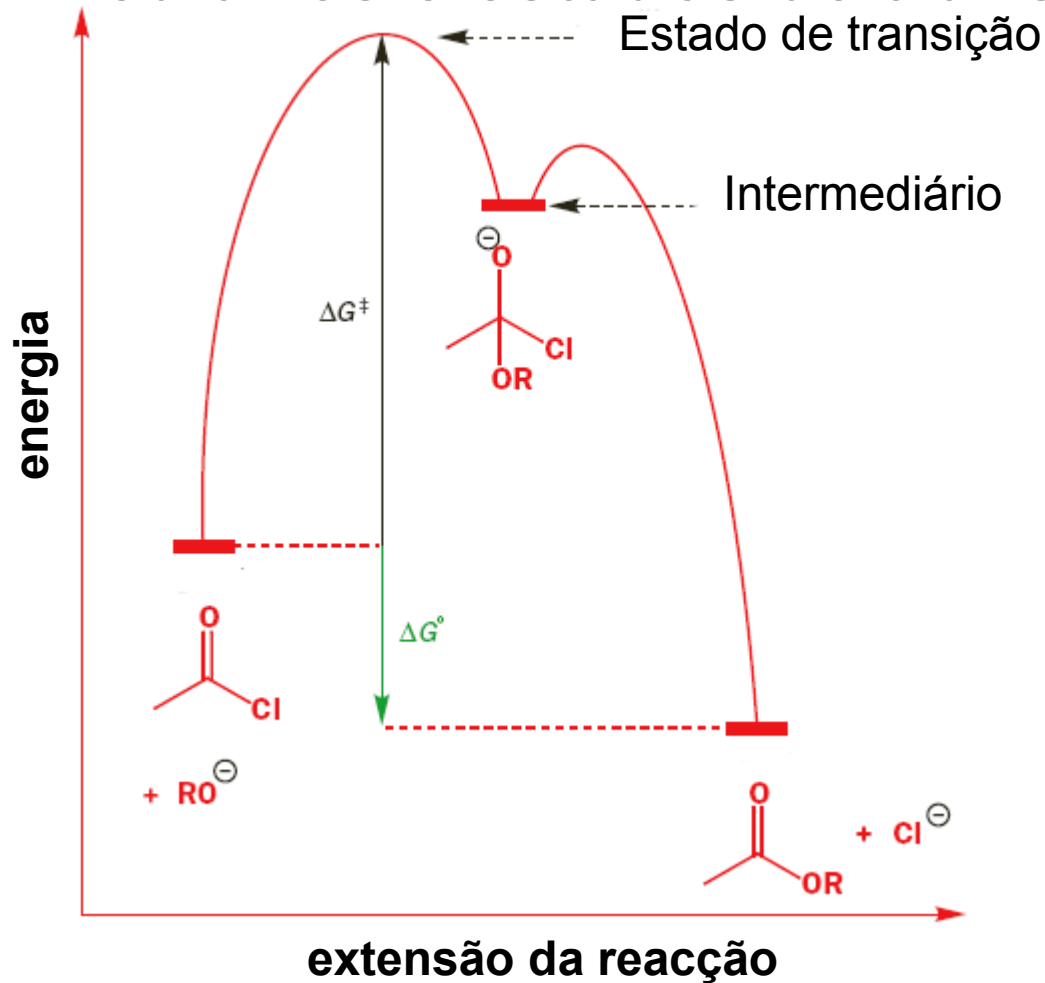
- **Mínimos locais de energia**
- **Existe barreira energética para se transformarem em moléculas mais estáveis**



- **Máximos de energia**
- **Não são moléculas**

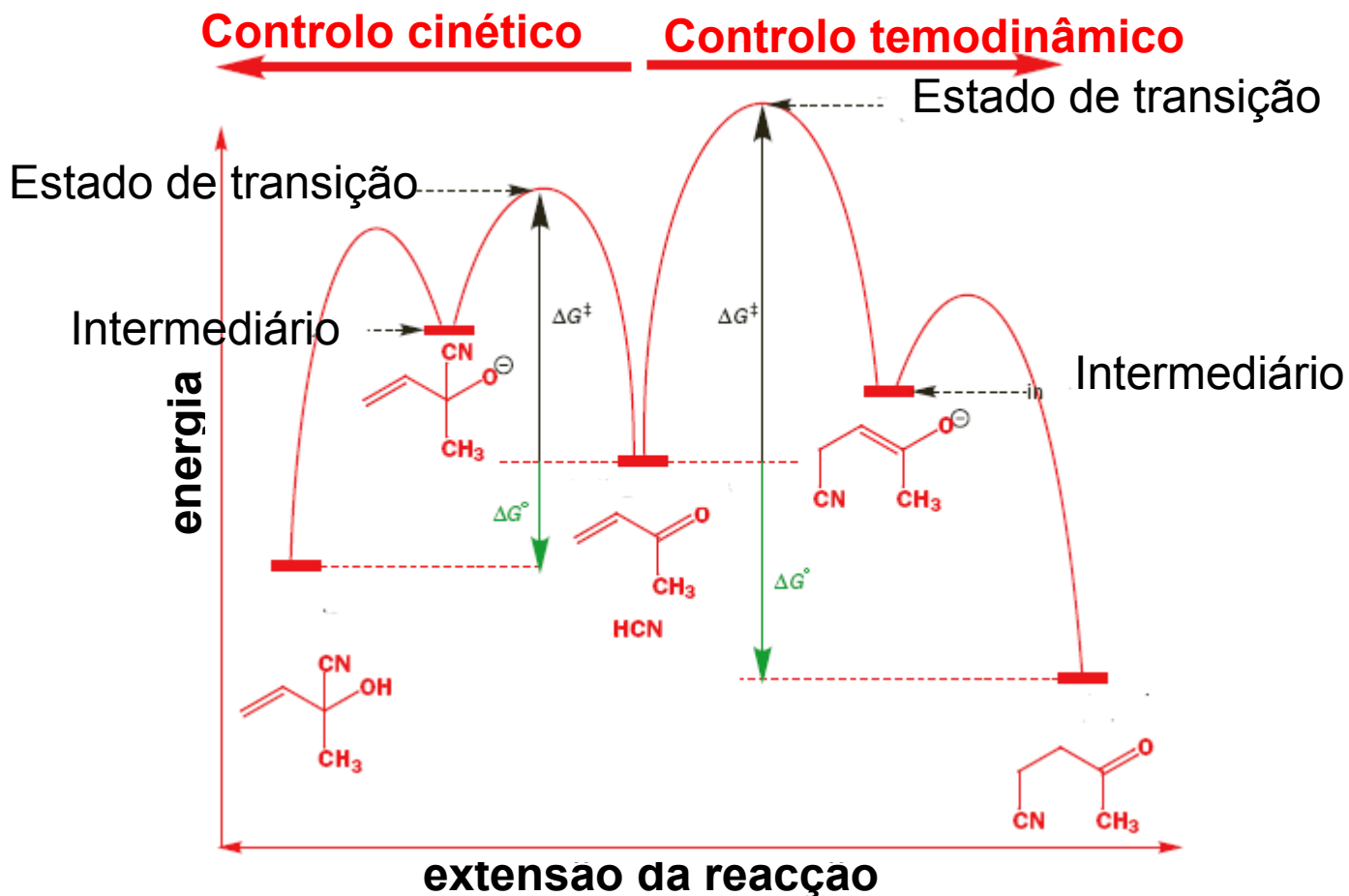
Química Orgânica I

Intermediários e estados de transição



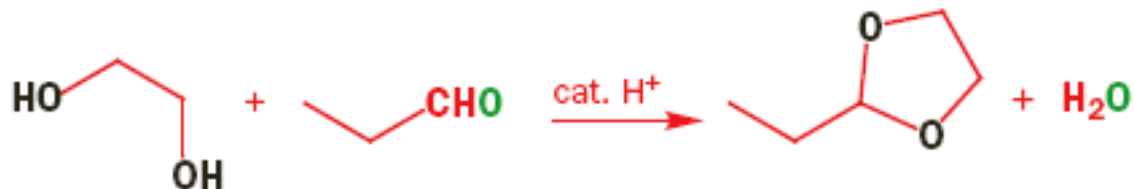
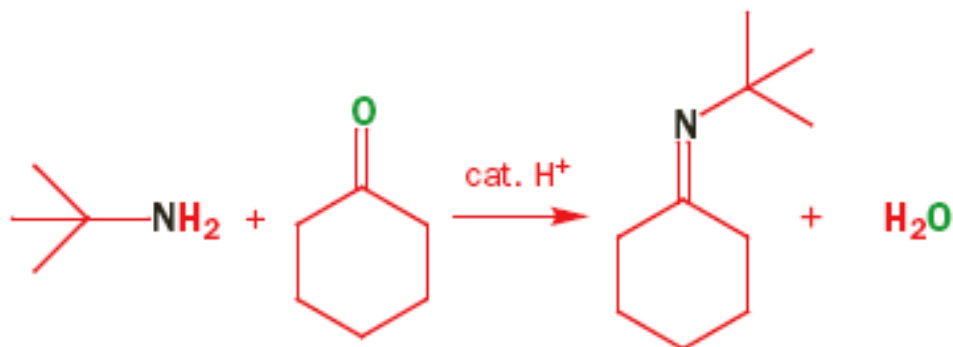
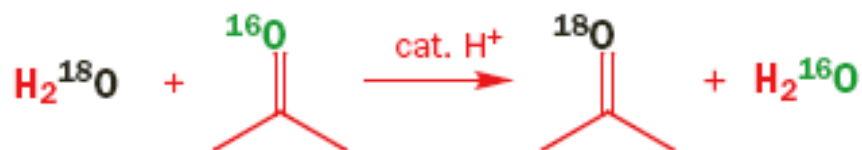
Química Orgânica I

Controlo cinético vs controlo termodinâmico



Química Orgânica I

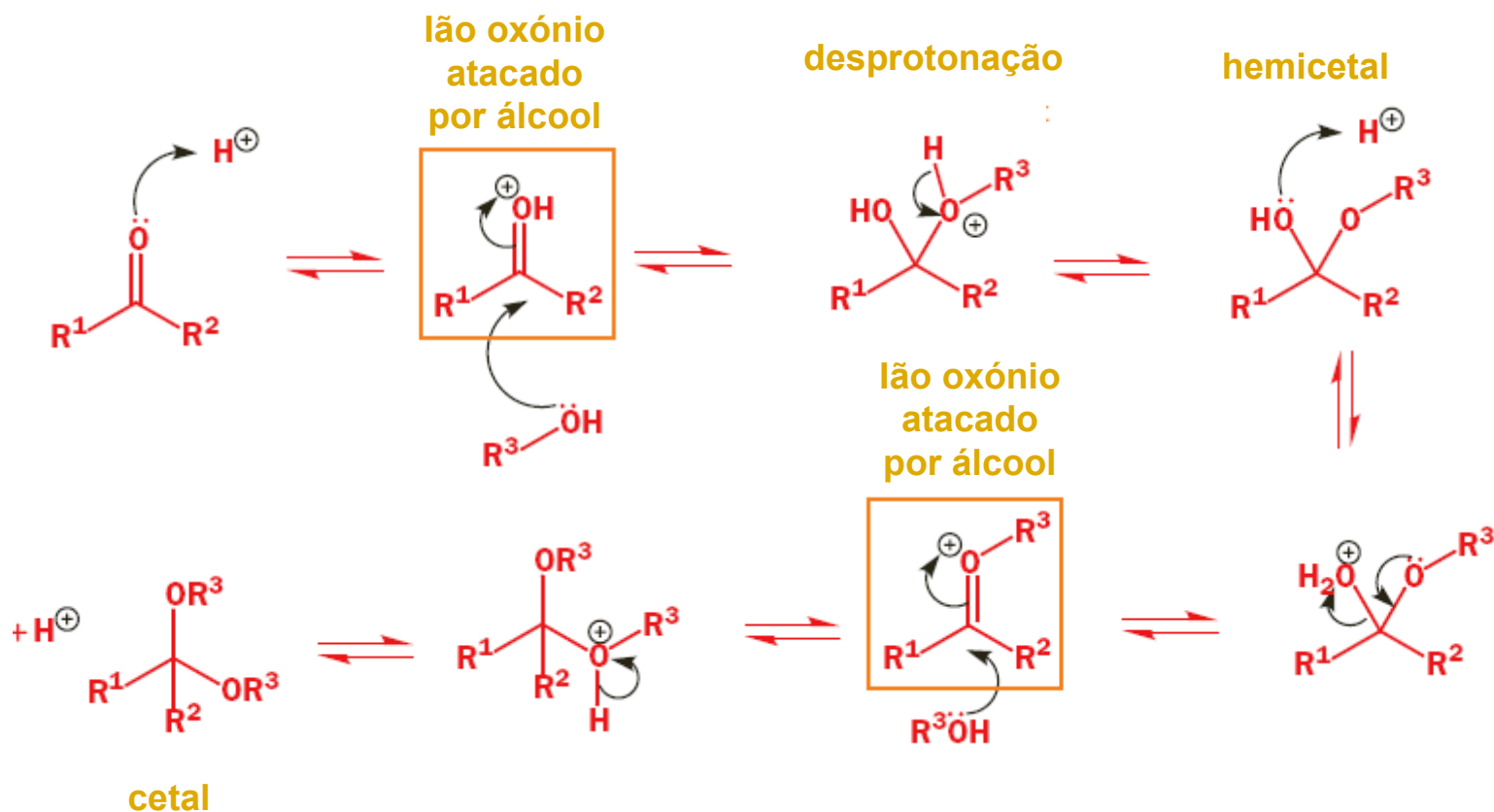
Substituição em carbonilo com perda de oxigênio



Mecanismo?

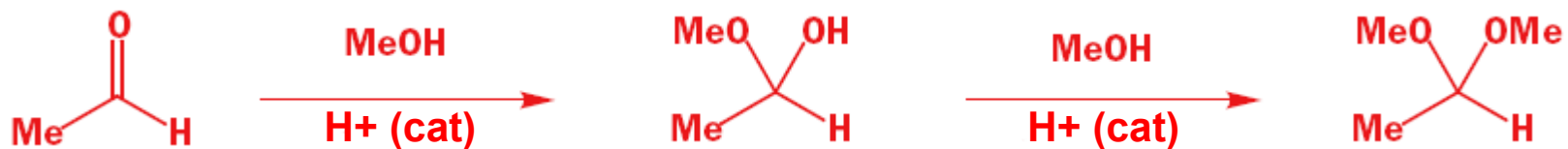
Química Orgânica I

Formação de acetal catalisada por ácido

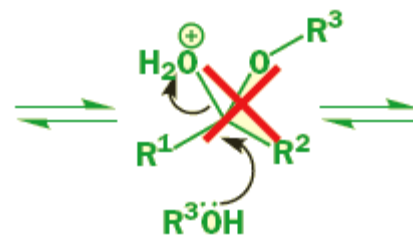
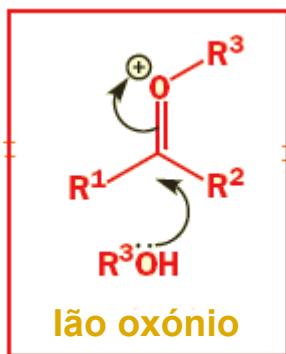


Química Orgânica I

Formação de acetal catalisada por ácido



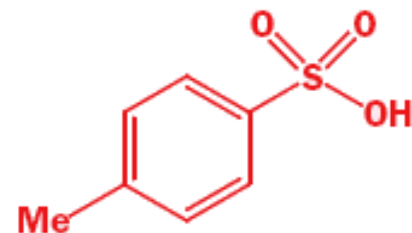
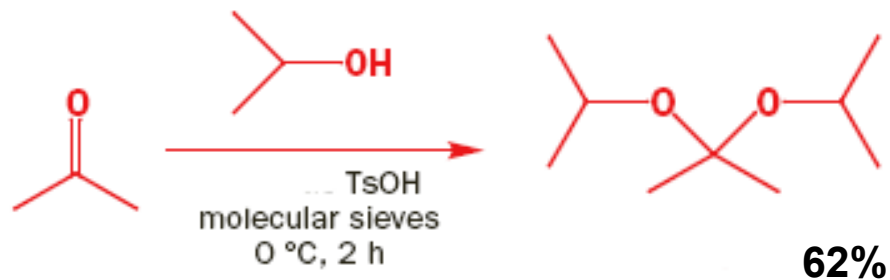
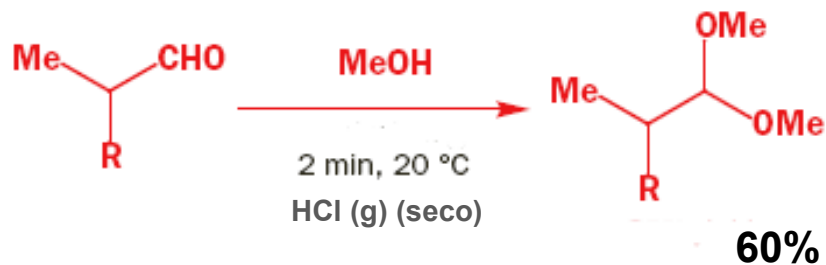
Sempre



Nunca

Química Orgânica I

Porquê a catálise ácida?



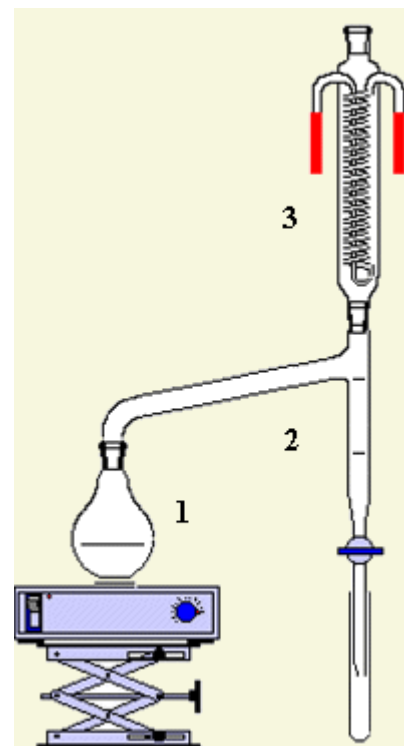
TsOH – ácido p-toluenosulfónico

Química Orgânica I

Como aumentar o rendimento?



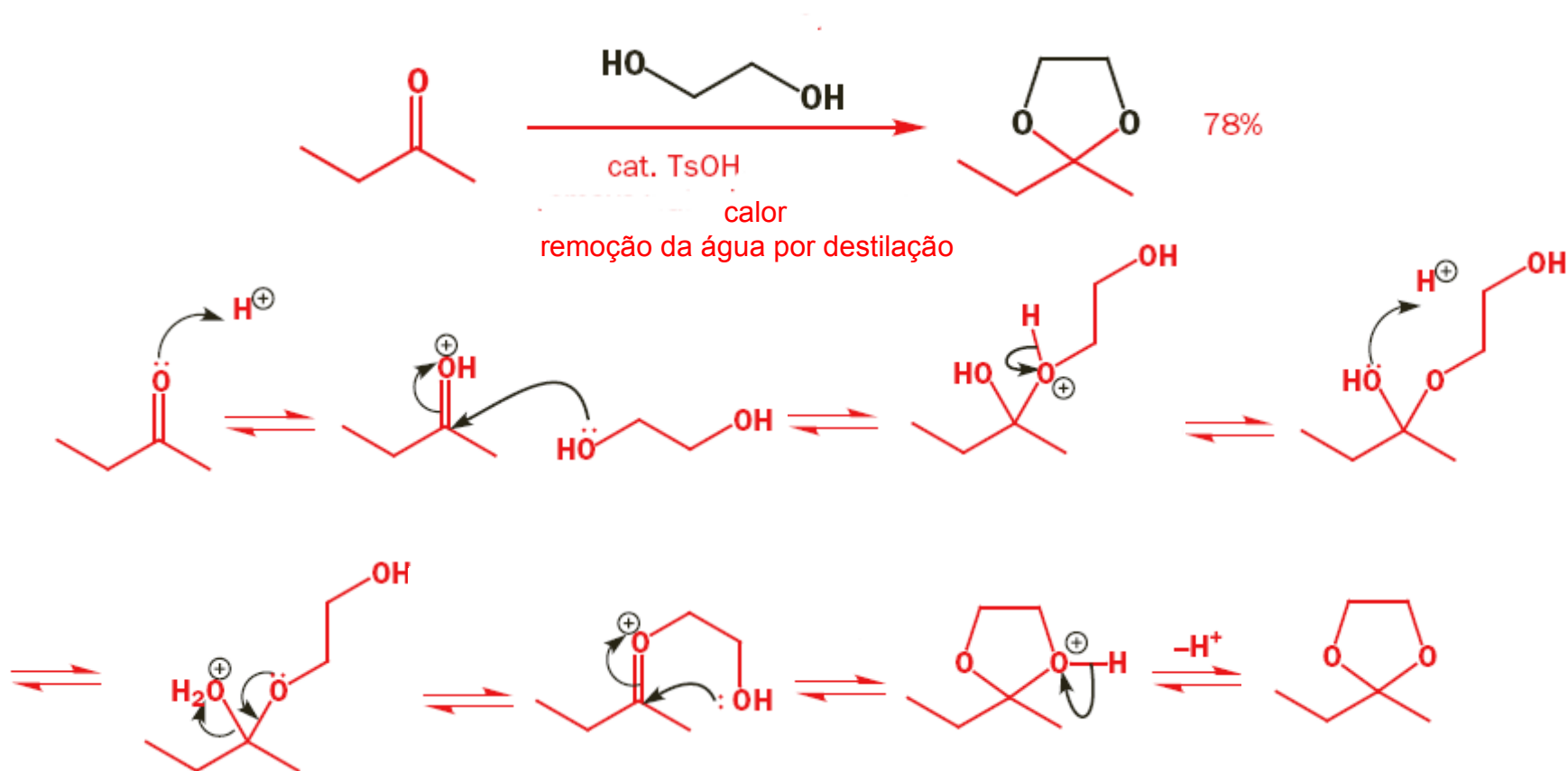
Cabeça de
Dean Stark



Removendo a água formada

Química Orgânica I

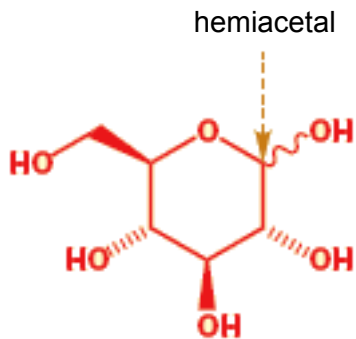
Como aumentar o rendimento?



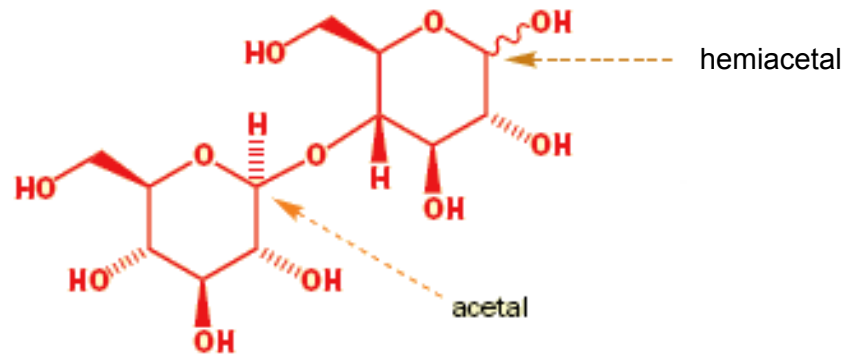
Preparando um acetal cíclico!

Química Orgânica I

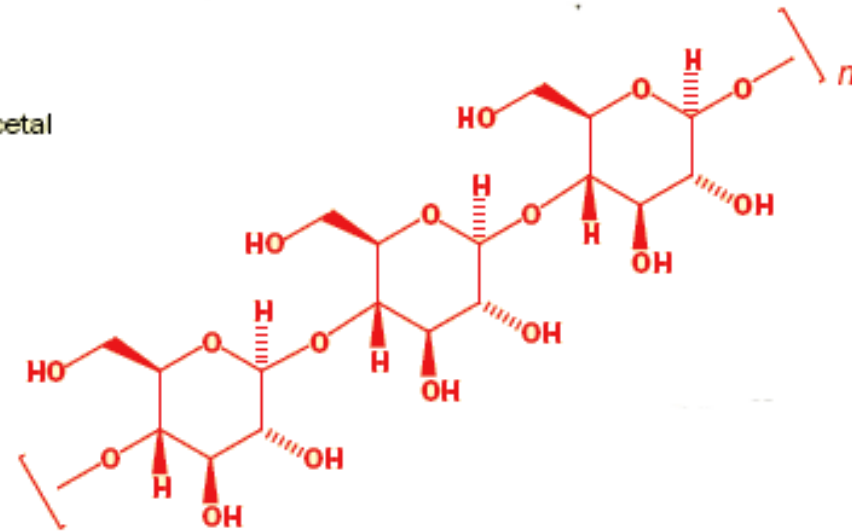
Acetais na Natureza



Glucose



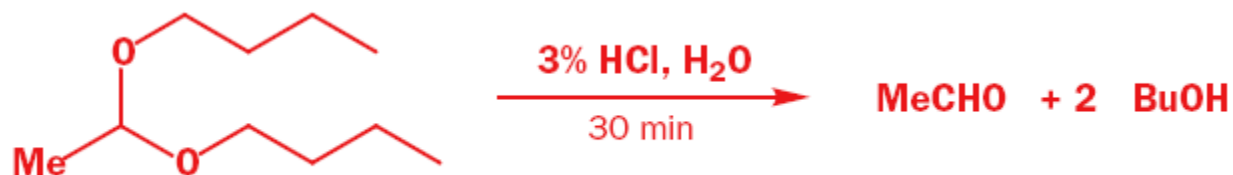
Maltose



Celulose

Química Orgânica I

Hidrólise de Acetais



Mecanismo?

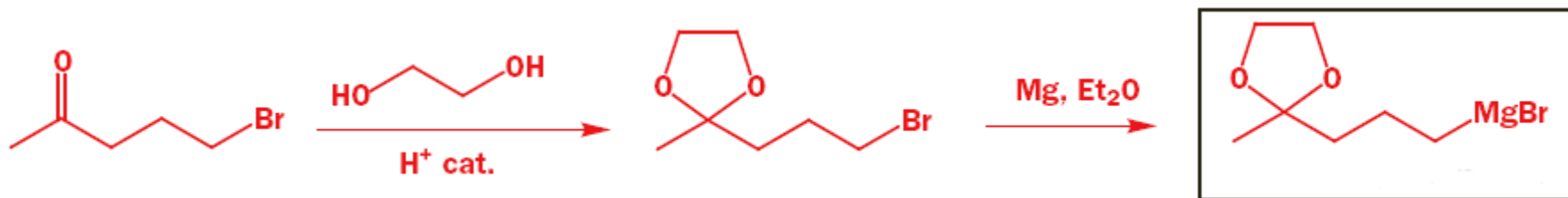
Química Orgânica I

Uso de acetais para modificar a reatividade



Impossível de preparar

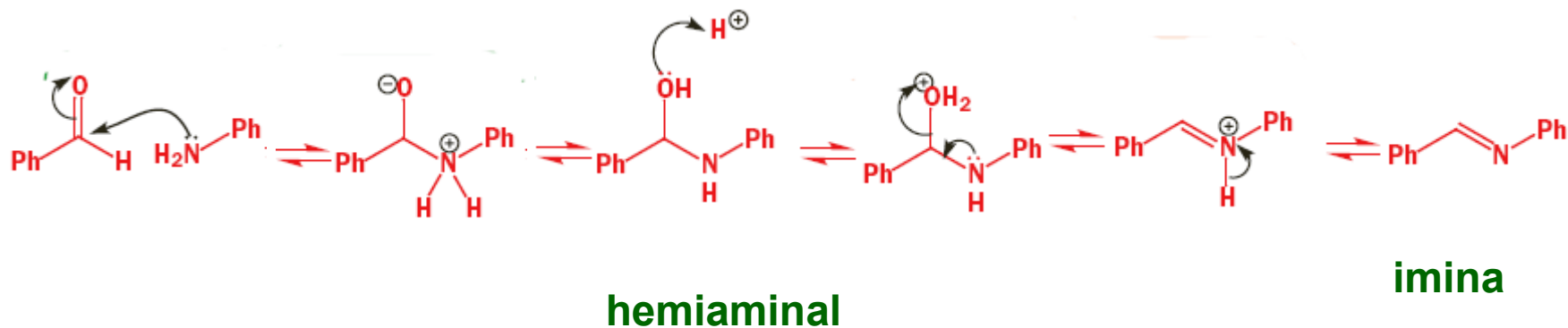
O que fazer?



reagente de Grignard estável

Química Orgânica I

As aminas também reagem com compostos carbonílicos

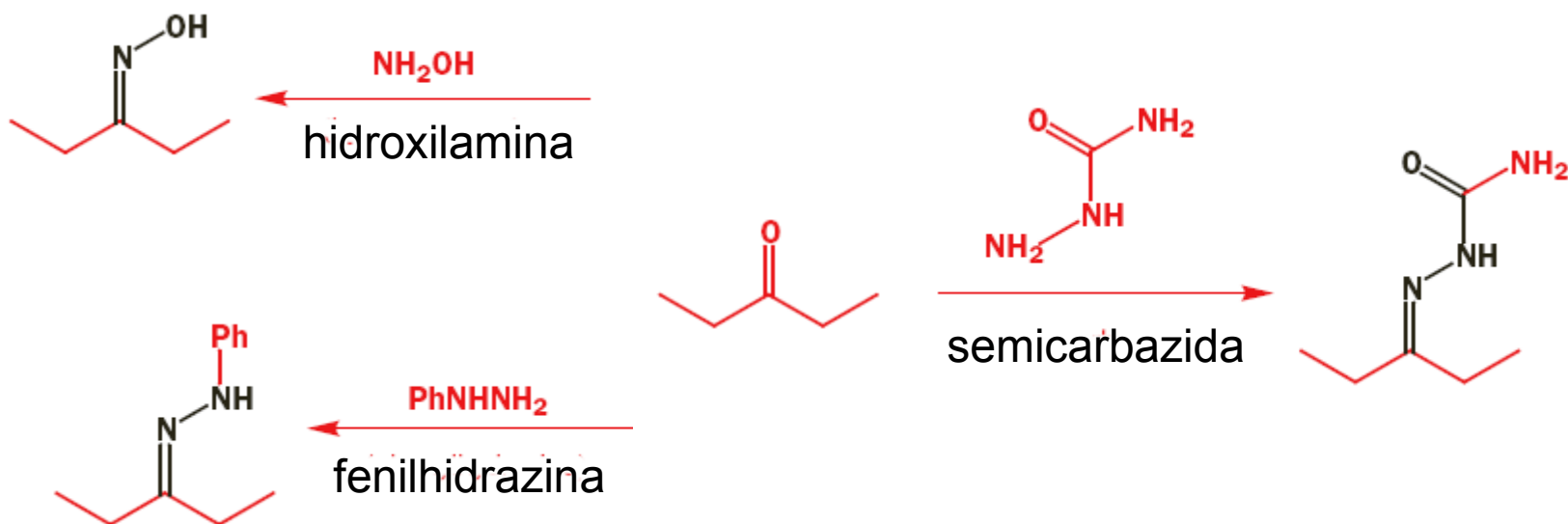


A formação de iminas resulta da reacção de aminas primárias com aldeídos e cetonas e exige catálise ácida

São facilmente hidrolisadas – a síntese exige remoção de água

Química Orgânica I

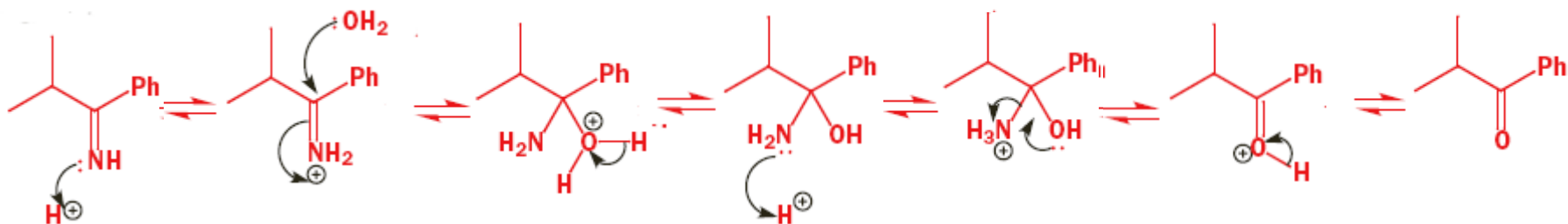
Algumas iminas são estáveis



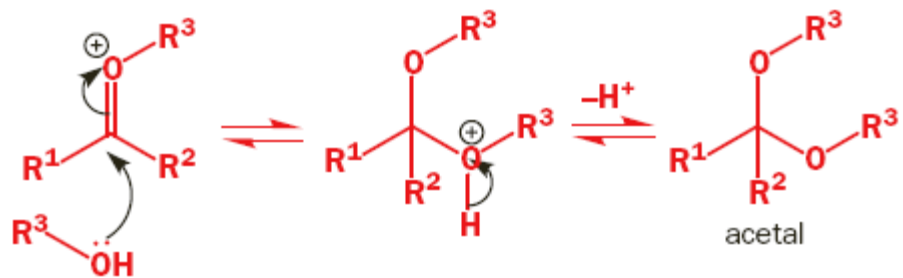
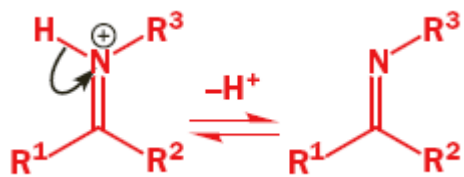
Quando existe um grupo electro-atractor ligado ao átomo de azoto

Química Orgânica I

Hidrólise de iminas

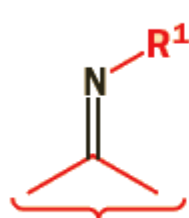


Imónio vs Oxónio

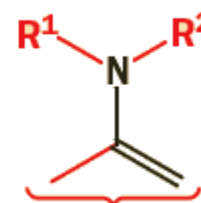
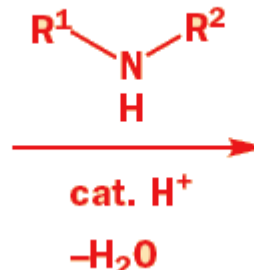
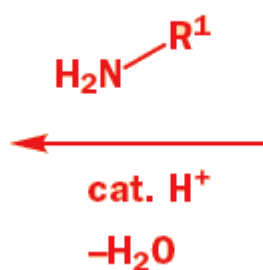


Química Orgânica I

O que acontece com aminas secundárias?



imina

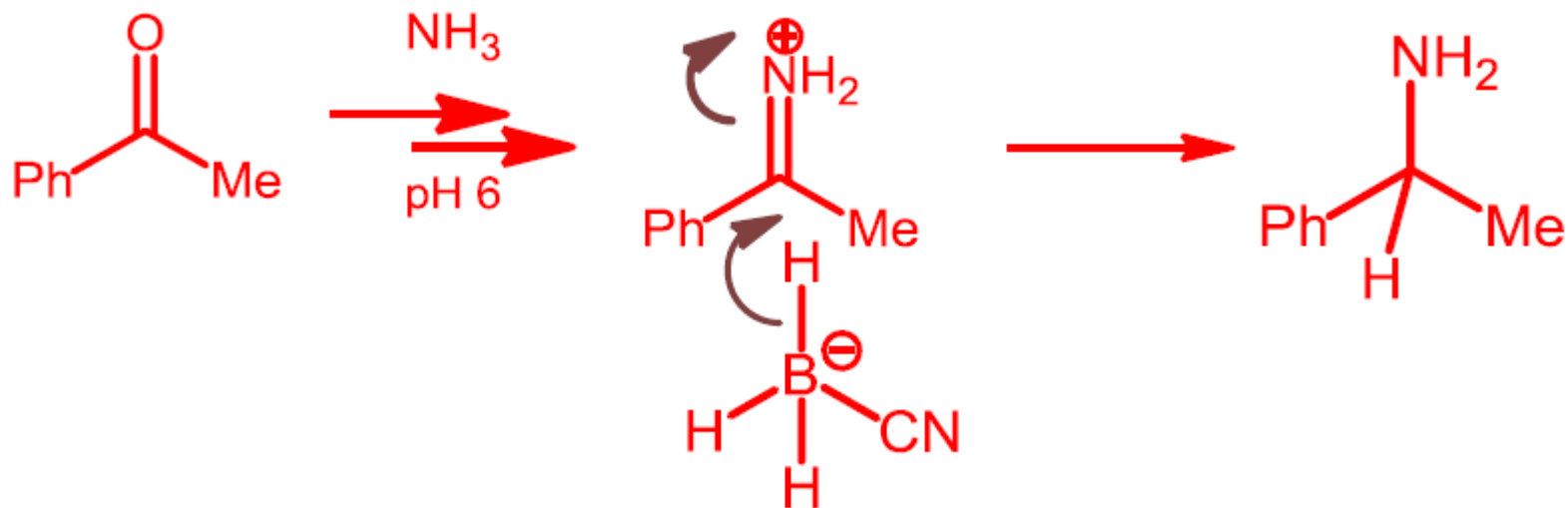


enamina

Qual o mecanismo?

Química Orgânica I

Como preparar aminas a partir de aldeídos e cetonas?

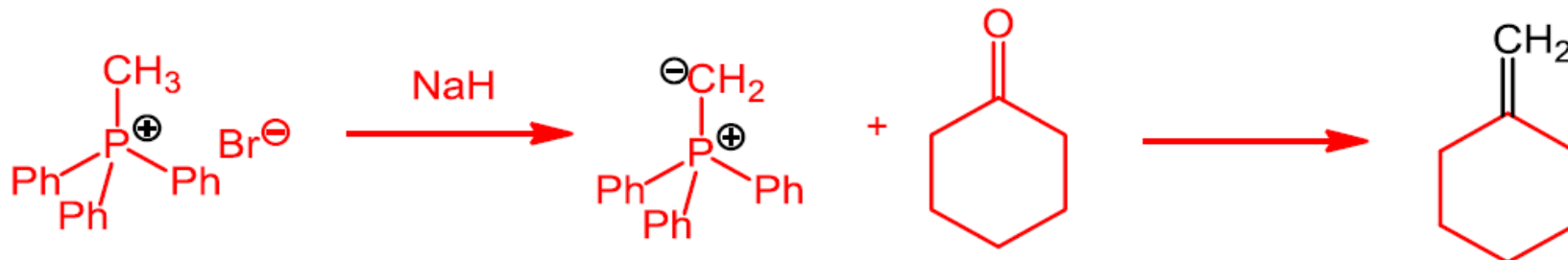


Química Orgânica I

E alcenos podem ser preparados da mesma forma?



O que é?



ião fosfônio

ileto fosfínio

Química Orgânica I

Mecanismo

