



# QFL1322 - Reatividade dos Compostos Orgânicos

## Aula 1. Reações Orgânicas

Cassius V. Stevani



# Literatura

**Leitura recomendada.** Clayden, Greeves, Warren, Wothers, 2ª edição, cap. 4 e 5

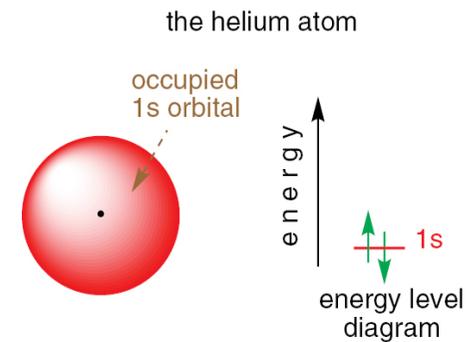
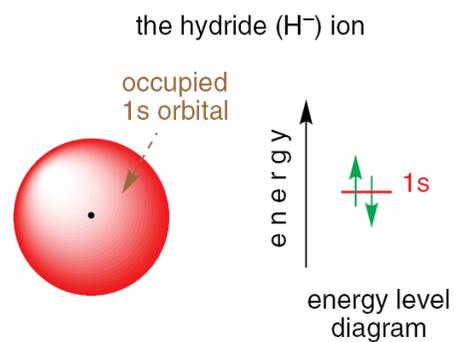
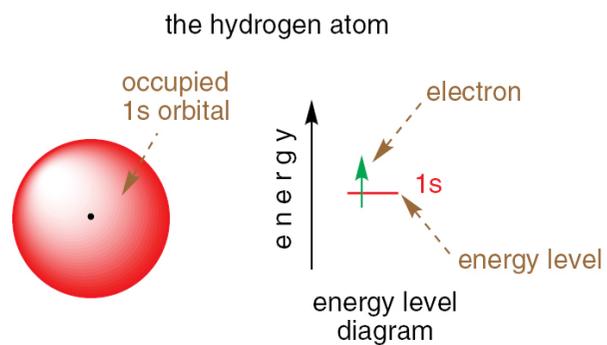
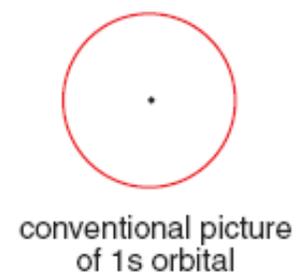
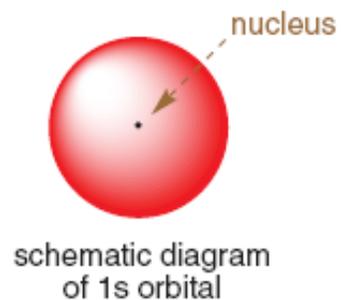
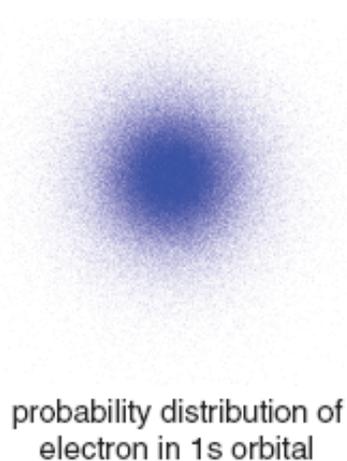


## Conceitos prévios e informações importantes

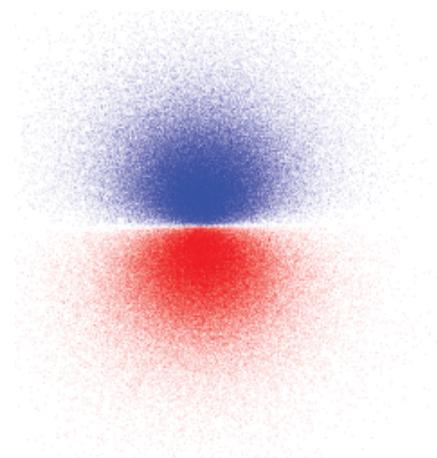
- Orbitais moleculares, hibridização, ressonância, aromaticidade, técnicas espectroscópicas de elucidação estrutural, acidez e basicidade, conformação, estereoquímica e propriedades físico-químicas.
- A maioria das reações discutidas neste curso envolvem **reações polares**, aquelas que ocorrem em uma ou mais etapas (com formação de intermediários), com a quebra (heterolítica) e formação de ligações covalentes.
- Serão também discutidos alguns exemplos de: **a) reação radicalar**, que ocorre com quebra homolítica de ligações covalentes, **b) reação pericíclica**, que ocorre de forma concertada, com estado de transição cíclico e que tem regras claras previstas pela conservação da simetria de orbitais moleculares, **c) reação de transferência de elétrons** e **d) fotoquímica**.

## Orbitais atômicos

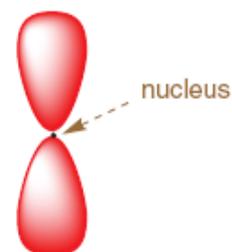
- Orbitais atômicos combinam-se para formar orbitais moleculares.



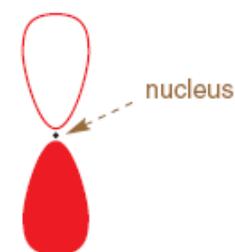
## Orbitais atômicos



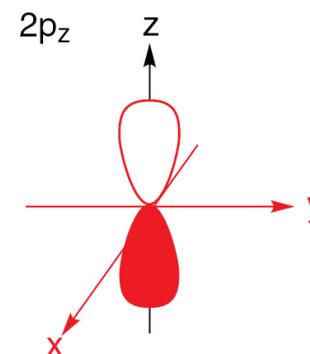
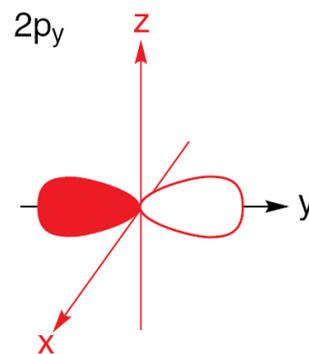
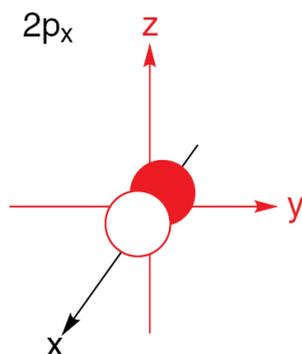
probability distribution of electron in 2p orbital



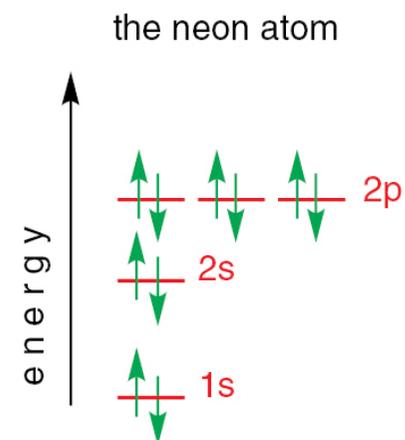
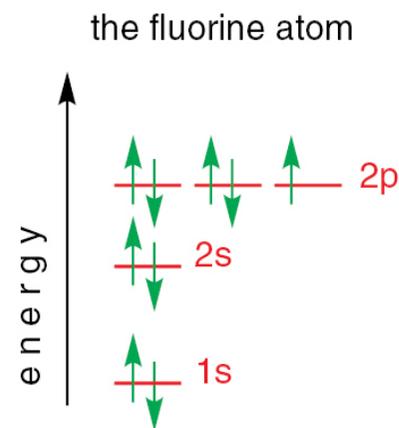
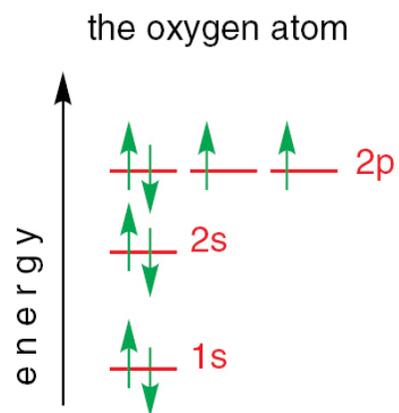
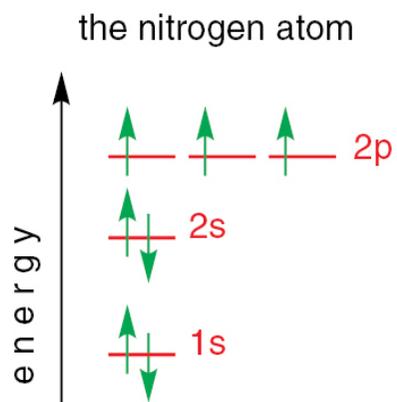
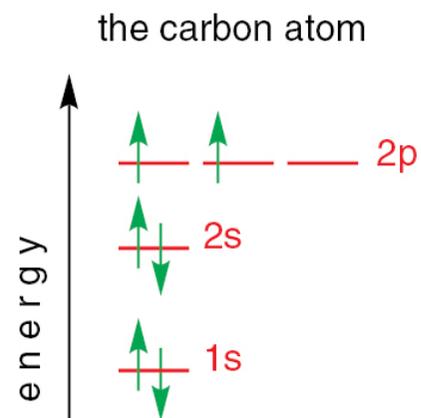
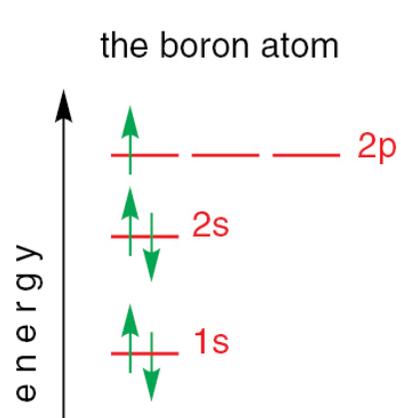
schematic diagram of 2p orbital



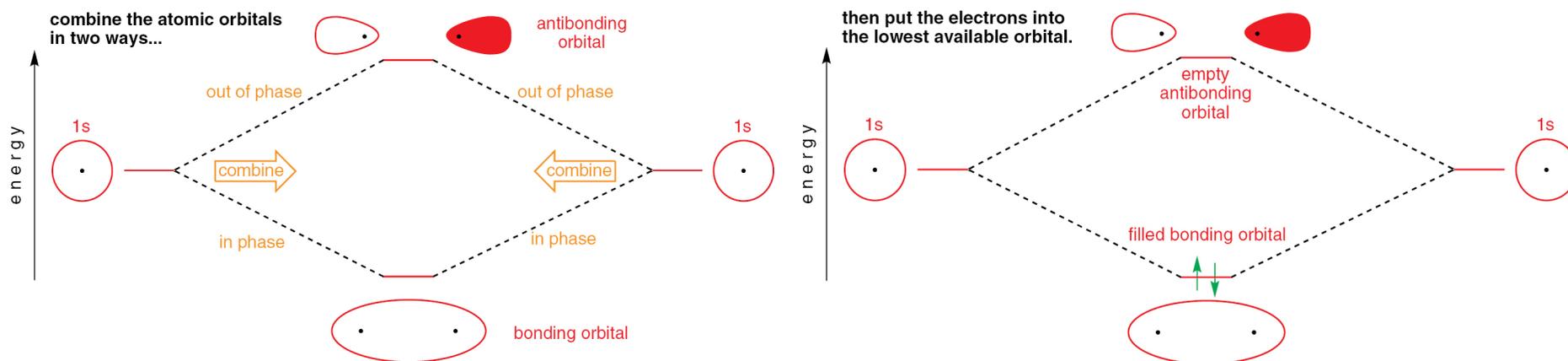
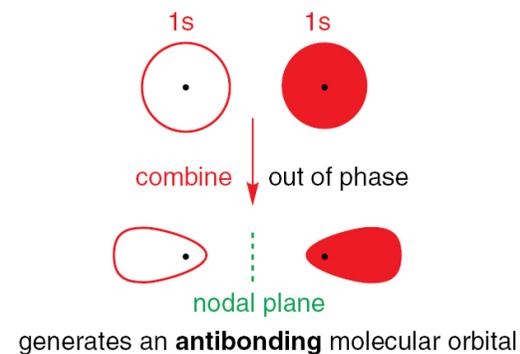
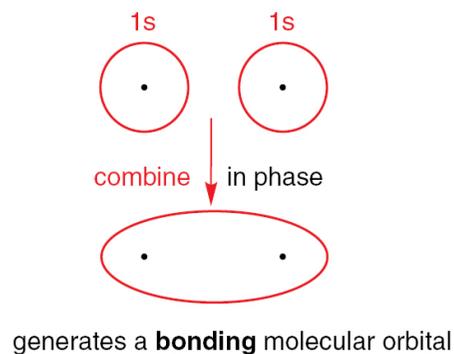
conventional picture of 2p orbital



## Orbitais atômicos

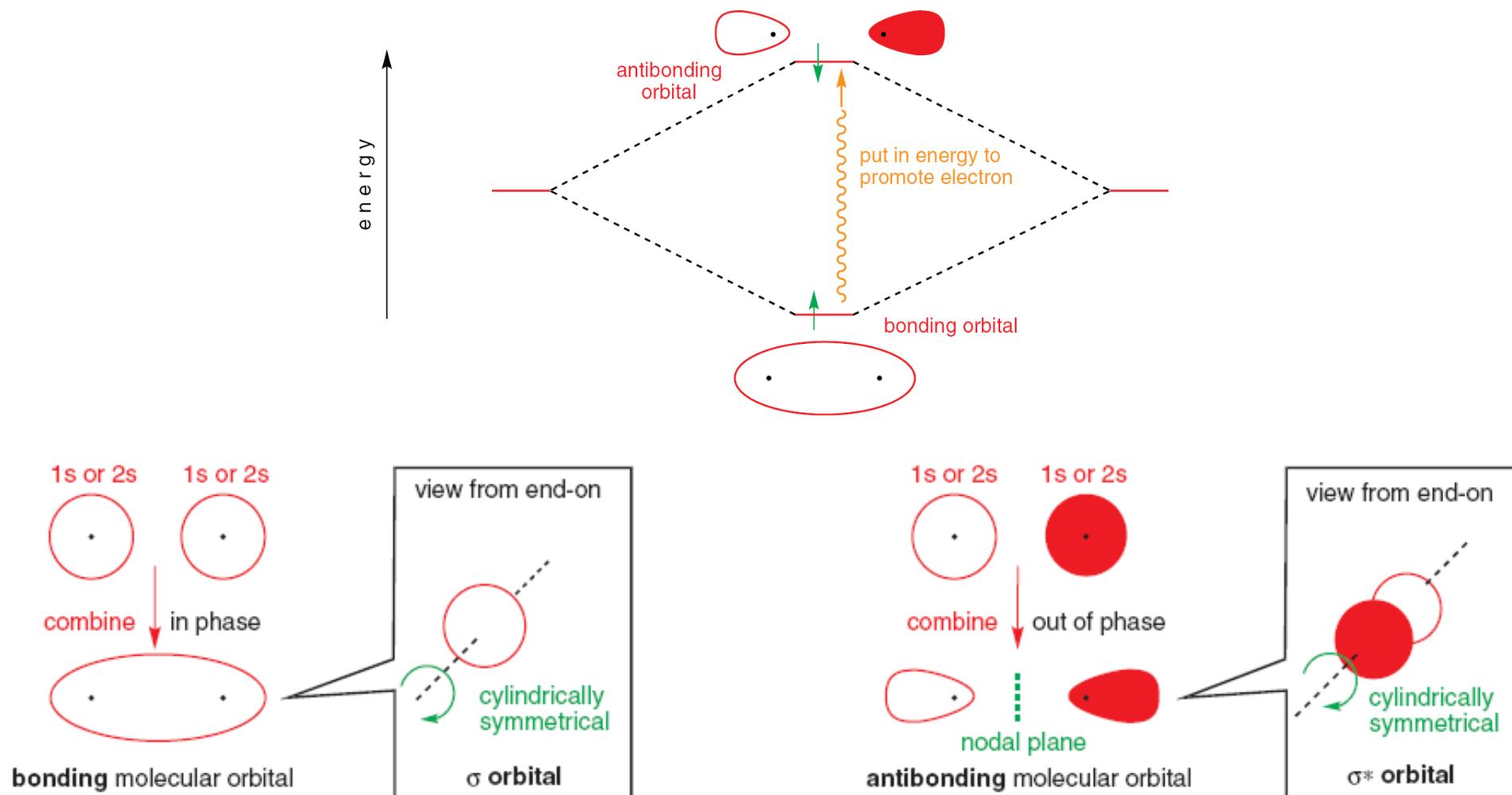


## Orbitais moleculares

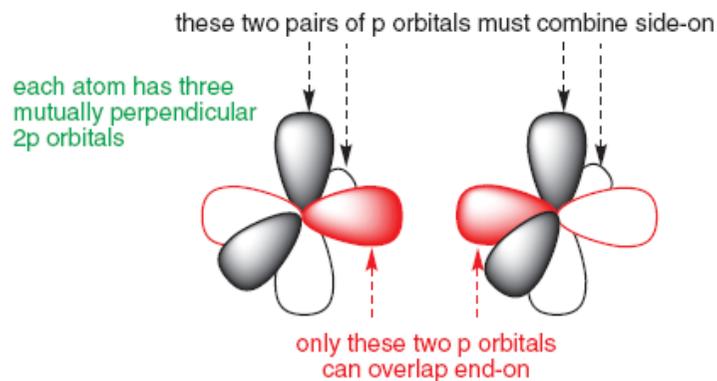


$$\text{ordem de ligação} = \frac{\text{número de elétrons ligantes} - \text{não ligantes}}{2}$$

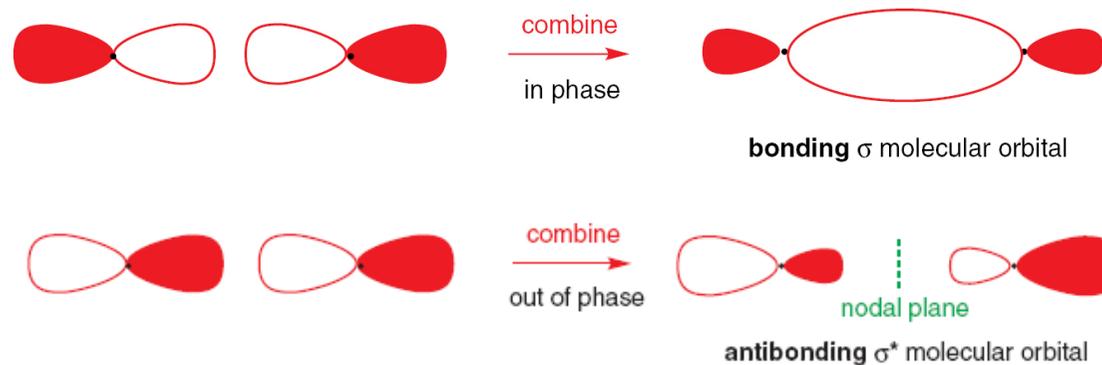
## Orbitais moleculares



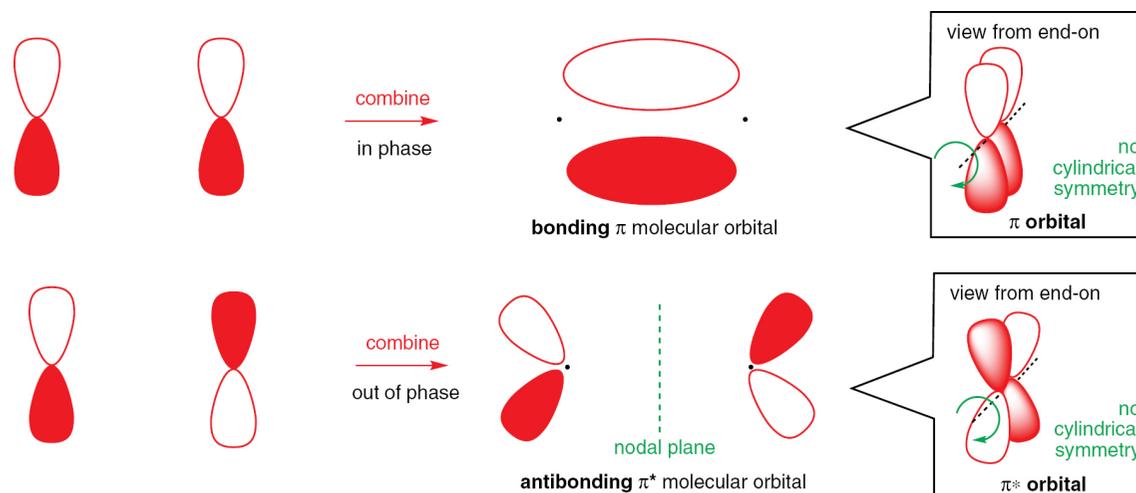
## Orbitais moleculares



### ligação $\sigma$



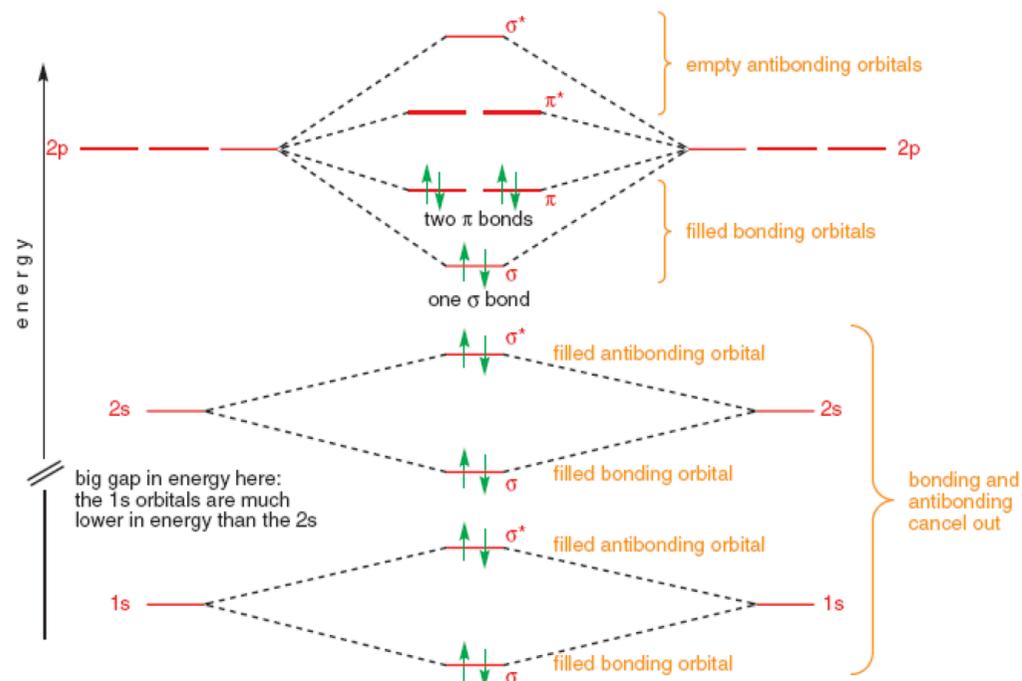
### ligação $\pi$





## Orbitais moleculares

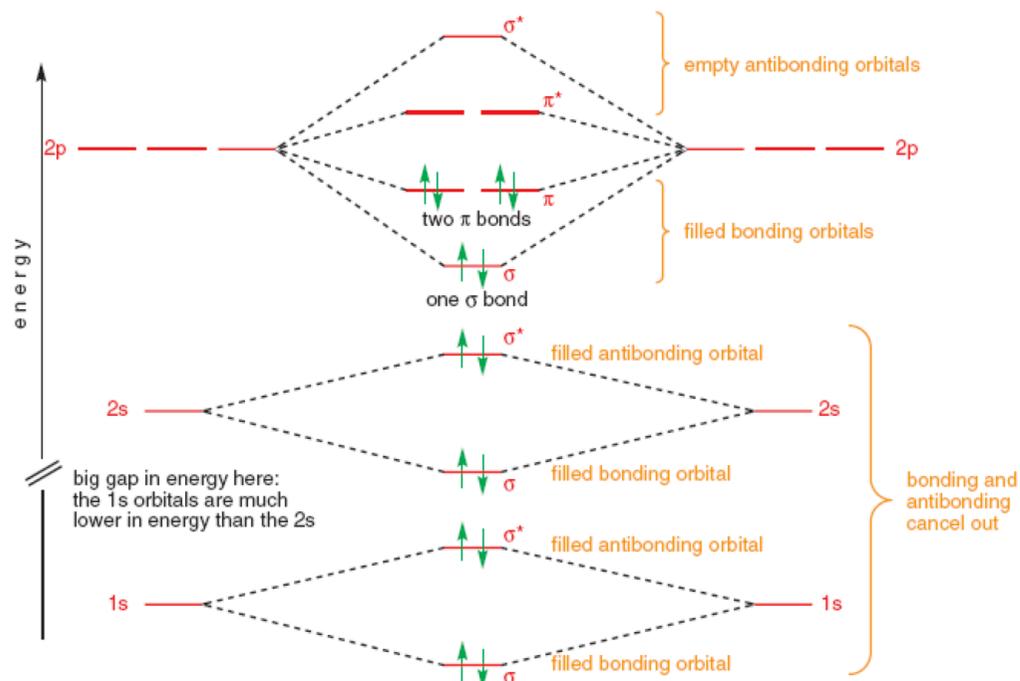
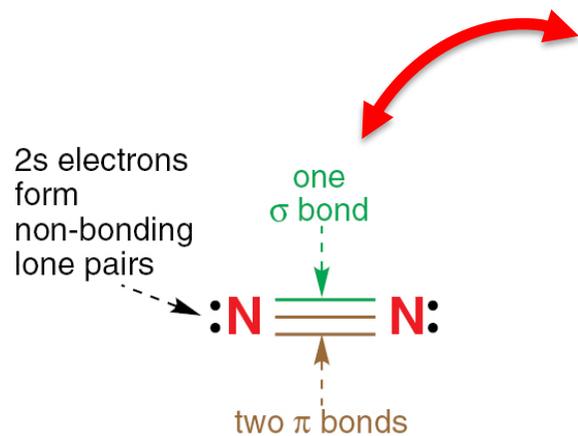
- Diagrama de OM do  $N_2$ .



## Orbitais moleculares

- Diagrama de OM do  $N_2$ .

*Como isso se traduz nisso?*

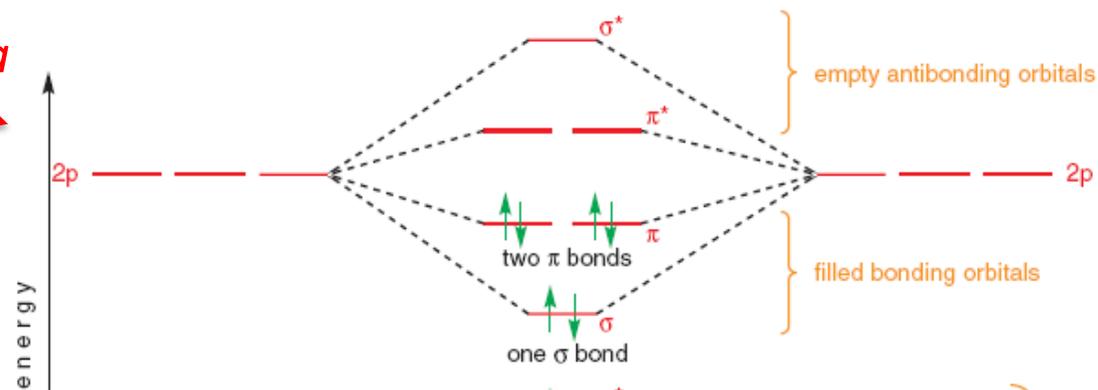
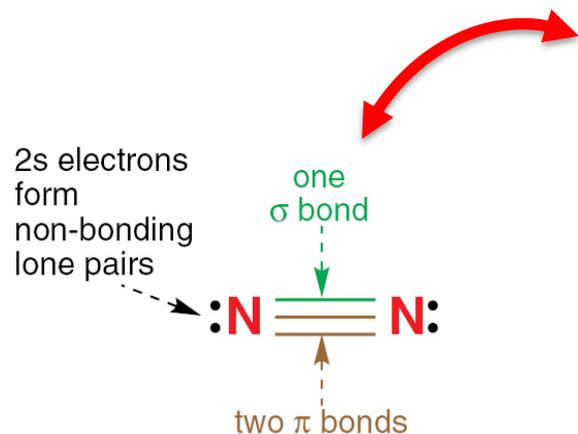




## Orbitais moleculares

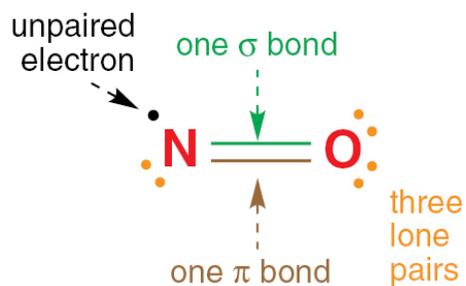
- Elétrons de valência que são mostrados em uma fórmula estrutural.

*Só os elétrons de valência*

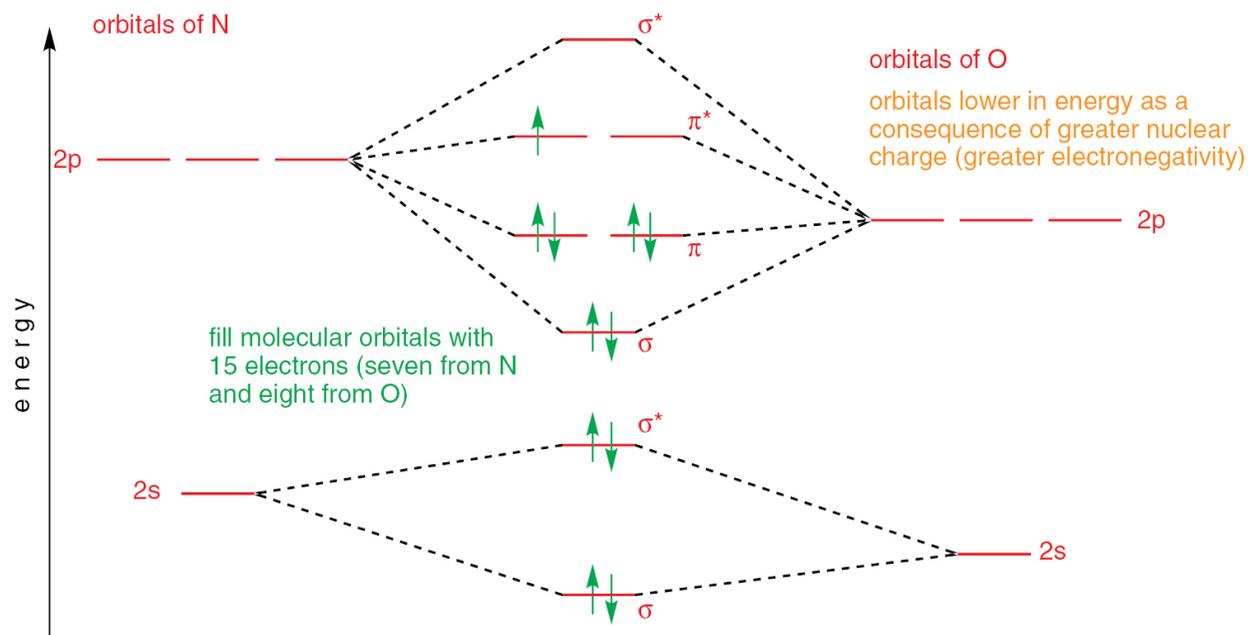


## Orbitais moleculares

- O NO é um radical.



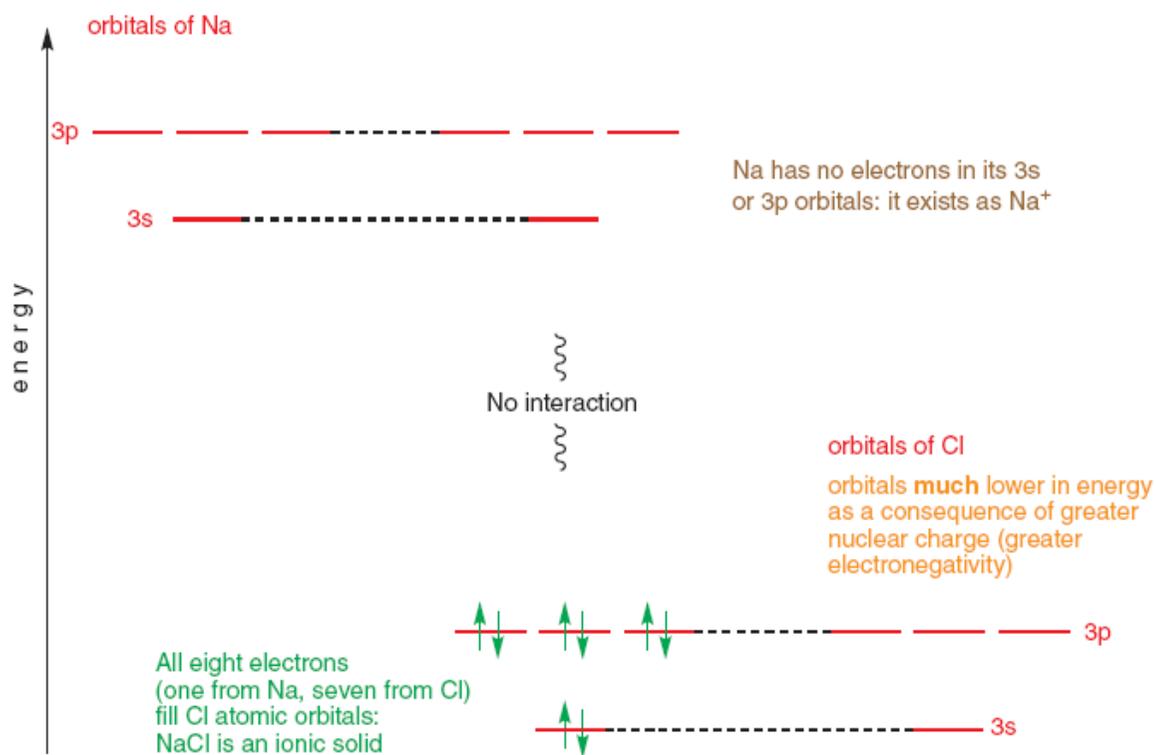
Molecular orbital diagram for nitric oxide (NO) (1s orbitals not shown)





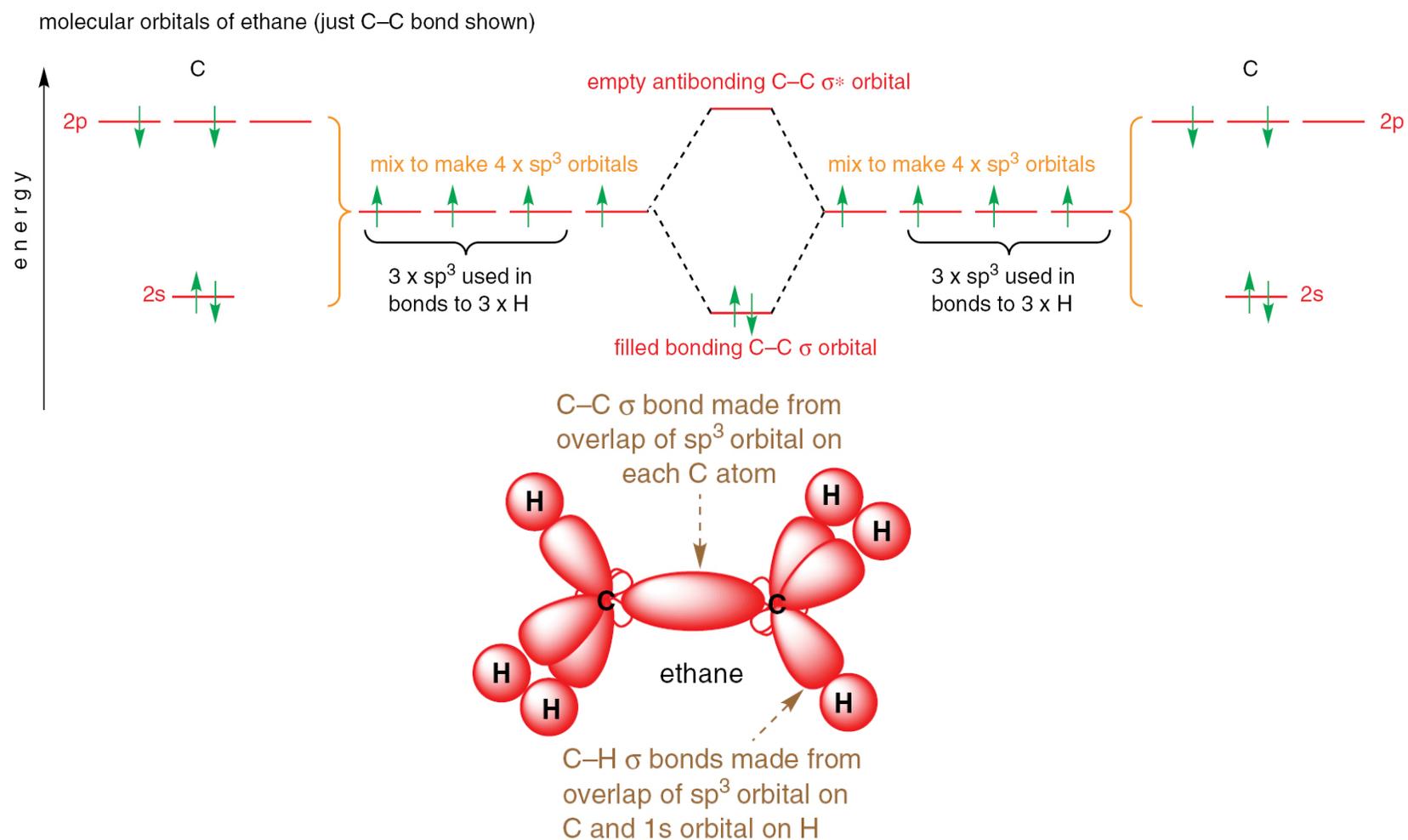
## Orbitais moleculares

- O NaCl não forma ligações covalentes. Não há interação entre os orbitais.



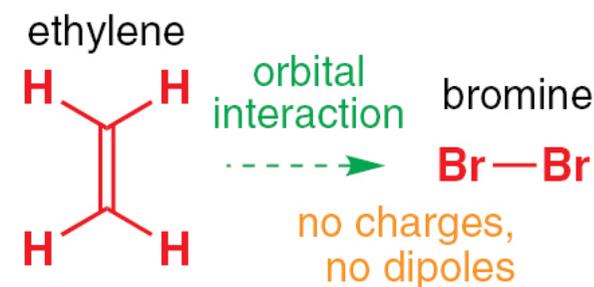
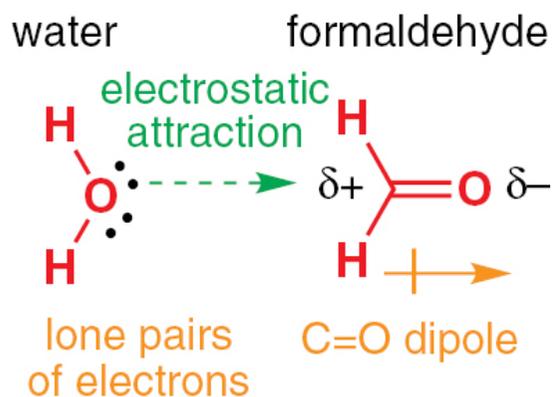
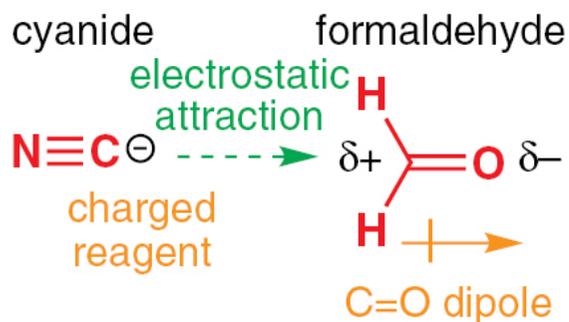
## Hibridização

- A geometria indica a hibridização:  $sp^3$  é tetraedral,  $sp^2$  é trigonal plano e  $sp$  é linear.
- Hibridização usa somente os elétrons de valência. Não mostra a combinação de orbitais moleculares. É um outro modelo.



## Reações orgânicas

- Em geral, as moléculas se repelem e tem de vencer uma barreira potencial ( $E_a$ ) para reagirem.
- A maioria das reações orgânicas envolve interações entre orbitais cheios (HOMO) e vazios (LUMO).
- Muitas, mas não todas reações, envolvem interações eletrostáticas, que ajudam a vencer a repulsão eletrônica.
- Algumas reações iônicas envolvem somente atração eletrostáticas.

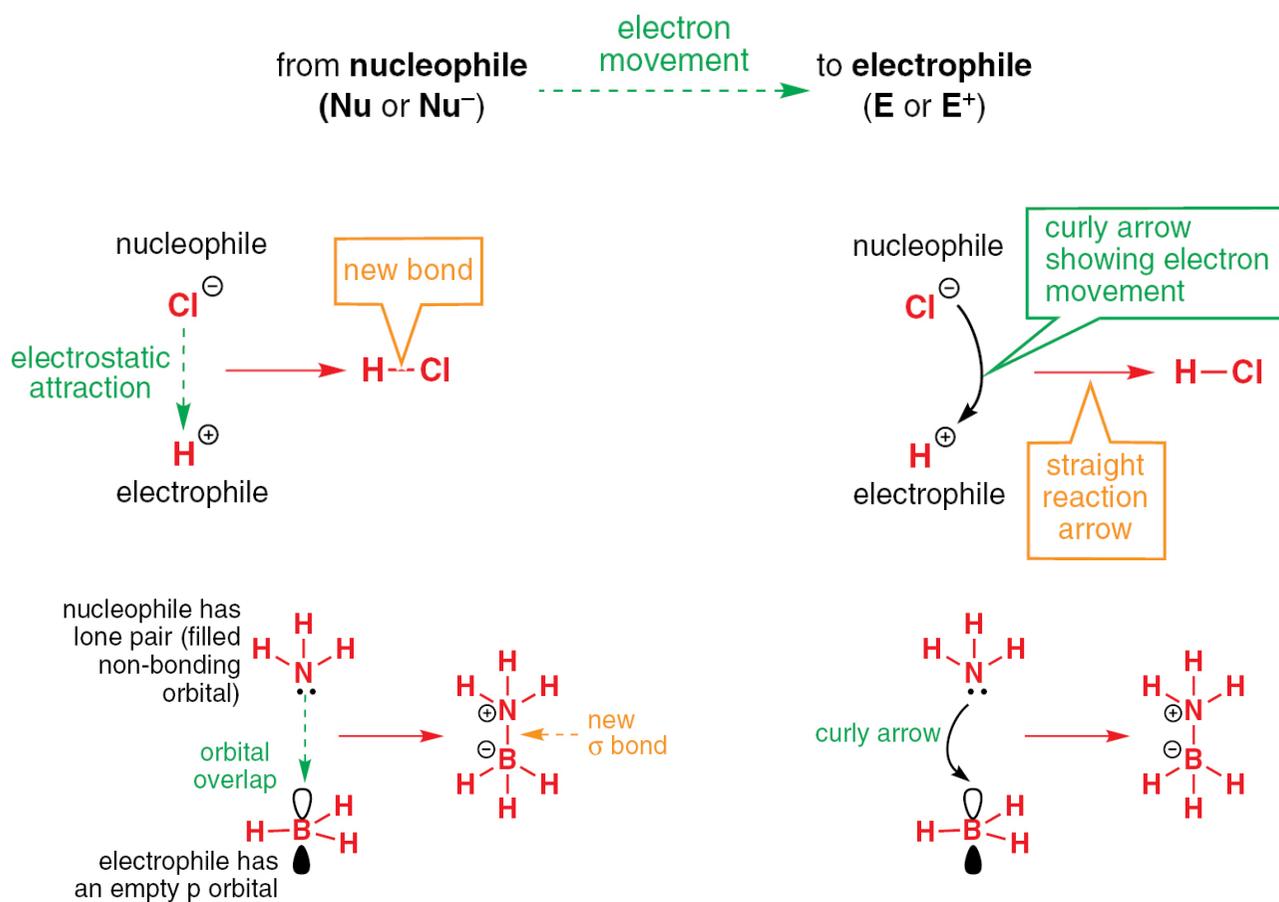




# Reações Orgânicas

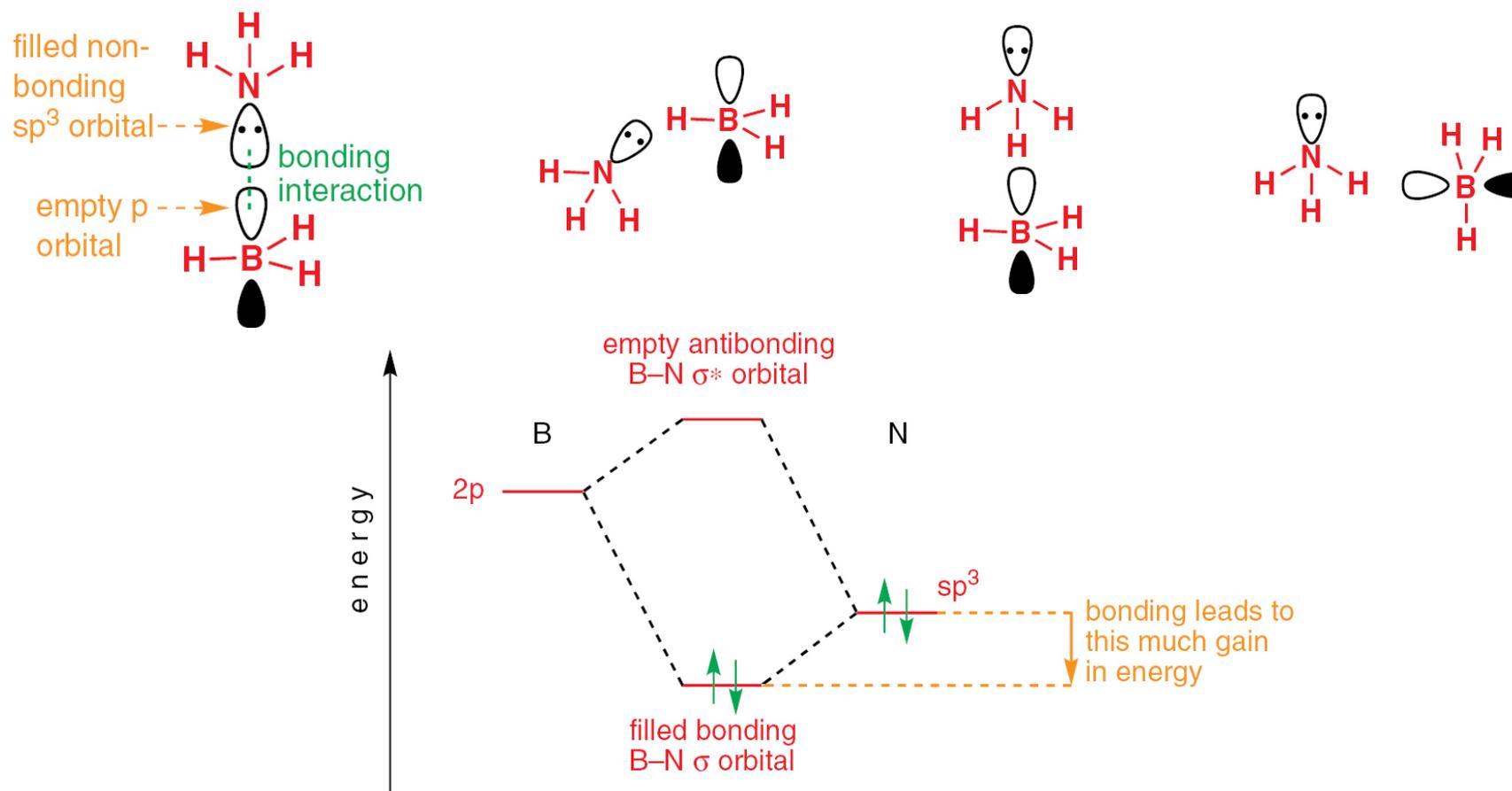
## Fluxo de elétrons

- Uma nova ligação química se forma quando os elétrons movem-se do nucleófilo (Nu ou Nu<sup>-</sup>) para o eletrófilo (E ou E<sup>+</sup>).



## Sobreposição de orbitais

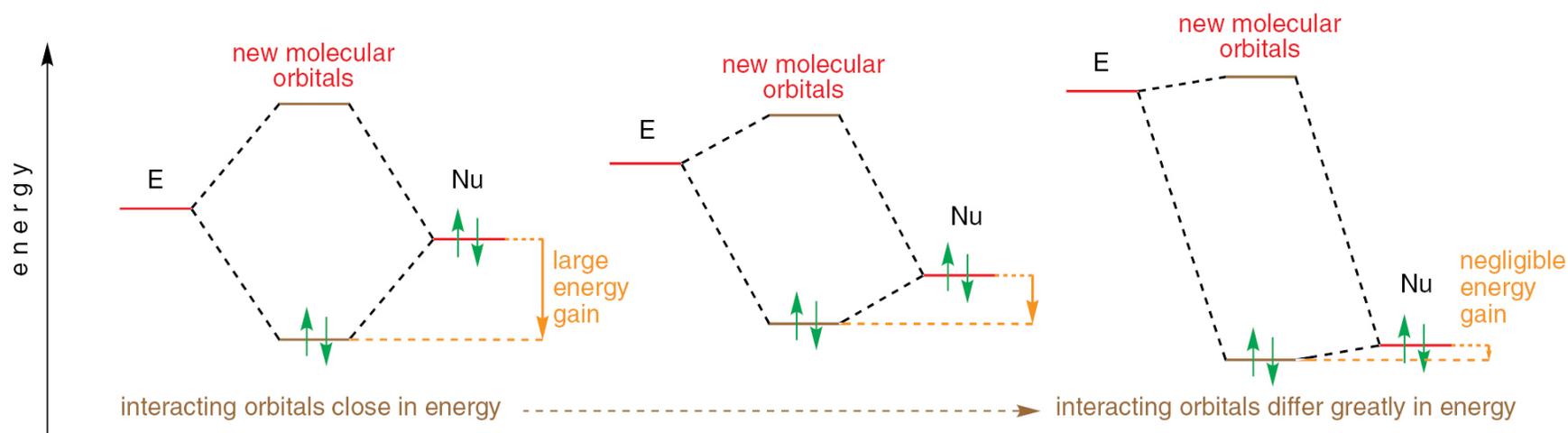
- Para uma reação acontecer, os reagentes tem de vencer a repulsão eletrônica, através da atração das cargas e/ou sobreposição dos orbitais.
- Quando a diferença de energia é apropriada, ocorre formação de ligação covalente entre o orbital cheio do nucleófilo (HOMO) e o orbital vazio do eletrófilo (LUMO).





## Sobreposição de orbitais

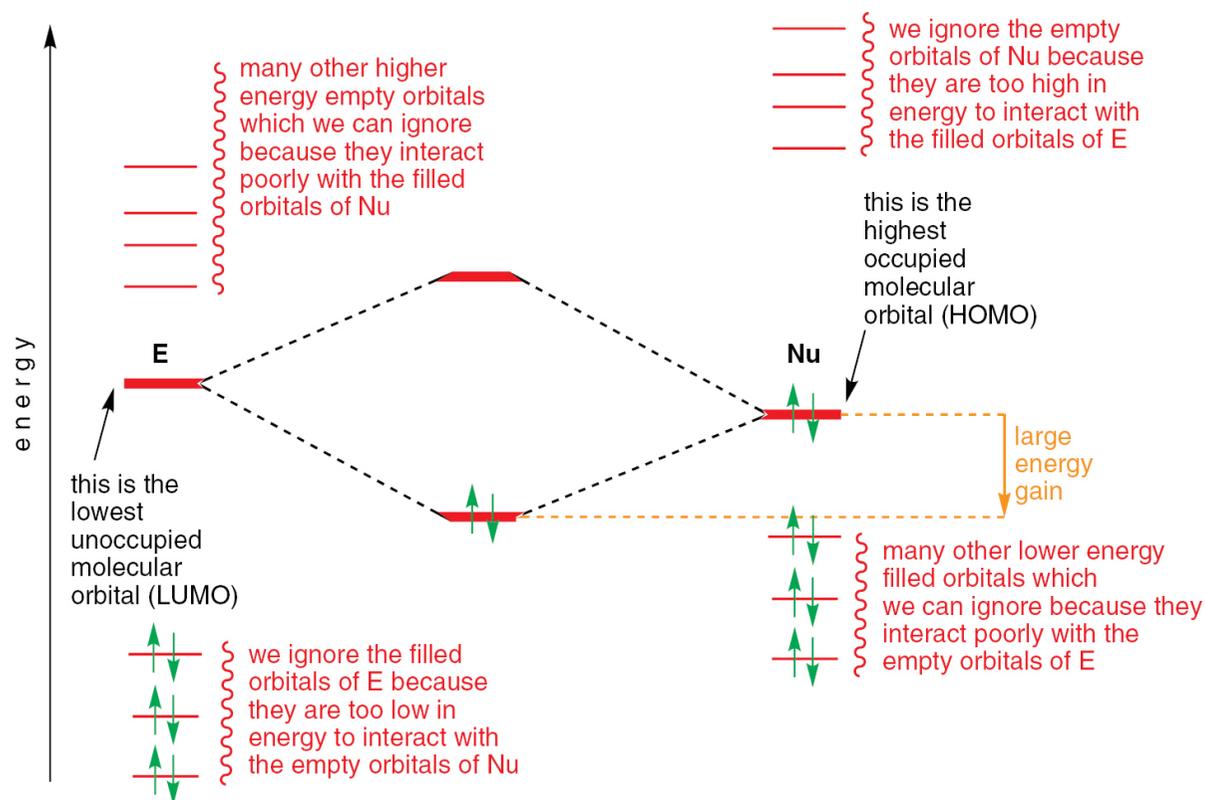
- A aproximação entre o Nu e o E pode levar à sobreposição de orbitais HOMO e LUMO e formar uma ligação covalente.
- Quanto mais próxima a energia entre o HOMO do Nu e LUMO do E, maior a probabilidade da reação acontecer.





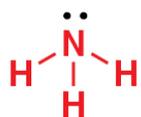
## Nucleófilos e eletrófilos

- Os melhores Nu tem HOMO com alta energia.
- Os melhores E tem LUMO com baixa energia.



## Nucleófilos

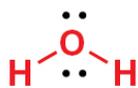
nucleophiles with a  
**lone pair**



ammonia



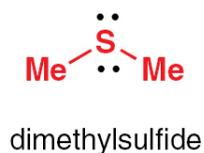
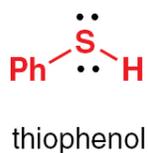
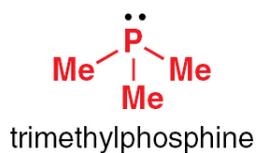
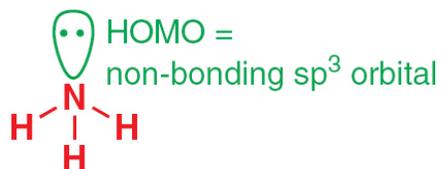
an amine



water



an alcohol



nucleophiles with a  
**negative charge**

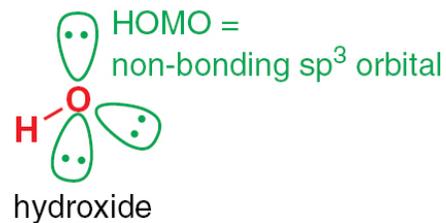


hydroxide

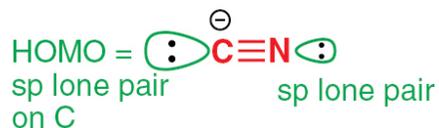


bromide

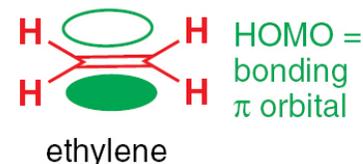
usually drawn simply as:



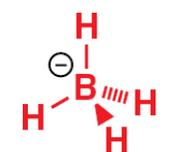
usually drawn  
simply as:



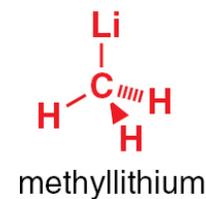
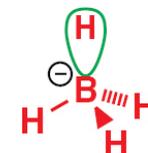
a nucleophile with a  
**C=C double bond**



nucleophiles with a  $\sigma$  **bond**  
between electropositive atoms



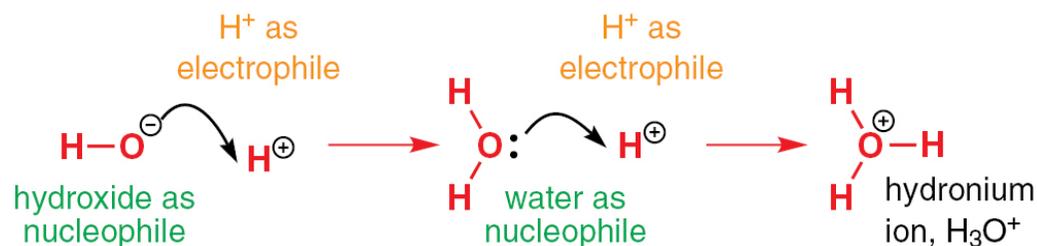
HOMO =  
B-H  $\sigma$  orbital



HOMO =  
C-Li  $\sigma$  orbital

## Eletrófilos e interação com nucleófilo

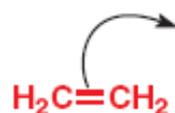
electrophiles with an empty atomic orbital



a lone pair



a negative charge



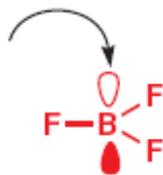
a double bond



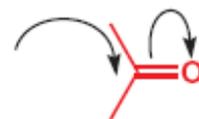
a  $\sigma$  bond to an electropositive atom



a positive charge representing an empty orbital



a neutral molecule with an empty p orbital

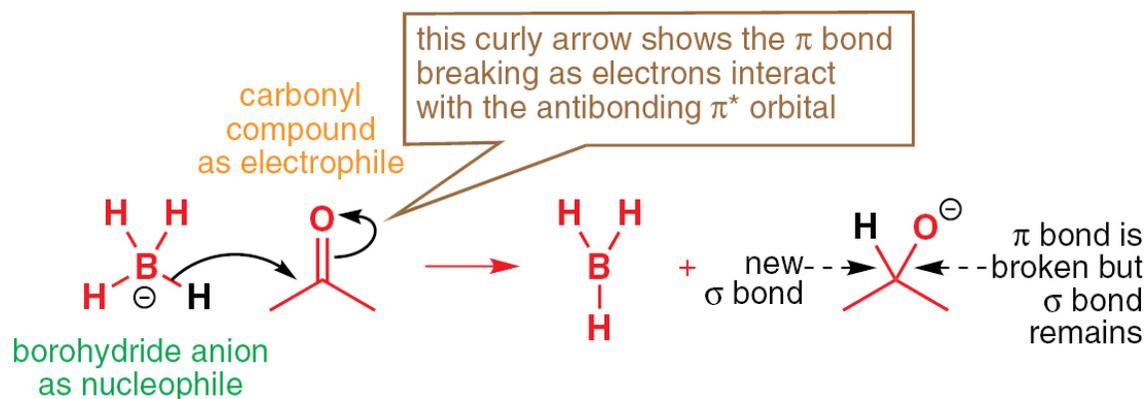
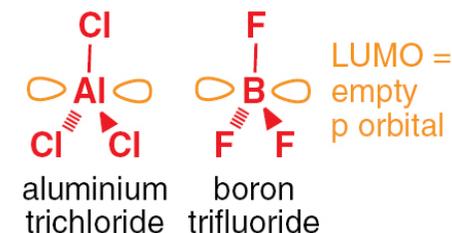
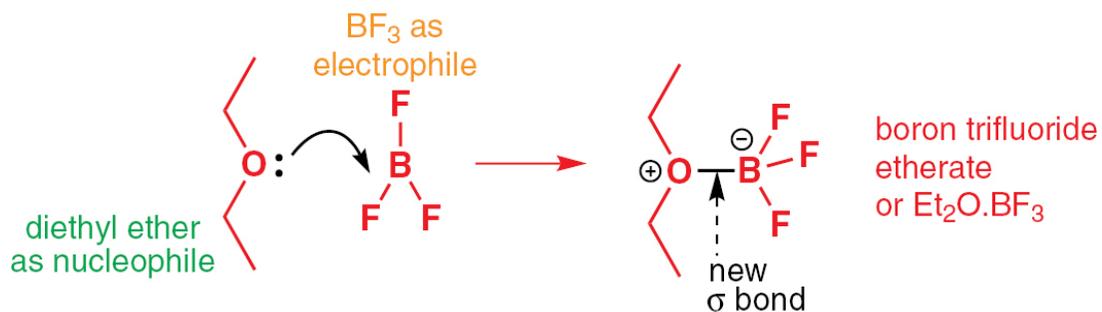


a double bond to an electronegative element

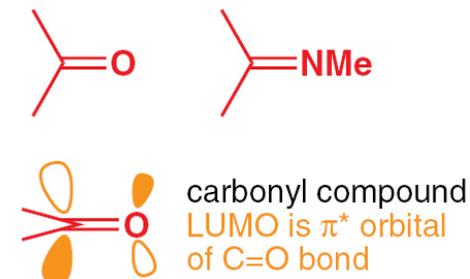


a single bond to an electronegative element

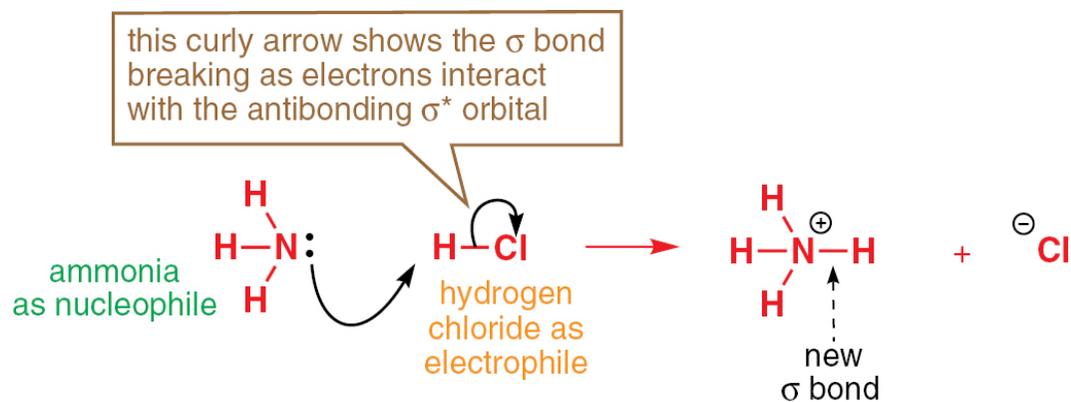
## Eletrófilos e interação com nucleófilo



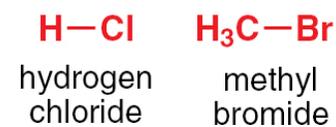
electrophiles with a **double-bonded electronegative atom**



## Eletrófilos e interação com nucleófilo

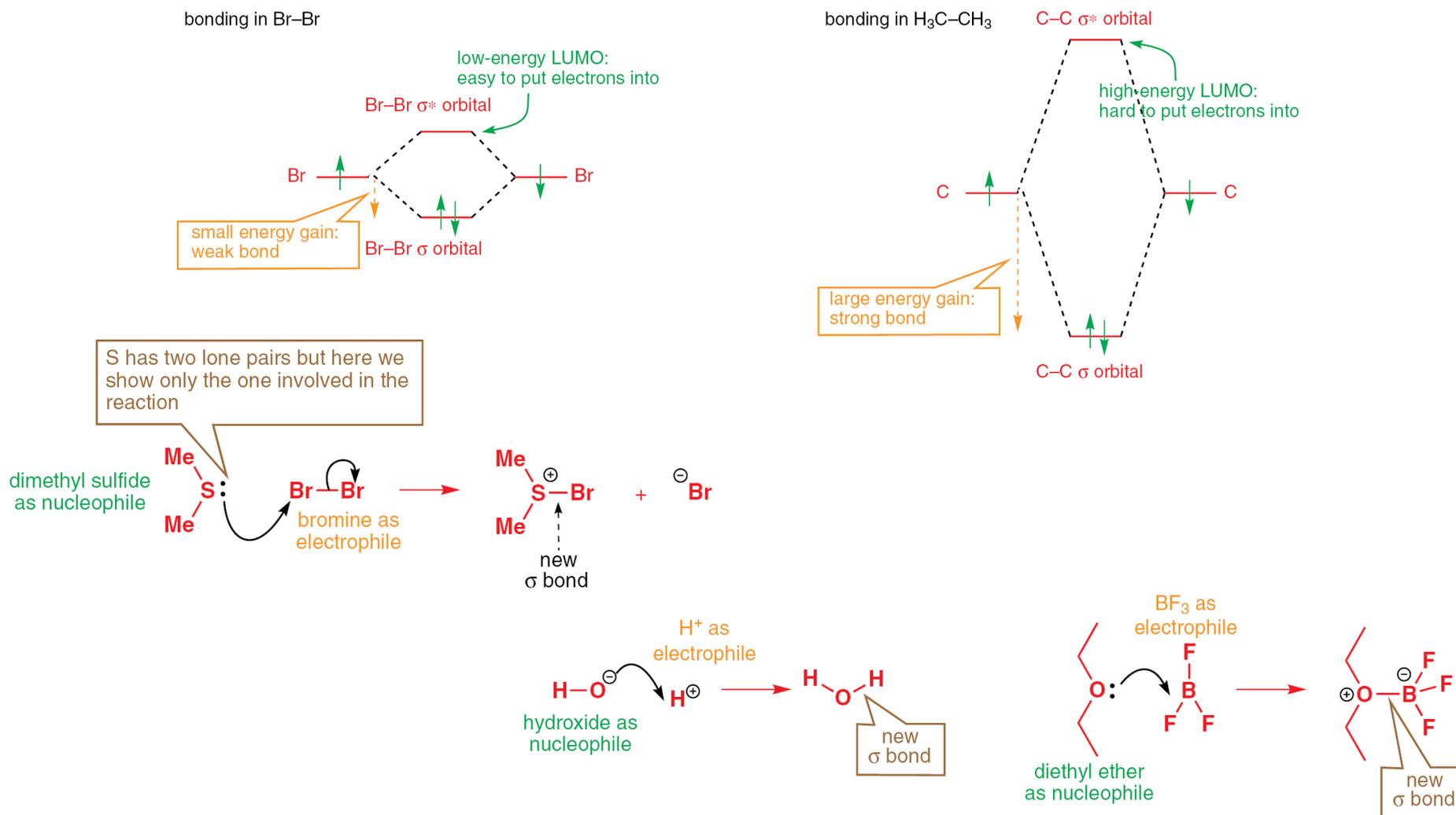


electrophiles with a **single bond to an electronegative atom**



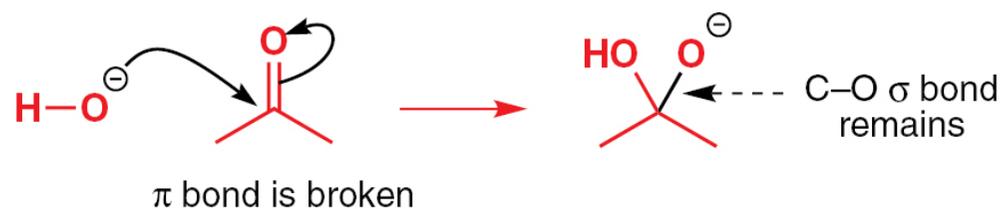
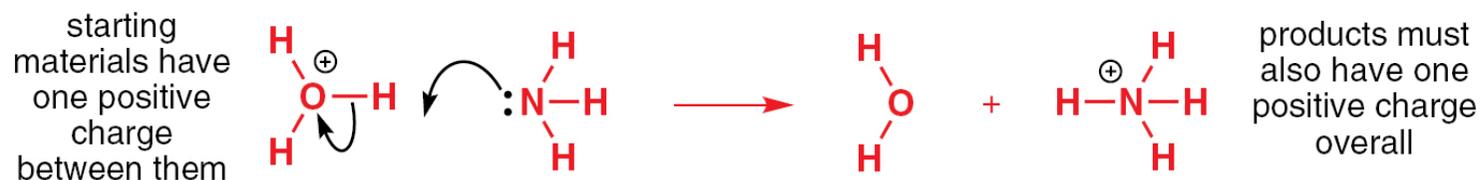
## Eletrófilos e interação com nucleófilo

- Alguns eletrófilos não tem momento de dipolo.



## Eletrófilos e interação com nucleófilo

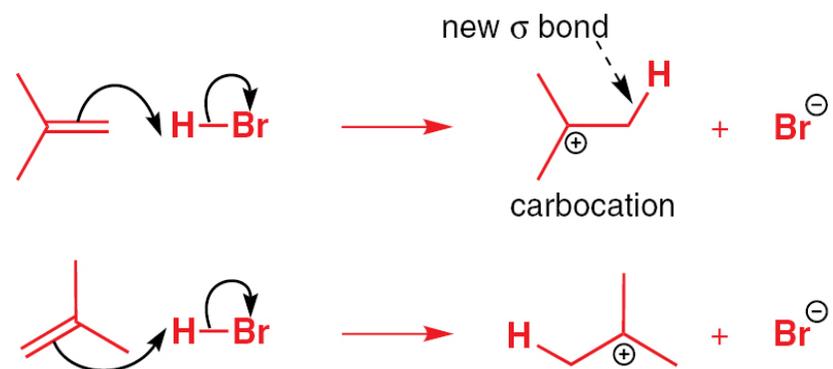
- Atenção com o balanço de cargas.



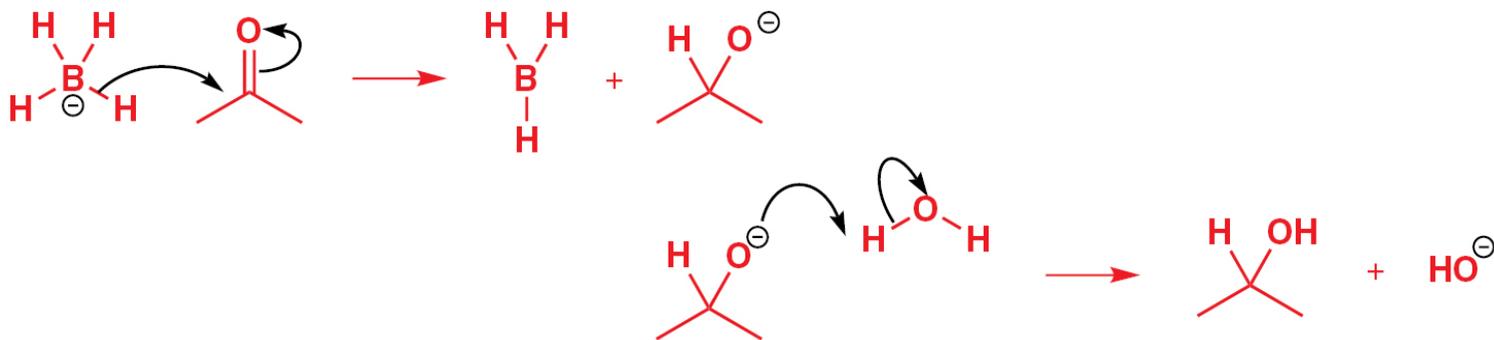


## Eletrófilos e interação com nucleófilo

- Ligações  $\pi$  podem ser nucleófilos.



- Ligações  $\sigma$  podem ser nucleófilos.





## Eletrófilos e interação com nucleófilo

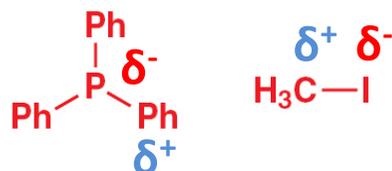
- Resumo
  - A seta curva mostra o movimento de um par de elétrons.
  - A cauda da seta mostra a origem do par de elétron do orbital HOMO do nucleófilo, que pode ser: elétrons não ligantes (n), carga negativa, ligação  $\pi$  ou  $\sigma$ .
  - A cabeça da seta mostra o destino do par de elétron no orbital LUMO do eletrófilo, que pode ser: um orbital atômico vazio, orbitais antiligantes  $\pi^*$  ou  $\sigma^*$ , um átomo eletronegativo que suporte carga negativa.

## Desenhando mecanismos

- Veja a reação abaixo.



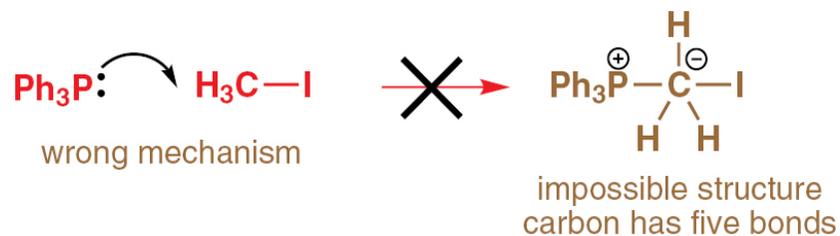
- Identifique as cargas (formais ou parciais).



- Desenho correto.



- Desenho incorreto.

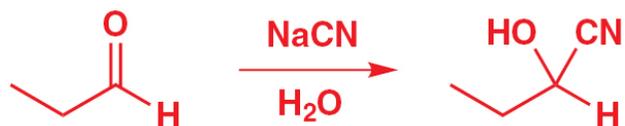




# Reações Orgânicas

## Desenhando mecanismos

- Nem sempre a reação ocorre em uma única etapa.



- Primeira etapa.

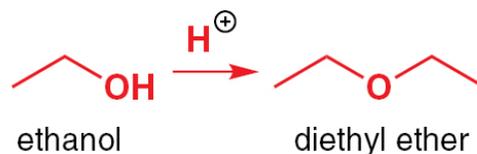


- Segunda etapa.

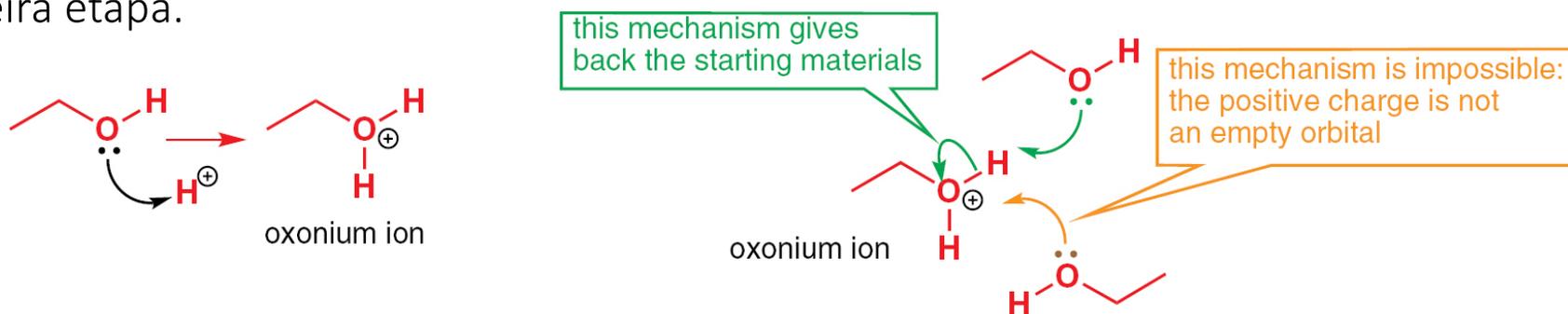


## Desenhando mecanismos

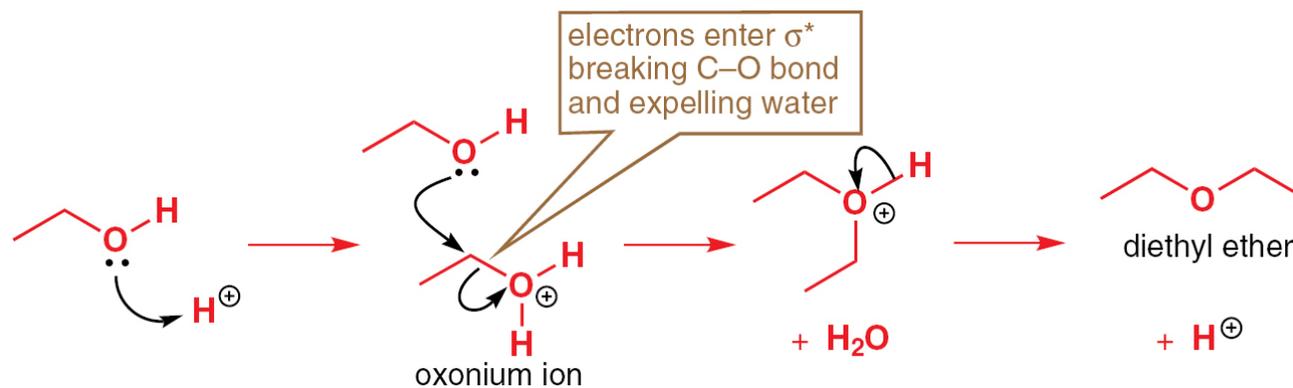
- Muitas reações dependem de protonação ou desprotonação.



- Primeira etapa.

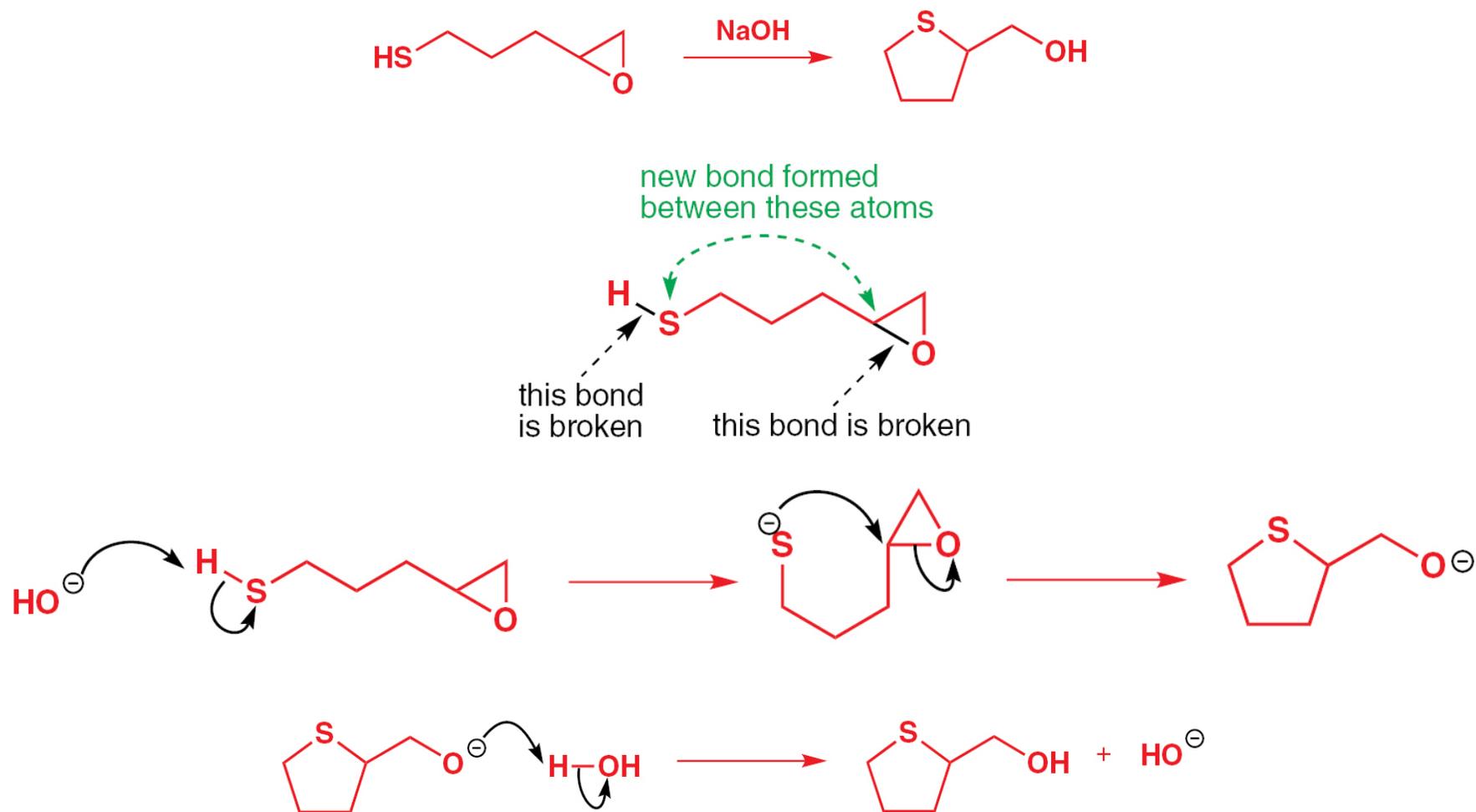


- Segunda etapa.



## Desenhando mecanismos

- As vezes o Nu e o E estão na mesma molécula.

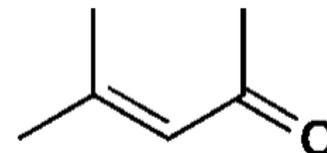
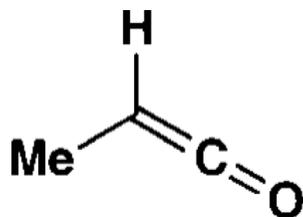
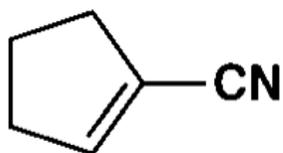




# Reações Orgânicas

## Problemas

1. Os livros texto descrevem a estrutura do cloreto de sódio como “o elétron da camada de valência do átomo de sódio que é transferido para a camada de valência do átomo de cloro”. Por que isso não seria uma maneira sensata de fazer cloreto de sódio?
2. O ângulo de ligação H-C-H no metano é de  $109,5^\circ$ . O ângulo de ligação da ligação H-O-H é próximo deste número, mas o ângulo de ligação H-S-H do  $\text{H}_2\text{S}$  é próximo de  $90^\circ$ . O que isso nos diz sobre a ligação em água e  $\text{H}_2\text{S}$ ? Desenhe um diagrama dos orbitais moleculares em  $\text{H}_2\text{S}$ .
3. Embora a molécula de hélio  $\text{He}_2$  não exista, o cátion  $\text{He}_2^+$  existe. Por quê?
4. Construa um diagrama de Orbital Molecular para LiH e sugira que tipo de vínculo ele possa ter.
5. Qual é a hibridação e a forma de cada átomo de carbono nas moléculas abaixo?

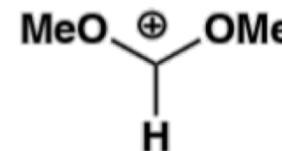
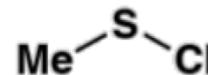
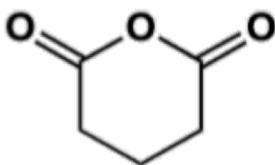
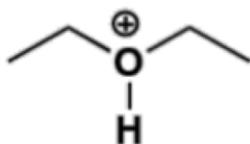
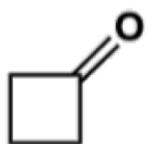




# Reações Orgânicas

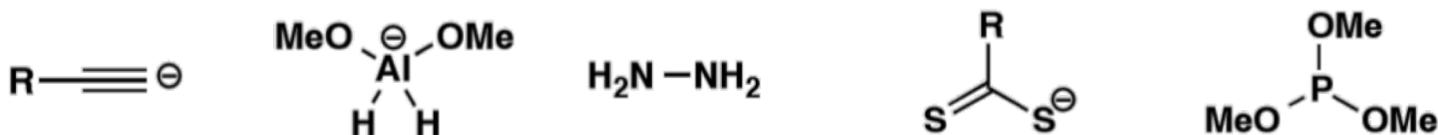
## Problemas

- Desenhe estruturas detalhadas para essas moléculas e preveja suas geometrias e hibridização: a)  $\text{CO}_2$ , b)  $\text{CH}_2=\text{NCH}_3$ , c)  $\text{CHF}_3$ , d)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$  e e)  $(\text{CH}_2)_2$ .
- Desenhe as formas, mostrando ângulos de ligação estimados, das seguintes moléculas: a) peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), b) isocianato de metila ( $\text{CH}_3\text{NCO}$ ), c) hidrazina ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ), d) diimida ( $\text{N}_2\text{H}_2$ ) e e) ânion azida ( $\text{N}_3^-$ ).
- Em qual átomo você esperaria encontrar os pares isolados de elétrons nas moléculas de: a) água, b) acetona e c) nitrogênio.
- Cada uma das moléculas abaixo é eletrofílica. Identifique o átomo eletrofílico e desenhe o mecanismo para uma reação com um nucleófilo genérico  $\text{Nu}^-$ , dando a estrutura do produto em cada caso.



## Problemas

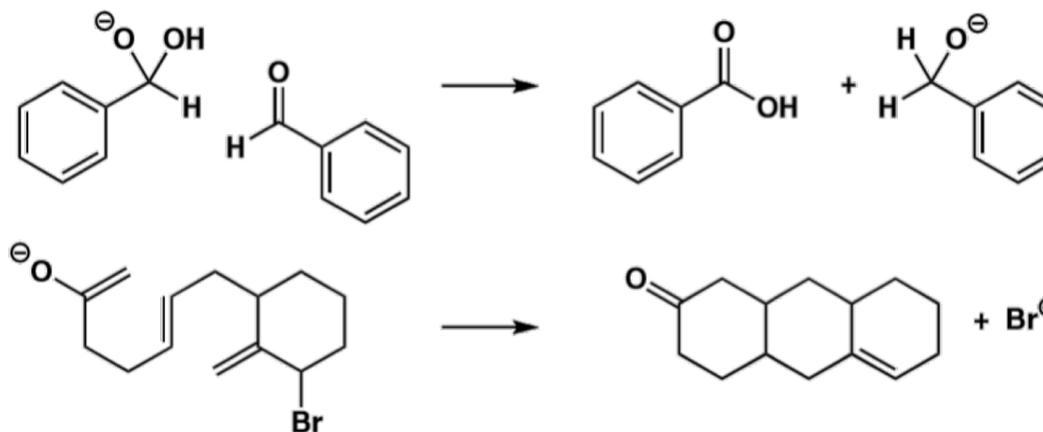
10. Proponha um mecanismo para uma reação com um nucleófilo genérico  $E^+$ , dando a estrutura do produto em cada caso.



11. Complete os mecanismos desenhando a estrutura do(s) produto(s).

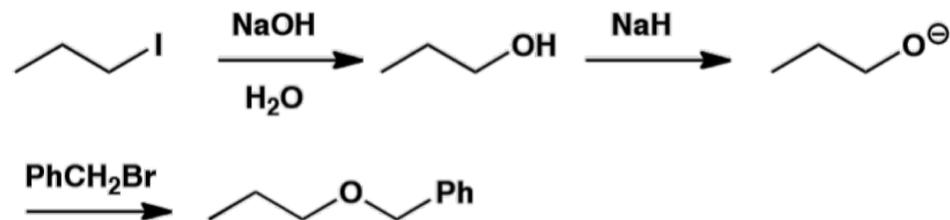


12. Coloque as setas curvas sobre estes materiais de partida para mostrar como o produto é formado.

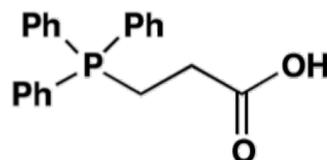
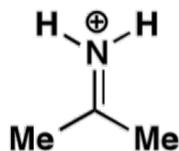


## Problemas

13. Desenhe mecanismos para as reações na seguinte sequência.



14. Cada um desses eletrófilos poderia reagir com um nucleófilo em pelo menos um dos dois átomos. Identifique esses átomos e desenhe um mecanismo e produtos para cada reação.



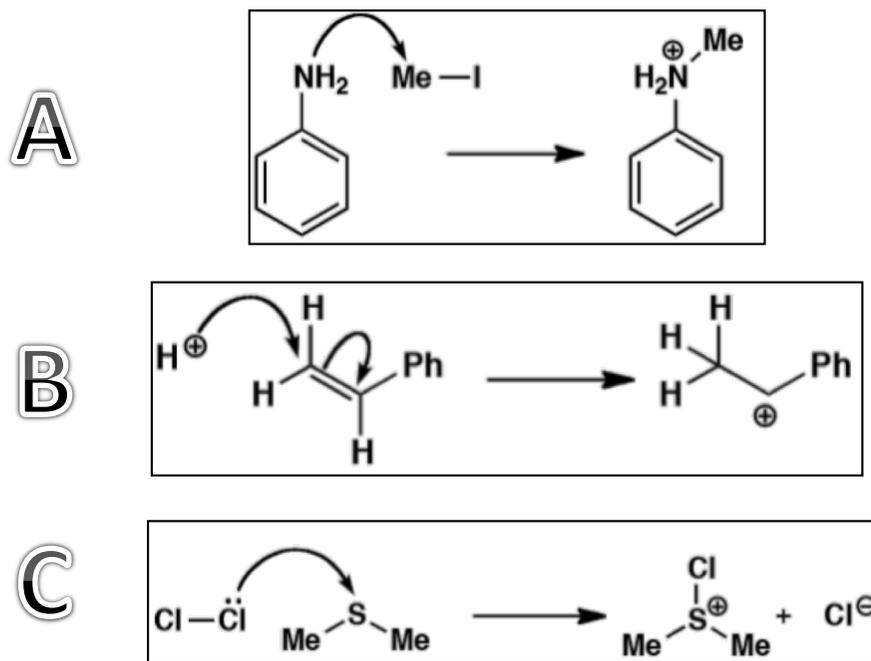
15. Desenhe um mecanismo para a seguinte reação:



**Dica:** Desenhe as estruturas dos reagentes primeiro e considere que um reagente é um ácido e um, é uma base.

## Problemas

16. Explique o que está errado nos mecanismos abaixo:



17. Nos seus mecanismos corrigidos para o problema acima, explique em cada caso qual orbital é o HOMO ( $n$ ,  $\sigma$  ou  $\pi$ ) do nucleófilo e qual orbital é o LUMO do eletrófilo ( $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ ).