

ÍNDICE

PREFÁCIO
ABREVIATURAS

1 INTRODUÇÃO: CONTEÚDO, ORGANIZAÇÃO E FORMA

- 1.1 Enquadramento do volume
- 1.2 Das matérias abordadas
- 1.3 Da abordagem das matérias e do uso deste livro
- 1.4 Dos esquemas reacionais
- 1.5 Dos diversos Capítulos

2 INTRODUÇÃO À QUÍMICA DO GRUPO CARBONILO E ADIÇÃO AO GRUPO CARBONILO

- 2.1 Introdução à química do grupo carbonilo
 - A. Estrutura do grupo carbonilo
 - B. Reatividade associada ao grupo carbonilo
 - C. Reatividade do grupo carbonilo com nucleófilos
 - D. Reatividade do grupo carbonilo com eletrófilos
- 2.2 Introdução à adição nucleófila ao grupo carbonilo
- 2.3 Adição de reagentes organometálicos a aldeídos e cetonas
- 2.4 Adição de água a aldeídos e cetonas: hidratos
- 2.5 Adição de álcoois a aldeídos e cetonas: hemi(a)acetais
- 2.6 Adição de cianeto a aldeídos e cetonas: ciano-hidrinas
- 2.7 Adição de hidreto a aldeídos e cetonas: redução a álcool
- 2.8 Conclusão e resumo das reações de adição ao grupo carbonilo

3 SUBSTITUIÇÃO NUCLEÓFILA EM GRUPOS CARBONILO

- 3.1 Introdução
- 3.2 Substituição vs adição
- 3.3 Reação de ésteres com reagentes de Grignard
- 3.4 Reação de ésteres com reagentes de transferência de hidreto
- 3.5 Mecanismo genérico de substituição em grupos carbonilo
- 3.6 Reatividade relativa de derivados de ácido carboxílico: hidrólise
- 3.7 Interconversão de derivados de ácido carboxílico: estratégia geral
- 3.8 Reação de derivados de ácido carboxílico com nucleófilos
 - A. Reações de halogenetos de ácido com nucleófilos
 - B. Reações de anidridos com nucleófilos
 - C. Reações em ésteres com nucleófilos
 - D. Reações em amidas com nucleófilos
- 3.9 Um olhar mais pormenorizado sobre o mecanismo de interconversão de derivados de ácidos carboxílicos
- 3.10 Hidrólise de derivados de ácido carboxílico
 - A. Hidrólise de cloretos de ácido e anidridos
 - B. Hidrólise de ésteres e amidas
- 3.11 Conversão de amidas em ésteres
- 3.12 Conversão de ácidos carboxílicos em cloretos de ácido
- 3.13 Conversão de ácidos carboxílicos em ésteres
 - A. Esterificação de Fischer / hidrólise ácida de ésteres
 - B. Agentes de acoplamento para formação direta de ésteres a partir de ácidos carboxílicos
 - C. Transesterificação
 - D. Outros métodos para a síntese de ésteres a partir de ácidos carboxílicos
- 3.14 Conversão de ácidos carboxílicos em amidas
- 3.15 Hidrólise de nitrilos
- 3.16 Uso industrial das reações de substituição nucleófila em grupos carbonilo
- 3.17 Substituição nucleófila em grupo carbonilo *in vivo*
- 3.18 Conclusão

4 SUBSTITUIÇÃO NUCLEÓFILA EM GRUPOS CARBONILO COM PERDA DO OXIGÉNIO CARBONÍLICO

- 4.1 Introdução
- 4.2 Substituição do oxigênio carbonílico de aldeídos e cetonas por oxigênio: (a)cetais
 - A. (A)cetais: formação e hidrólise
 - B. Reatividade e utilidade de (a)cetais
- 4.3 Substituição do oxigênio carbonílico de aldeídos e cetonas por enxofre:
 - A. Tio(a)cetais: formação e hidrólise
 - B. Reatividade e utilidade de tio(a)cetais
- 4.4 Substituição do oxigênio carbonílico de aldeídos e cetonas por azoto: iminas, oximas, hidrazonas e enaminas
 - A. Iminas, oximas e hidrazonas
 - B. Enaminas: reação de aldeídos ou cetonas com aminas secundárias
- 4.5 Substituição do oxigênio carbonílico de aldeídos e cetonas por carbono: a reação de Wittig
- 4.6 Reações *in vivo* de substituição em grupo carbonilo com perda do oxigênio carbonílico
- 4.7 Resumo das reações de substituição em grupo carbonilo com perda do oxigênio carbonílico (aldeídos e cetonas)
- 4.8 Conclusão

5 INTRODUÇÃO À QUÍMICA DO CARBONO α EM GRUPOS CARBONILO: FORMAÇÃO DE ENÓIS E ENOLATOS

- 5.1 Introdução
- 5.2 Formação de enolatos em meio básico
- 5.3 Enolização em meio básico, neutro ou ácido
 - A. Enolização em meio neutro
 - B. Enolização catalisada por ácido
 - C. Enolização em meio básico
- 5.4 Evidências da enolização
- 5.5 Enolização e reatividade de compostos carbonílicos
- 5.6 Ataque direto ao carbonilo *vs* enolização
- 5.7 Comparação de facilidade de formação de enolatos
- 5.8 Formação de enolatos e suas reações: o equilíbrio-chave
- 5.9 Utilidade de enolatos
 - A. Enolatos de aldeídos e cetonas
 - B. Enolatos de derivados de ácido carboxílico
 - C. Enolatos estáveis
- 5.10 Comparação de facilidade de formação de enol
 - A. Enóis de halogenatos de ácido
 - B. Enóis estáveis
- 5.11 Teor enólico de alguns compostos carbonílicos
- 5.12 Regiosseletividade de formação de enóis e enolatos
- 5.13 Reatividade de enóis e enolatos
- 5.14 A química do carbono α *in vivo*
- 5.15 Conclusão

6 REAÇÃO DE ENÓIS E ENOLATOS COM ELETRÓFILOS NÃO CARBONÍLICOS

- 6.1 Introdução
- 6.2 Halogenação de aldeídos e cetonas no átomo de carbono α
 - A. Halogenação α em meio ácido
 - B. Halogenação α de em meio básico: a reação de halofórmio
- 6.3 Halogenação α de derivados de ácido carboxílico
- 6.4 Introdução à alquilação de enolatos
- 6.5 Alquilação α com recurso a uma base muito forte para formação de enolato
- 6.6 Alquilação α com recurso a equivalentes de enolato
 - A. Aza-enolatos na alquilação α
 - B. Enaminas na alquilação α
 - C. Silil enol éteres na alquilação α
- 6.7 Alquilação de compostos contendo protões excepcionalmente ácidos
- 6.8 Introdução à regiosseletividade de alquilação α de cetonas
- 6.9 Alquilação de cetonas não simétricas com acidez distinta para os protões α
- 6.10 Alquilação de cetonas não simétricas com acidez semelhante para os protões α
 - A. Formação de enolatos (ou equivalentes) no $C\alpha$ menos substituído

- B. Formação de enolatos (ou equivalentes) no C α mais substituído
- C. Aplicação e resumo dos métodos utilizáveis para alquilação de cetonas não simétricas com acidez semelhante para os prótons α
- 6.11 Alquilação α de nitrilos
- 6.12 Alquilação α em relação a grupos nitro
- 6.13 Conclusão

7 REAÇÕES DE ENOLATOS COM ALDEÍDOS E CETONAS

- 7.1 Introdução à reação aldólica
- 7.2 A condensação aldólica
- 7.3 Condensação aldólica catalisada por ácido
- 7.4 Reação aldólica em cetonas assimétricas
- 7.5 Condensações cruzadas
- 7.6 Reações aldólicas via formação completa do enolato ou usando um seu equivalente
 - A. Utilização de β -cetoésteres em reações aldólicas
 - B. Utilização de enolatos ou equivalentes em reações aldólicas
- 7.7 Formaldeído como eletrófilo numa reação aldólica
 - A. A reação de Mannich
- 7.8 Reações aldólicas intramoleculares
- 7.9 Outras reações do tipo aldólico
- 7.10 Uso da reação aldólica em química orgânica industrial
- 7.11 A reação aldólica *in vivo*
- 7.12 Conclusão

8 REAÇÕES DE ENOLATOS COM ÉSTERES

- 8.1 Introdução
- 8.2 A reação de Claisen
- 8.3 Acilações de enolatos com ésteres 1: autocondensações
- 8.4 Acilações de enolatos com ésteres 2: ciclizações
- 8.5 Acilações de enolatos com ésteres 3: condensações cruzadas
 - A. Reações de Claisen com «ésteres» reativos
 - B. A seletividade da reação de Claisen cruzada utilizando enolatos de cetonas não simétricas como nucleófilos
- 8.6 Acilação em carbono vs acilação em oxigênio
- 8.7 Reação de Claisen *in vivo*
- 8.8 Conclusão

9 ADIÇÃO CONJUGADA

- 9.1 Introdução à adição conjugada
- 9.2 Adição direta (1,2) e conjugada (1,4): regiosseletividade da adição a compostos carbonílicos α,β -insaturados
- 9.3 Efeitos importantes na regiosseletividade da adição a compostos carbonílicos α,β -insaturados
- 9.4 Nucleófilos habituais em reações de adição conjugada
- 9.5 Adição conjugada vs adição direta: pontos-chave
- 9.6 Aminas em adição de Michael
- 9.7 Álcoois em adição de Michael
- 9.8 Tióis em adição de Michael
- 9.9 Redução de compostos α,β -insaturados
- 9.10 Cianeto em adições de Michael
- 9.11 Compostos organometálicos em adição de Michael
- 9.12 Enolatos ou equivalentes em adições conjugadas
 - A. Enolatos de lítio em adição conjugada
 - B. Adição de Michael com enolatos simples
 - C. Enolatos estáveis em adição de Michael
 - D. Como garantir a adição conjugada de enolatos
 - E. Reações de Michael intramoleculares
 - F. Equivalentes de enolato em adição de Michael
- 9.13 Adição conjugada de outros carbaniões

- A. Adição conjugada de aniões α em relação a grupos nitro
- 9.14 Aceitadores de Michael não carbonílicos
- 9.15 Adição conjugada do anião da água oxigenada: epoxidação de alcenos
- 9.16 Conclusão

10 AROMÁTICOS

- 10.1 Introdução
- 10.2 Estrutura e características dos compostos aromáticos
- 10.3 Nomenclatura básica
- 10.4 Substituição eletrófila aromática (SEAr)
 - A. Nitração
 - B. Sulfonação
 - C. Clorossulfonação
 - D. Halogenação
 - E. Alquilação de Friedel-Crafts
 - F. Acilação de Friedel-Crafts
 - G. Reatividade e regiosseletividade na SEAr
 - H. Eletrófilos para introdução de substituintes de um átomo de carbono
 - I. Acoplamento diazótico (SEAr)
 - J. Ar em outros aromáticos
- 10.5 Substituição nucleófila aromática (SNAr)
 - A. SN em sais de diazônio aromáticos
 - B. SNAr por adição-eliminação
 - C. SNAr em aromáticos por eliminação-adição (via benzino)
- 10.6 Reações da cadeia lateral
 - A. Oxidação
 - B. Halogenação radicalar
 - C. Substituição nucleófila em posição benzílica
 - D. Redução em posição benzílica
- 10.7 Compostos heteroaromáticos
 - A. Piridina
 - B. Pirrole, furano e tiofeno
 - C. Indole, quinolina e isoquinolina
- 10.8 Os aromáticos em química orgânica industrial
- 10.9 Conclusão

11 OXIDAÇÃO E REDUÇÃO

- 11.1 Introdução
- 11.2 Estado de oxidação em moléculas orgânicas
- 11.3 Reações de oxidação-redução em Química Orgânica
- 11.4 Nível de oxidação de compostos orgânicos
- 11.5 Exemplos de reações de oxidação-redução
- 11.6 Hidrogenação catalítica (redução)
 - A. Hidrogenação catalítica de alcenos
 - B. Hidrogenação catalítica de alcinos
 - C. Redução em posição benzílica
 - D. Hidrogenação de grupos nitro
 - E. Hidrogenação de ligações múltiplas CN
- 11.7 Redução com metais
 - A. Redução metálica de grupos nitro
 - B. Redução de ligações triplas carbono-carbono com metais
- 11.8 Introdução à redução de grupos carbonilo/oxidação de álcoois
- 11.9 Redução de grupos carbonilo
 - A. Redução de grupos carbonilo com hidretos metálicos nucleófilos
 - B. Redução de grupos carbonilo com reagentes eletrófilos
 - C. Seletividade de redução
- 11.10 Oxidação de álcoois e aldeídos
 - A. Oxidação de álcoois com reagentes de crómio
 - B. Oxidação de álcoois primários a aldeídos
 - C. Oxidação de álcoois primários ou aldeídos a ácidos carboxílicos

- 11.11 Síntese de aldeídos por redução ou oxidação
 - A. Síntese de aldeídos a partir de ésteres
 - B. Síntese de aldeídos a partir de amidas
- 11.12 Redução de insaturações CN
 - A. Redução de ligações duplas CN
 - B. Redução de ligações triplas CN
- 11.13 Utilidade industrial das reações de oxidação e de redução
- 11.14 Conclusão

12 REARRANJOS

- 12.1 Introdução
- 12.2 Migrações para átomos de carbono eletrodeficientes
 - A. Rearranjo de carbocatiões
 - B. Observação de carbocatiões e dos seus rearranjos
 - C. A força motriz para o rearranjo de carbocatiões
 - D. O rearranjo pinacólico
 - E. O rearranjo semipinacólico
 - F. Outros rearranjos «pinacólicos»
- 12.3 Rearranjos aniônicos para átomos de carbono
 - A. Rearranjo de Favorskii
- 12.4 Migração para oxigénio
 - A. Reação de Baeyer-Villiger
- 12.5 Migração para azoto
 - A. Rearranjo de Beckmann
 - B. Rearranjo de Curtius
 - C. Rearranjo de Hofmann
 - D. Rearranjo de Lossen
 - E. Rearranjo de Schmidt
- 12.6 Conclusão

13 GRUPOS PROTETORES

- 13.1 Introdução: necessidade, utilidade e características dos grupos protetores
- 13.2 Grupos mais comuns a proteger
- 13.3 Proteção de aldeídos e cetonas
 - A. Acetais ou cetais
 - B. Tioacetais ou tiocetais
- 13.4 Proteção de álcoois
 - A. Acetais ou cetais
 - B. Éteres de silício
 - C. Éteres
 - D. Ésteres
- 13.5 Proteção de aminas
 - A. Benzilaminas
 - B. Amidas
 - C. Carbamatos
- 13.6 Proteção de ácidos carboxílicos
 - A. Ésteres alquílicos
 - B. Ésteres *t*-butílicos
- 13.7 Conclusão e resumo da utilização de grupos protetores

14 POLIMERIZAÇÃO

- 14.1 Introdução
- 14.2 Polimerização radicalar
- 14.3 Polimerização por adição de nucleófilos a insaturações CC
- 14.4 Polimerização por SN2
 - A. Poliéteres
- 14.5 Polimerização catiónica
- 14.6 Polimerização por substituição eletrófila aromática
- 14.7 Polimerização por substituição em grupos carbonilo
 - A. Poliamidas

- B. Poliésteres
- C. Policarbonatos
- 14.8 Polimerização por adição a grupos carbonilo
- A. Poliuretanos
- 14.9 Polimerização catalisada por metais de transição
- 14.10 Biopolímeros
- 14.11 Utilização sintética de polímeros
- 14.12 Conclusão

15 INTRODUÇÃO À RETROSSÍNTESE: O PODER DA SÍNTESE ORGÂNICA

- 15.1 Introdução
- 15.2 Análise retrossintética
- 15.3 A retrossíntese e a escolha do processo sintético
- 15.4 «Interconversões» de grupos funcionais
- 15.5 Retrossínteses básicas por classe de grupo estrutural
 - A. Retrossíntese de derivados de ácido carboxílico
 - B. Retrossíntese por corte de ligação C-heteroátomo
 - C. Retrossíntese de aminas
 - D. Retrossíntese de alcenos
 - E. Retrossíntese de aromáticos
 - F. Retrossíntese de álcoois
 - G. Retrossíntese de compostos α funcionalizados em relação a um grupo carbonilo
 - H. Retrossíntese de compostos 1,3-difuncionalizados
 - I. Retrossíntese de compostos 1,5-difuncionalizados
 - J. Retrossíntese de compostos 1,4-difuncionalizados
 - L. Retrossíntese de compostos 1,6-difuncionalizados
 - M. Adição de grupos funcionais
- 15.6 Conclusão

16 A QUÍMICA ORGÂNICA E A VIDA: ALGUMAS CLASSES DE COMPOSTOS ESSENCIAIS

- 16.1 Introdução
- 16.2 Açúcares e hidratos de carbono
 - A. Estrutura
 - B. Hemiacetais: estruturas cíclicas
 - C. Reações do monossacáridos
 - D. Formação de glicósidos
 - E. Oligossacáridos e polissacáridos
 - F. Os açúcares e os ácidos nucleicos
- 16.3 Ácidos nucleicos
- 16.4 Péptidos e proteínas
 - A. Constituição e estrutura
 - B. Os aminoácidos naturais
 - C. Análise de péptidos e proteínas
 - D. Síntese de péptidos
 - E. Agentes de acoplamento para formação da ligação peptídica
 - F. Racemização na síntese de péptidos
 - G. Síntese de péptidos em fase sólida
 - H. Síntese industrial de aminoácidos
 - I. Péptidos e análogos com utilidade
- 16.5 Lípidos e ácidos gordos
- 16.6 Conclusão

17 QUÍMICA DE GRUPOS FUNCIONAIS E BIBLIOGRAFIA

- 17.1 Considerações finais
- 17.2 Química de grupos funcionais
- 17.3 Síntese de grupos funcionais
 - A. Alcanos

B. Alcenos
C. Halogenetos de alquilo
D. Álcoois
E. Éteres e epóxidos (éteres cíclicos)
F. Aminas
G. Aldeídos
H. Cetonas
I. Ácidos carboxílicos
J. Ésteres
L. Amidas
M. Halogenetos de ácidos
17.4 Reatividade de grupos funcionais
A. Alcanos
B. Alcenos
C. Alcinos
D. Álcoois
E. Halogenetos de alquilo
F. Epóxidos
G. Aldeídos e cetonas
H. Principais reações de interconversão de derivados de ácidos carboxílico
I. Halogenetos de ácido
J. Anidridos
L. Ésteres
M. Amidas
N. Ácidos carboxílicos
O. Nitrilos
P. Iminas
Q. Nitro
R. Compostos aromáticos
17.5 Bibliografia

ÍNDICE REMISSIVO