



QFL1322 - Reatividade dos Compostos Orgânicos

Aula 2. Equilíbrio, velocidade e mecanismo

Cassius V. Stevani



Literatura

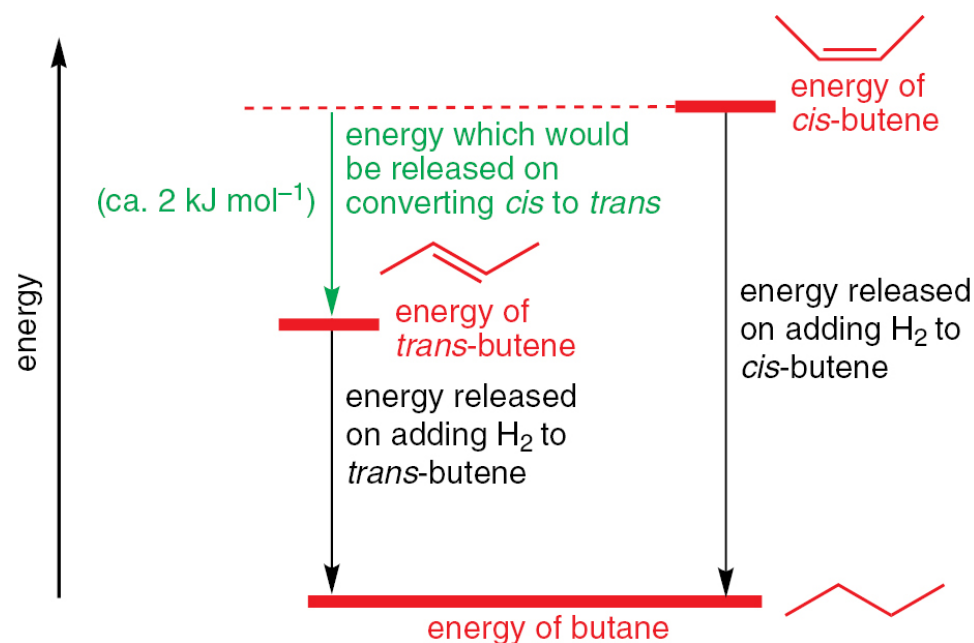
Leitura recomendada. Clayden, Greeves, Warren, Wothers, 2ª edição, cap. 12



Critérios de estabilidade

- Há vários critérios de estabilidade, o conteúdo energético de uma molécula, ou seja, o seu ΔH_f , é um deles. Quanto menor o ΔH_f , mais estável a molécula. Tenha em mente que este parâmetro é relativo à energia de outra molécula conhecida.

Exemplo 1. Conversão *cis-trans*

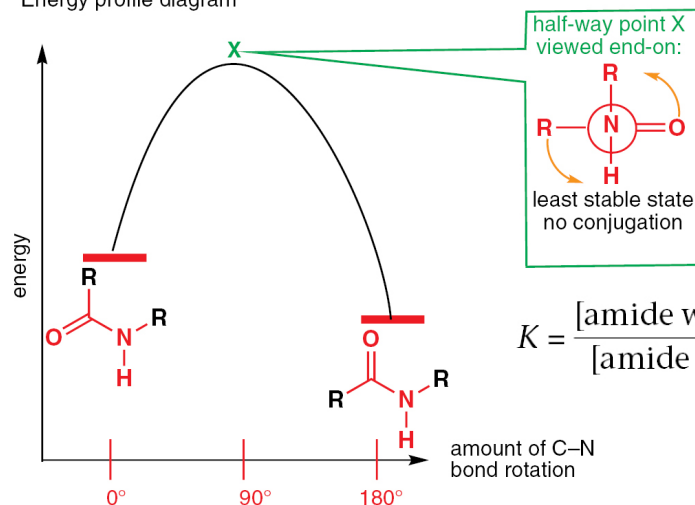


Critérios de estabilidade

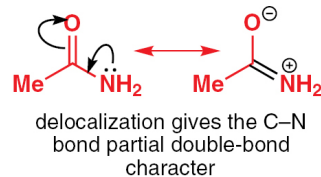
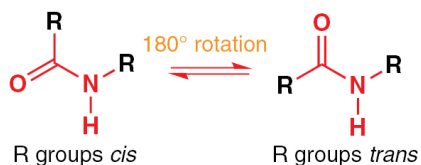
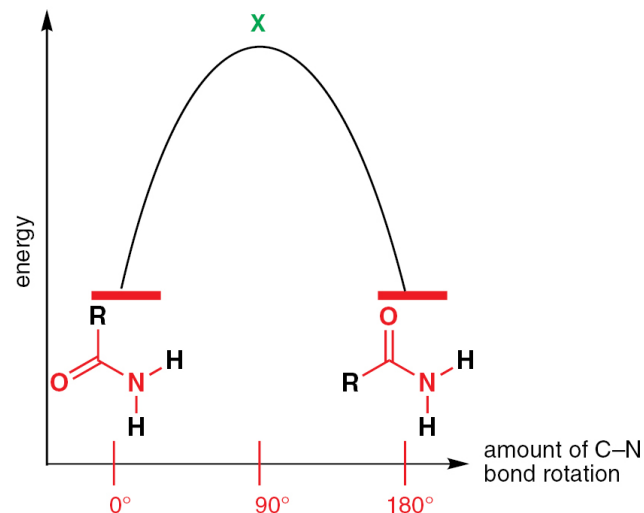
- Quando há um equilíbrio envolvido, pode-se usar a constante de equilíbrio (K) ou ΔG_r como parâmetro de estabilidade. Quanto menor o ΔG_r ou maior K , mais estável o produto em comparação com os reagentes.

Exemplo 2. Rotação em amidas

Energy profile diagram



$$K = \frac{[\text{amide with R groups trans}]}{[\text{amide with R groups cis}]}$$

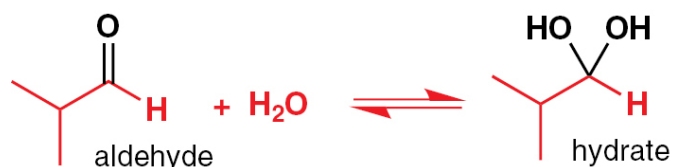


$$\Delta G_r = - RT \ln K$$

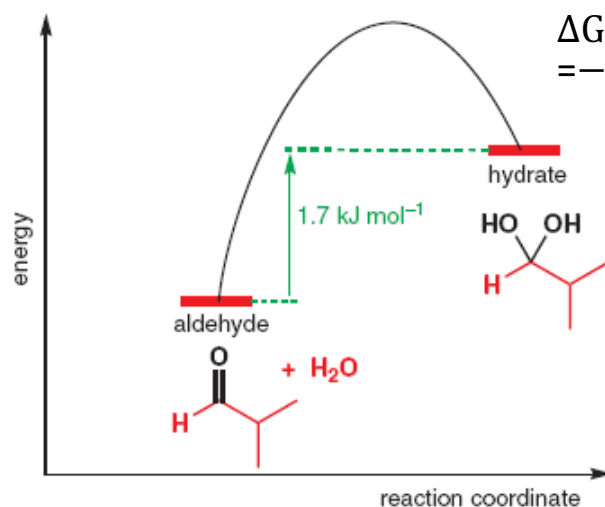
Critérios de estabilidade

- Quando há um equilíbrio envolvido, pode-se usar a constante de equilíbrio (K) ou ΔG_r como parâmetro de estabilidade. Quanto menor o ΔG_r ou maior K, mais estável o produto em comparação com os reagentes.

Exemplo 3. Reação de hidratação de composto carbonílico



$$K = \frac{[\text{hydrate}]}{[\text{aldehyde}]} = \text{ca. } 0.5$$



$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$= -8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln(0,5) = +1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$



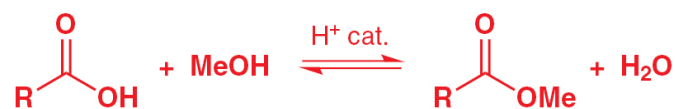
Estabilidade e equilíbrio químico

- Quanto maior o valor de ΔG_r , mais deslocado o equilíbrio é, e, conseqüentemente, maior a estabilidade do produto ($\Delta G_r < 0$) ou do reagente ($\Delta G_r > 0$).

ΔG° , kJ mol^{-1}	K_{eq}	% do estado mais estável no equilíbrio
0	1.0	50
1	1.5	60
2	2.2	69
3	3.5	77
4	5.0	83
5	7.5	88
10	57	98
15	430	99.8
20	3 200	99.97
50	580 000 000	99.9999998

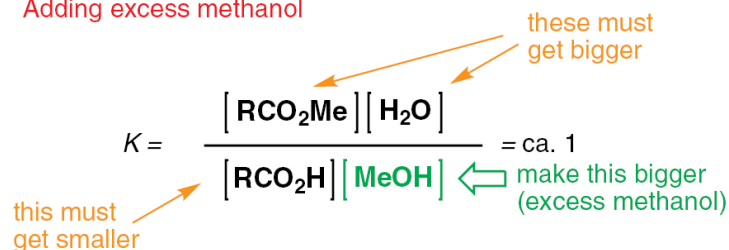
Deslocando o equilíbrio químico

- O aumento da concentração dos reagentes ou diminuição da concentração dos produtos favorece a formação dos produtos.

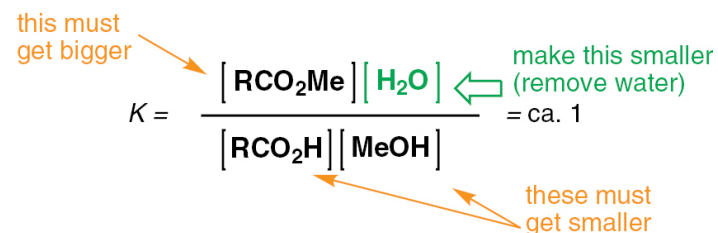


$$K = \frac{[\text{RCO}_2\text{Me}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCO}_2\text{H}][\text{MeOH}]} = \text{ca. } 1$$

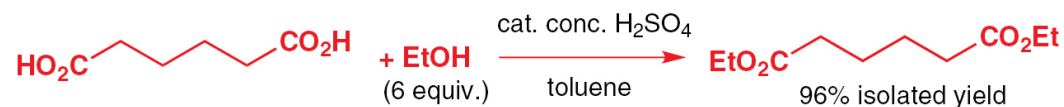
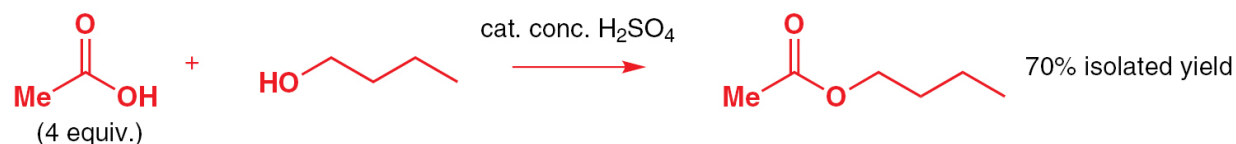
Adding excess methanol



Removing water



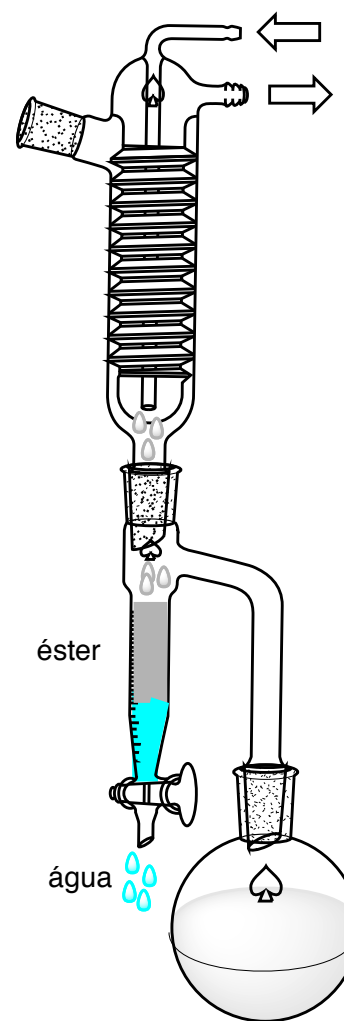
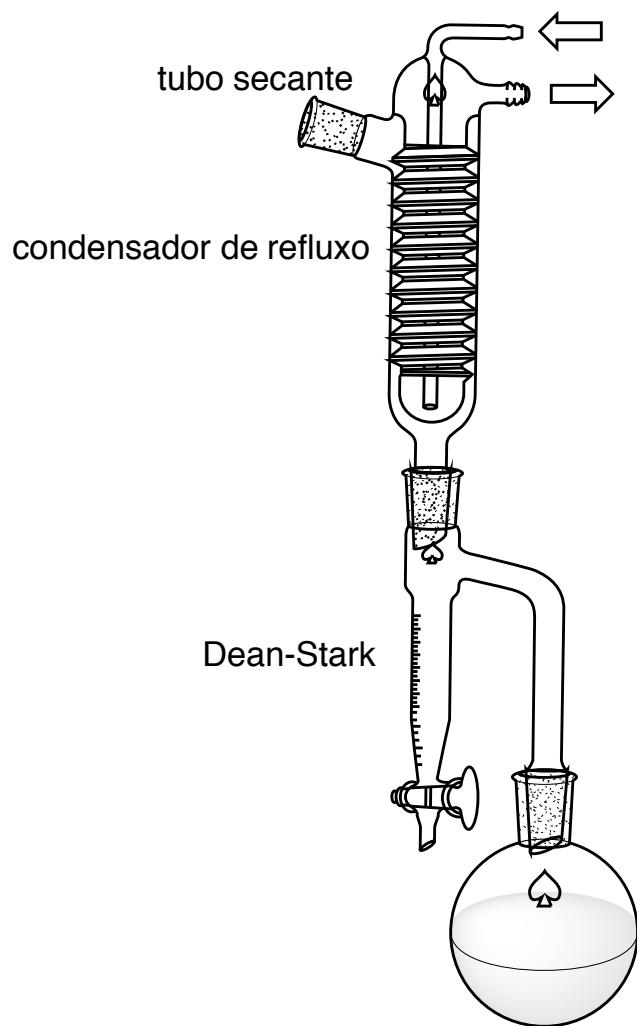
Exemplo 1. Deslocando o equilíbrio em reação de esterificação





Deslocando o equilíbrio químico

- Aparelhagem para refluxo.



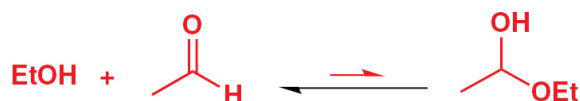
Energia, entalpia e entropia: ΔG , ΔH e ΔS

$$\Delta G_r = - RT \ln K$$

- Reações podem ser exotérmicas ($\Delta H < 0$) ou endotérmicas ($\Delta H > 0$).
- Reações podem acontecer com aumento da ordem ($\Delta S < 0$ ou $-T \Delta S > 0$) ou desordem ($\Delta S > 0$ ou $-T \Delta S < 0$).
- Quando a energia dos produtos ou reagentes (= estabilidade) é o fator mais importante para que uma reação aconteça, diz-se que a reação é controlada entalpicamente: $\Delta G \approx \Delta H$.
- Quando a organização do sistema é o fator mais importante para que uma reação aconteça, diz-se que a reação é controlada entropicamente: $\Delta G \approx -T\Delta S$.

Exemplo 1. Formação de compostos cíclicos envolve fator entrópico (nº de espécies)

intermolecular hemiacetal formation

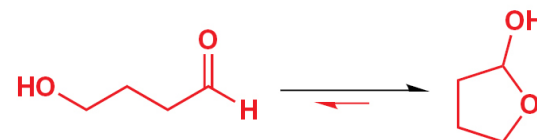


ΔH is small and negative because C=O double bond is slightly less stable than 2 x C–O single bonds

ΔS is negative because the one molecule of product is intrinsically less disordered than the two molecules of starting material

Since $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔG is positive and the equilibrium lies to the left

intramolecular hemiacetal formation



ΔH is again small and negative because C=O double bond is slightly less stable than 2 x C–O single bonds

ΔS is no longer negative: there is no decrease in the number of molecules in this reaction

Since $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ΔG is negative and the equilibrium lies to the right

Energia, entalpia e entropia: ΔG , ΔH e ΔS

$$\Delta G_r = - RT \ln K$$

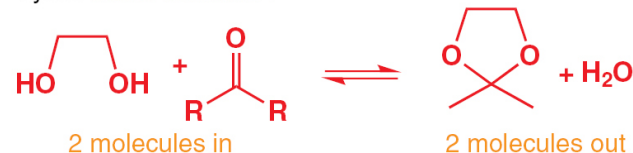
- Reações podem ser exotérmicas ($\Delta H < 0$) ou endotérmicas ($\Delta H > 0$).
- Reações podem acontecer com aumento da ordem ($\Delta S < 0$ ou $-T \Delta S > 0$) ou desordem ($\Delta S > 0$ ou $-T \Delta S < 0$).
- Quando a energia dos produtos ou reagentes (= estabilidade) é o fator mais importante para que uma reação aconteça, diz-se que a reação é controlada entalpicamente: $\Delta G \approx \Delta H$.
- Quando a organização do sistema é o fator mais importante para que uma reação aconteça, diz-se que a reação é controlada entropicamente: $\Delta G \approx -T\Delta S$.

Exemplo 2. Formação de compostos cíclicos envolve fator entrópico (nº de espécies)

acyclic acetal formation



cyclic acetal formation





Constantes de equilíbrio variam com a temperatura

$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T \Delta S \Rightarrow \ln K = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

- **Resumo**

- A variação da energia livre de uma reação (ΔG) é proporcional a $\ln K$, $\Delta G = -RT \ln K$.
- ΔG e K dependem da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS), $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$.
- ΔH é a diferença de estabilidade (medido pela força de ligação) entre reagentes e produtos.
- ΔS é a diferença entre a desordem de reagentes e produtos.
- O termo ΔH sozinho determina como K varia com a temperatura.
- O termo ΔS acaba dominando o controle do equilíbrio com o aumento da temperatura.

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	ΔG	Espontaneidade
+	-	+	+	Não espontâneo
-	+	-	-	Espontâneo
-	-	+	+ ou -	Baixa T: espontâneo Alta T: não espontâneo
+	+	-	+ ou -	Baixa T: não espontâneo Alta T: espontâneo

Energia de ativação

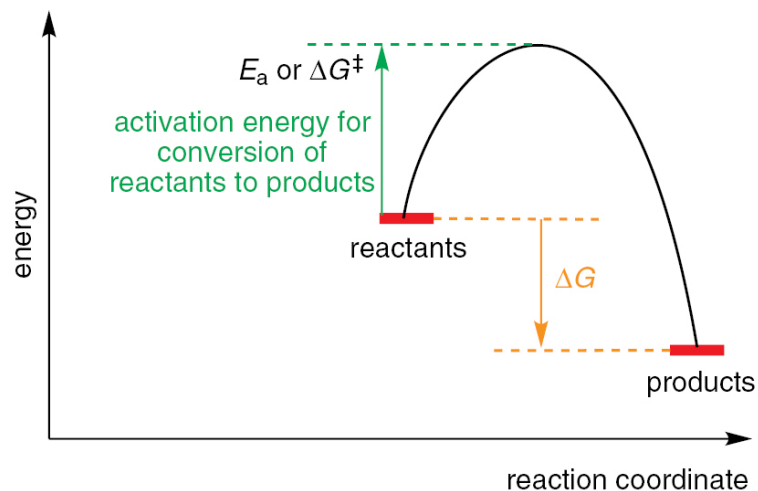
- A termodinâmica fornece informações sobre a espontaneidade de uma reação e a cinética sobre a velocidade do processo.

Exemplo 1. Reação de combustão do isooctano



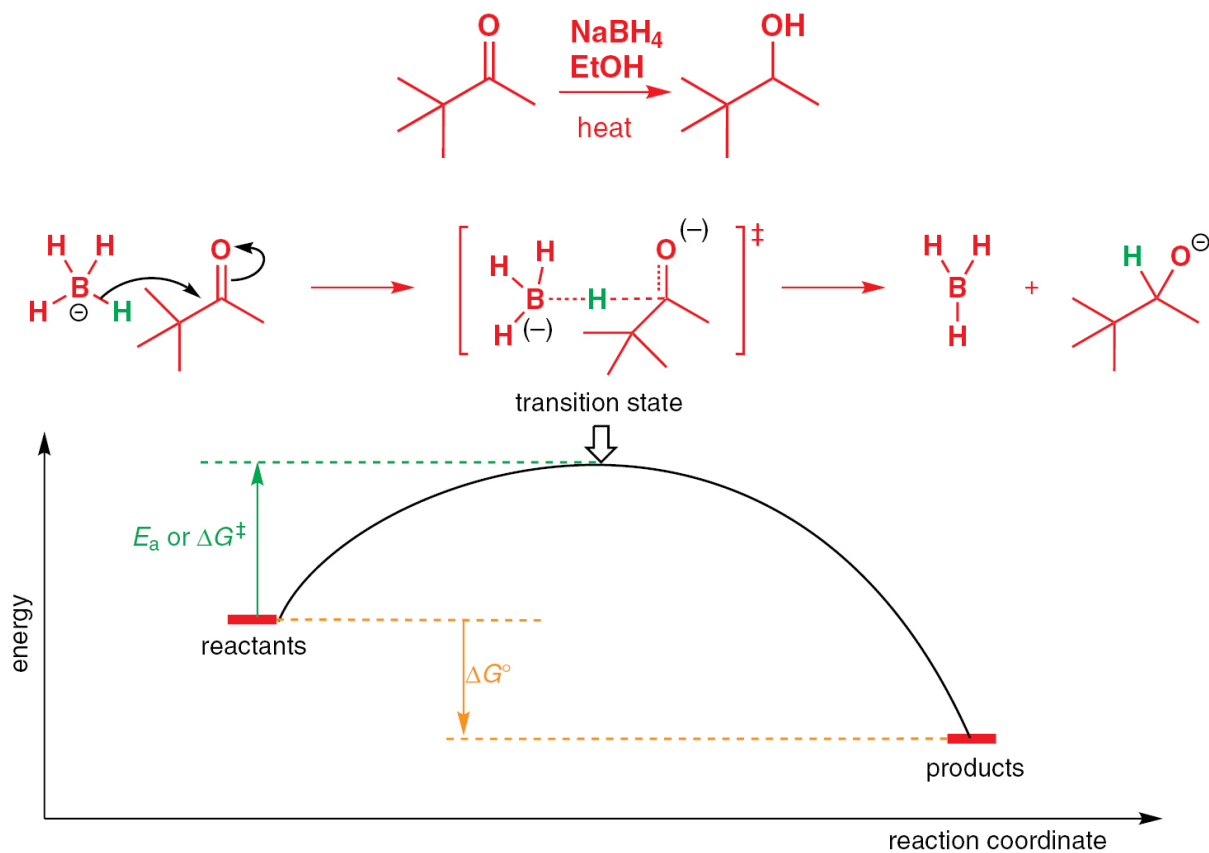
$$\Delta G_r = -RT \ln K = -1000 \text{ kJ mol}^{-1} = -8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln K \Rightarrow K = 10^{175}$$

- Tendo em vista o valor de K, isooctano não deveria existir na presença de oxigênio. Deveria? Deveria, se não fosse a energia de ativação.



Estado de transição

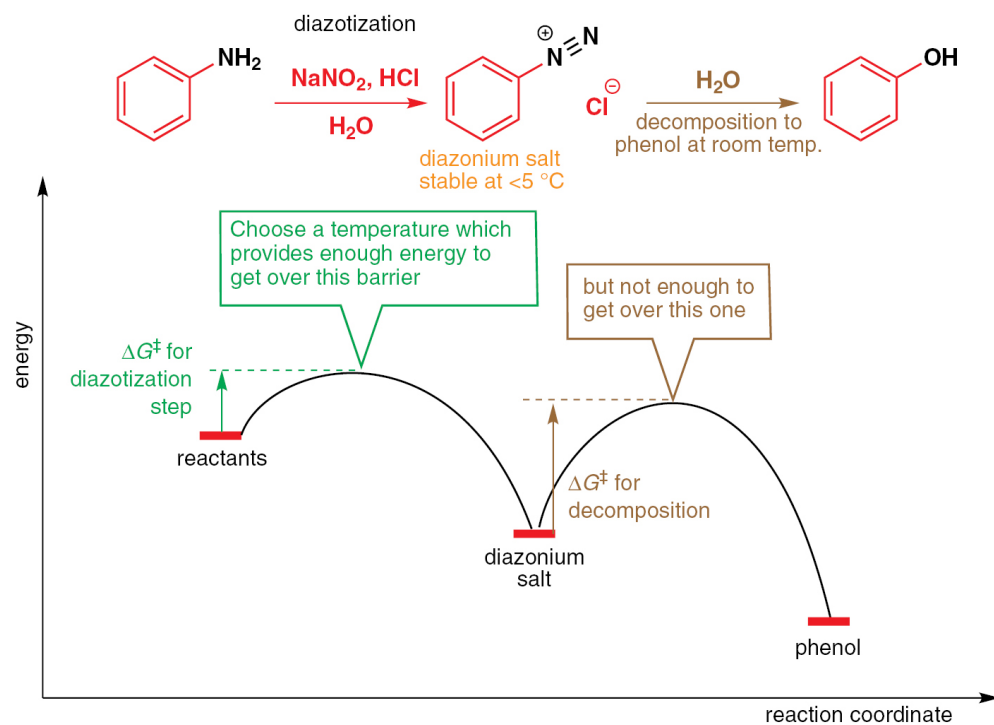
- O estado de transição (ET) de uma reação é um ponto máximo de energia na curva potencial de uma reação. O estado de transição não pode ser isolado.



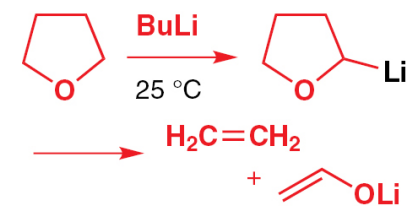
Reações a baixa temperatura

- Algumas reações são feitas a baixa temperatura para evitar a decomposição dos reagentes, intermediários ou produtos.

Exemplo 1. Sal de diazônio

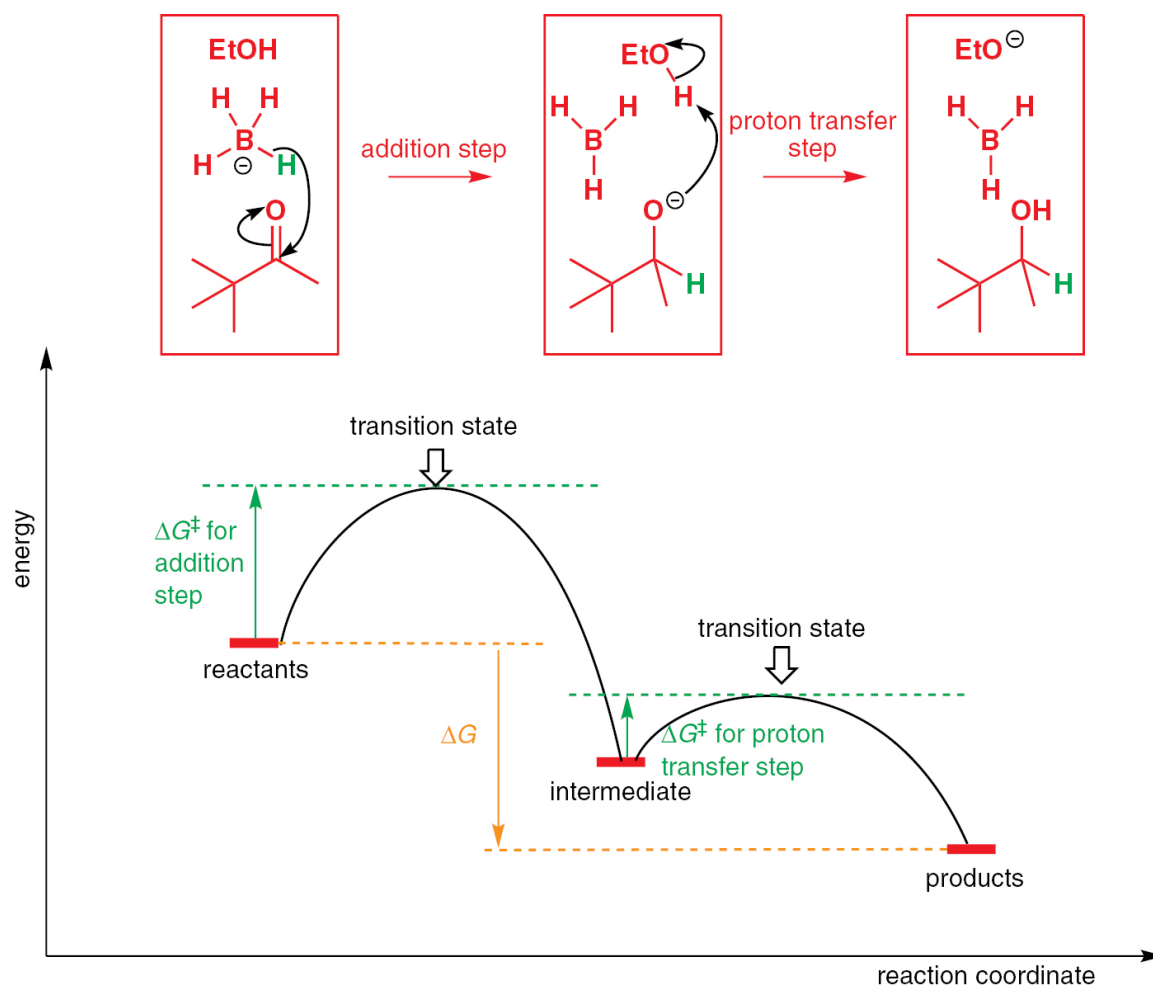


Exemplo 2. Reações com n-BuLi são realizadas a -78°C , em banho de acetona/gelo seco



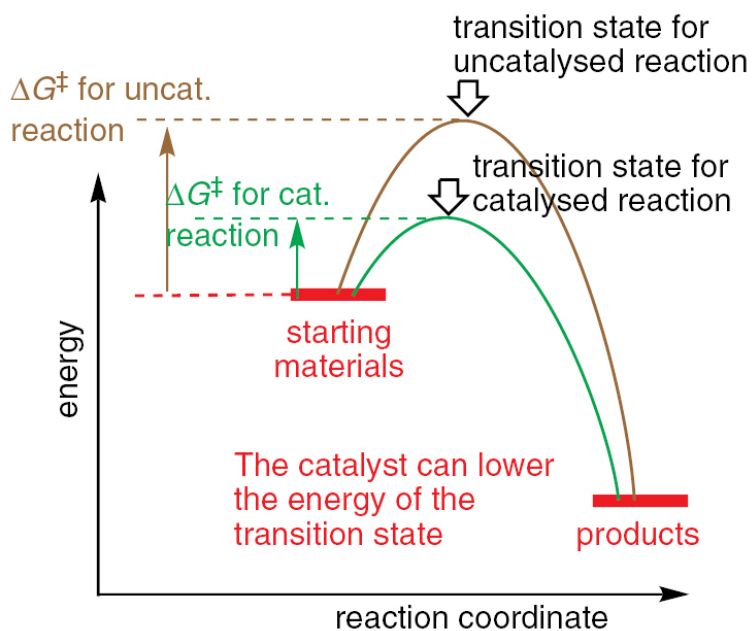
Intermediários

- Enquanto o ET é um máximo de energia, um intermediário representa um mínimo e pode, em princípio, ser isolado.

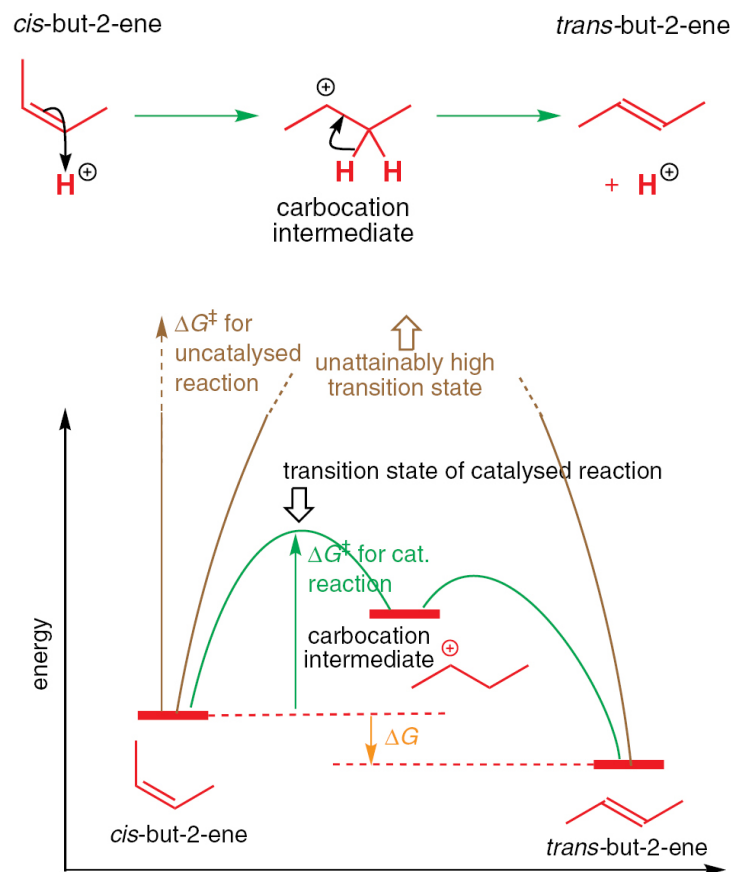


Catálise

- O catalisador fornece um mecanismo alternativo para uma reação acontecer, no qual a energia de ativação é menor. Ele age sobre a etapa lenta da reação, sendo consumido em uma etapa e reciclado em outra. Desta forma, ele não é consumido durante o processo como um todo.

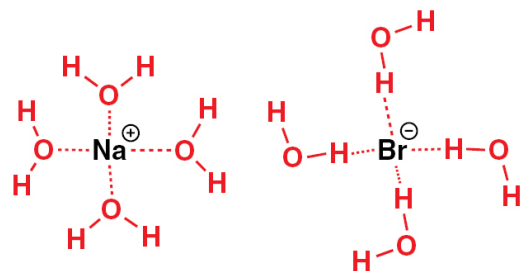
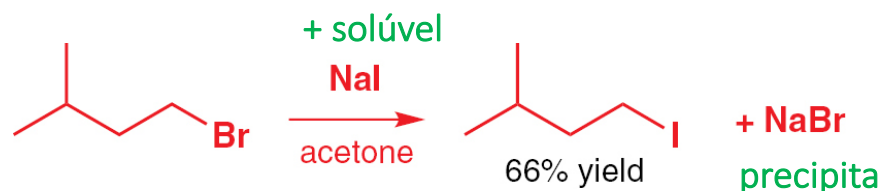


Acid catalysed isomerization:



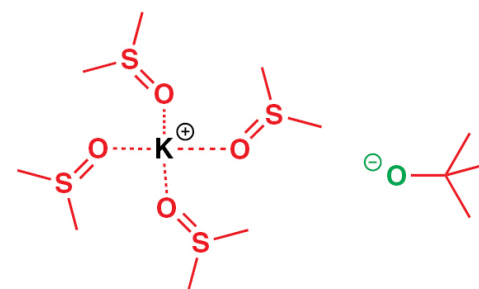
Efeito do solvente sobre a velocidade

- O solvente de uma reação interfere na velocidade do processo, pois pode: a) agir como reagente, b) agir como catalisador, c) dissolver reagentes e produtos e d) interferir na estabilidade de estados de transição e estados fundamentais.



Water solvates cations and anions

Solventes polares apróticos solvatam muito bem cátions...

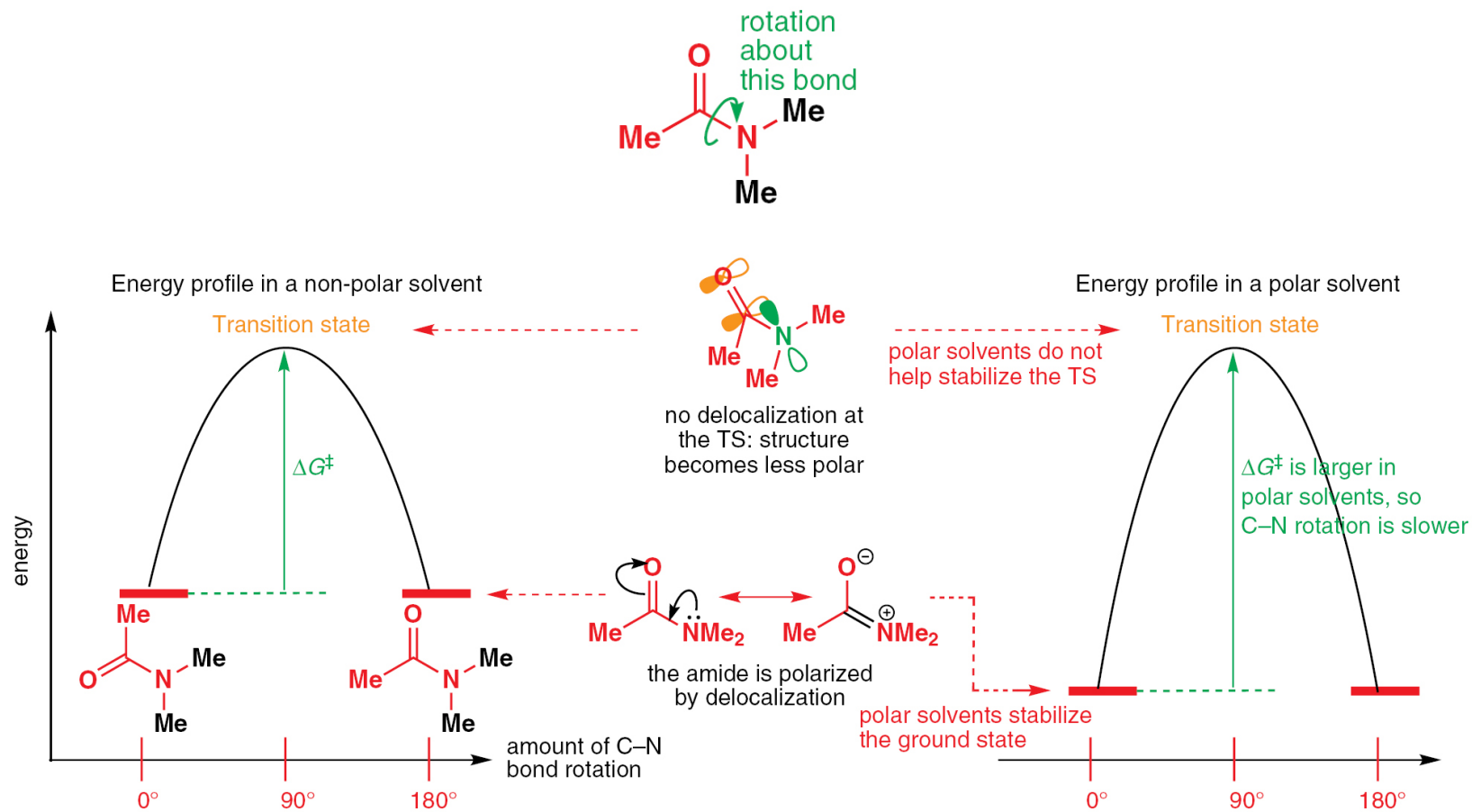


e deixam os ânions livres.

DMSO (a polar aprotic solvent) solvates only cations

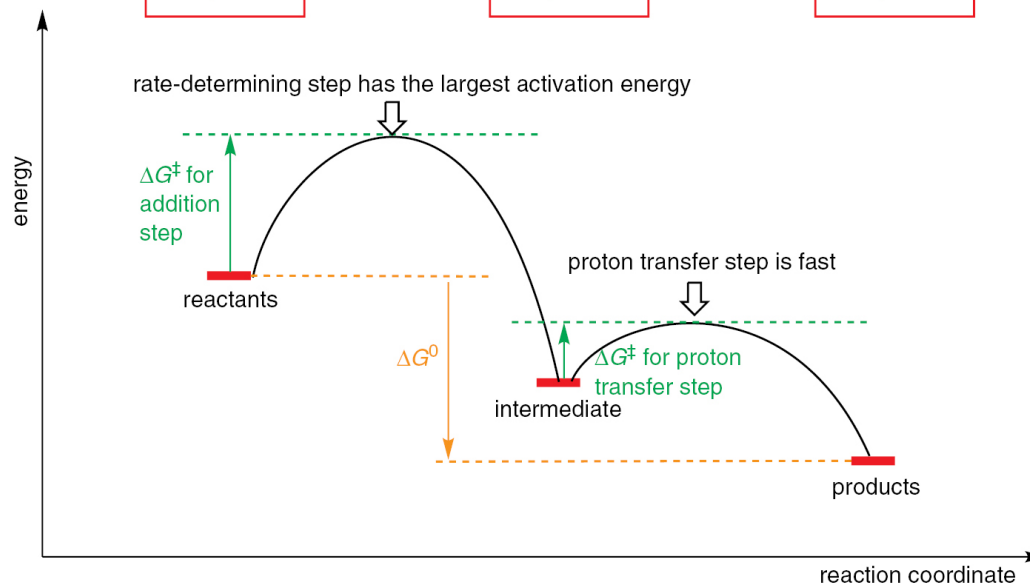
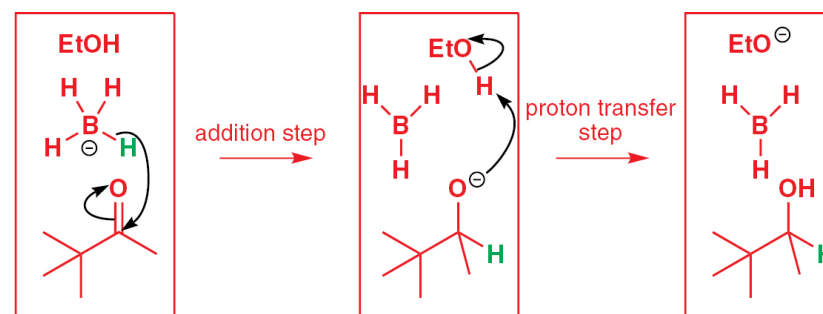
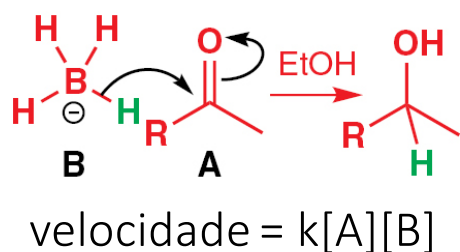
Efeito do solvente sobre a velocidade

Exemplo 1. Efeito do solvente na velocidade de rotação da *N,N*-dimetilacetamida



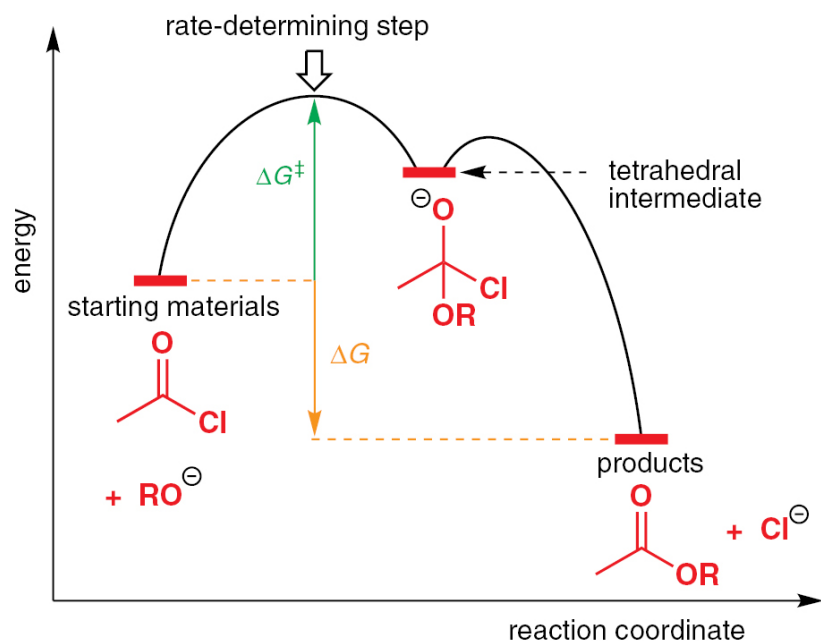
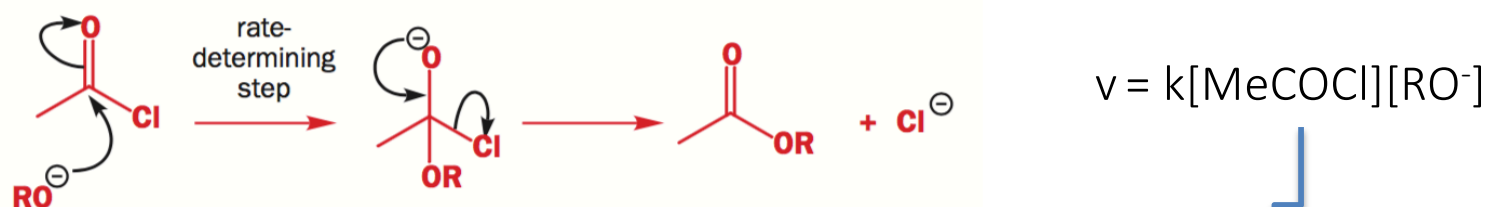
Velocidade de reações

- Uma reação química pode acontecer em uma ou mais etapas elementares.
- Se houver mais do que uma etapa elementar, uma delas é a **etapa determinante de reação**, a etapa mais lenta.
- A soma das etapas elementares é a reação global.



Lei de velocidade e mecanismo

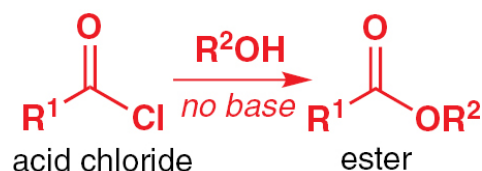
- A lei de velocidade de uma reação (p. ex.: $v = k[A][B]$) fornece informações sobre quais espécies químicas estão envolvidas na etapa determinante de reação. Ela só pode ser determinada empiricamente, através de experimentos diversos.



- Na etapa lenta desta reação há uma molécula de MeCOCl e uma de RO⁻ interagindo, é um processo bimolecular, uma reação de segunda ordem.
- A velocidade da reação depende linearmente da concentração de cada um dos reagentes.

Lei de velocidade e mecanismo

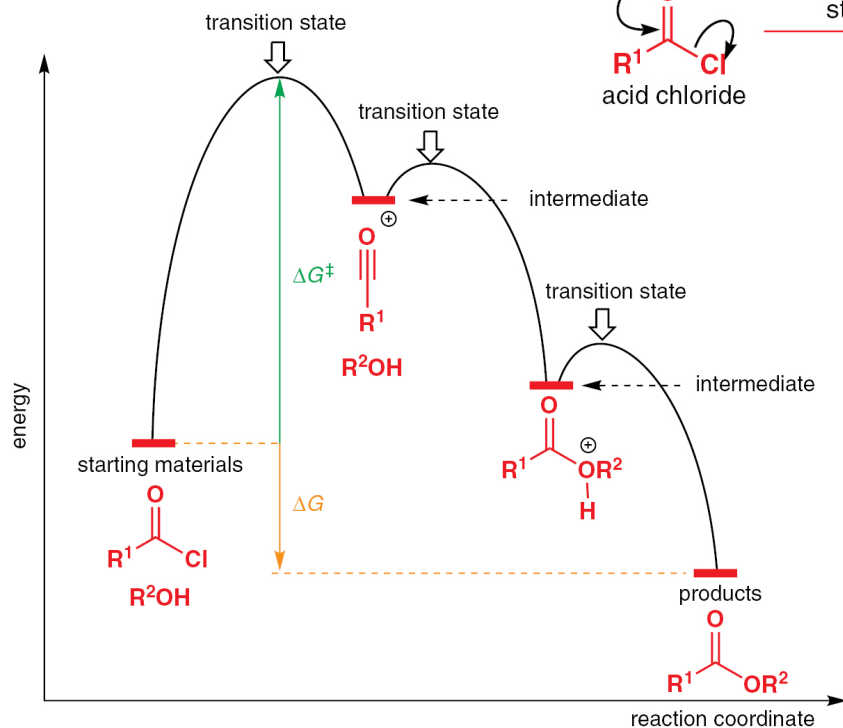
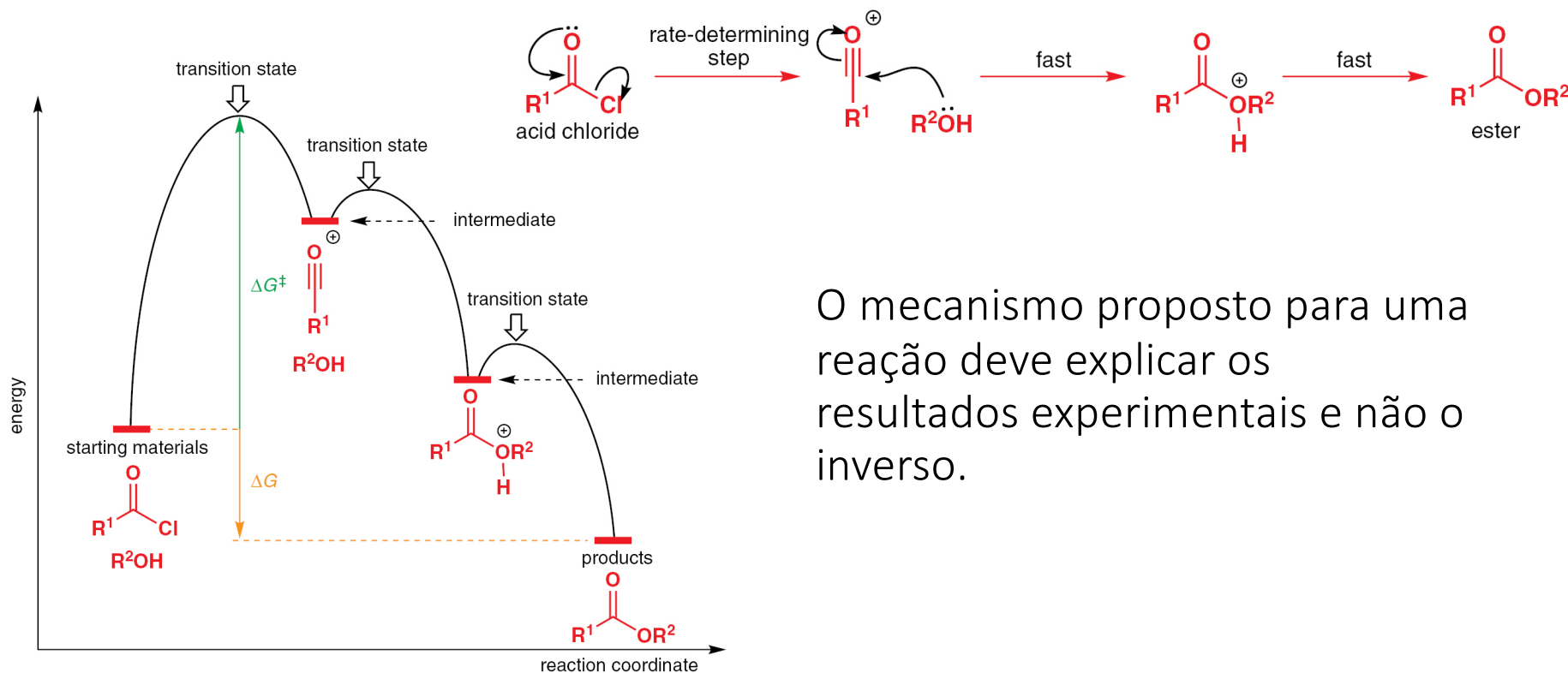
- As condições experimentais nas quais a reação foi realizada determinam o mecanismo.



$$v = k[\text{R}_1\text{COCl}]$$

- Etapa lenta da reação só depende da $[\text{R}_1\text{COCl}]$.
- Processo unimolecular de primeira ordem.

Unusual unimolecular mechanism for ester formation



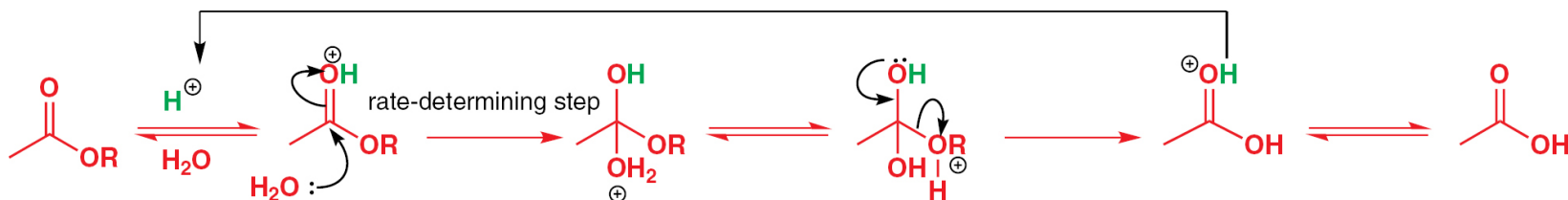
O mecanismo proposto para uma reação deve explicar os resultados experimentais e não o inverso.

Catálise ácida e básica

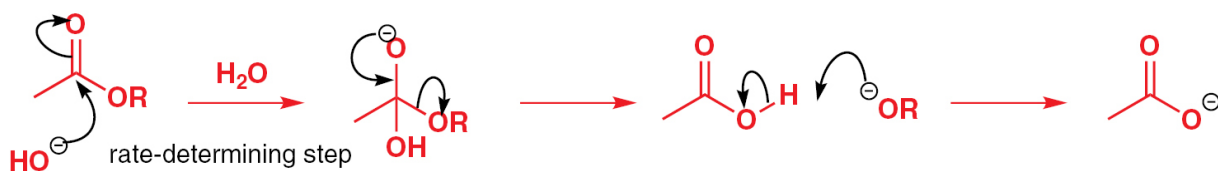
- A adição de ácido ou base em certas reações orgânicas pode influenciar na velocidade.

Exemplo 1. Efeito do pH na hidrólise de ésteres

catálise ácida



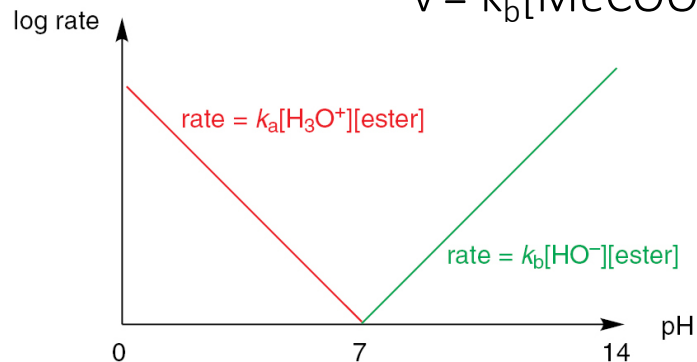
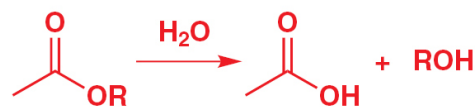
catálise básica



$$v = k_a[\text{MeCOOR}][\text{H}^+], \text{ pH} < 7$$

$$v = k_b[\text{MeCOOR}][\text{HO}^-], \text{ pH} > 7$$

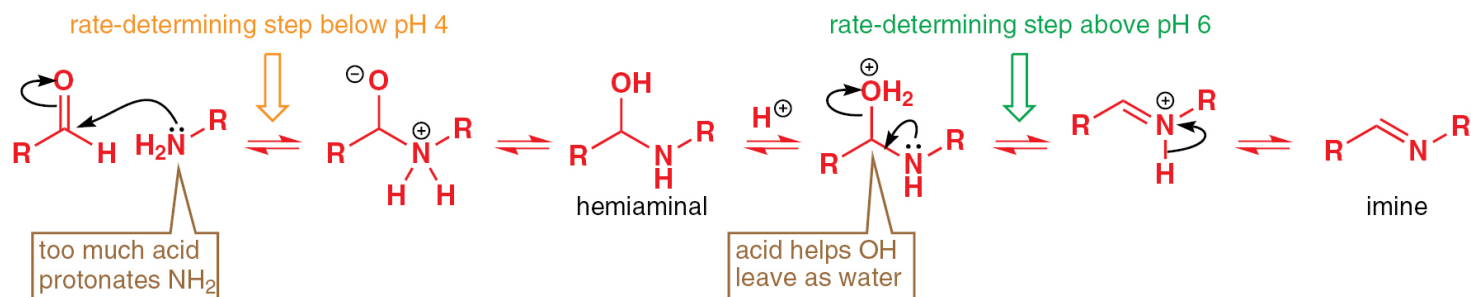
variation of rate of ester hydrolysis with pH



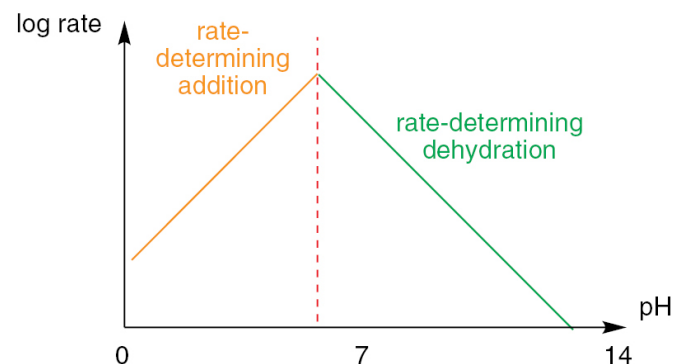
Catálise ácida e básica

- A adição de ácido ou base em certas reações orgânicas pode influenciar na velocidade.

Exemplo 2. Efeito do pH na formação de iminas

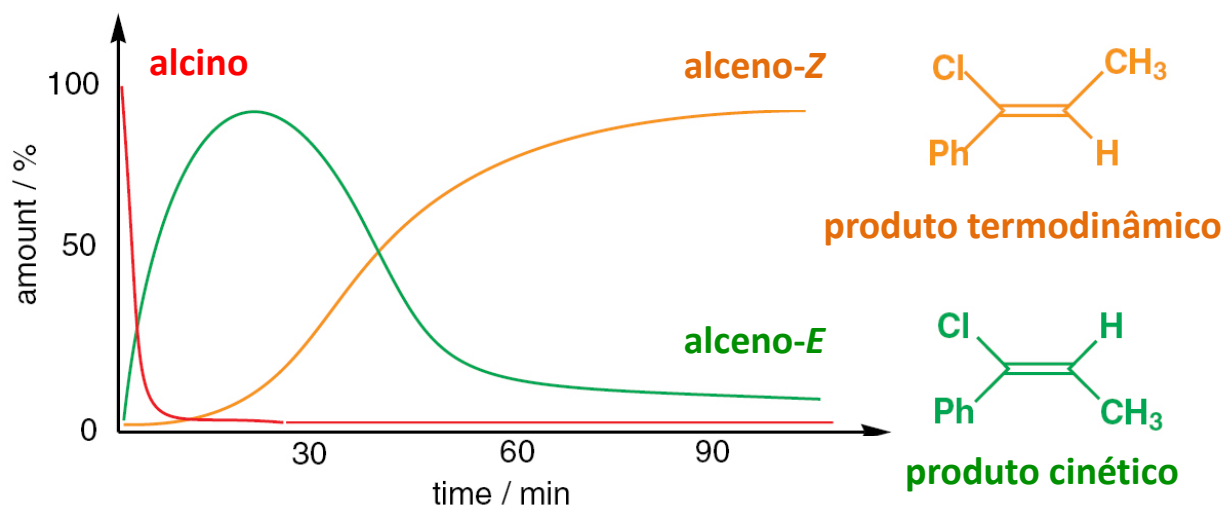
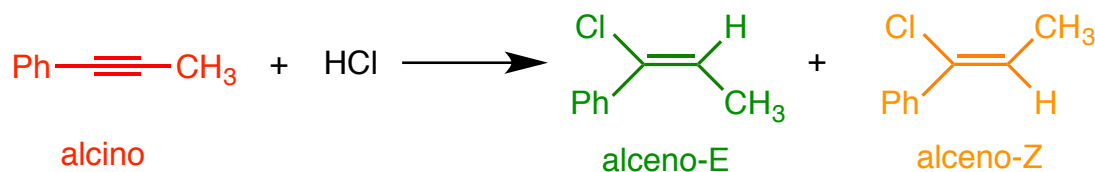


variation of rate of imine formation with pH



Controle cinético vs. termodinâmico

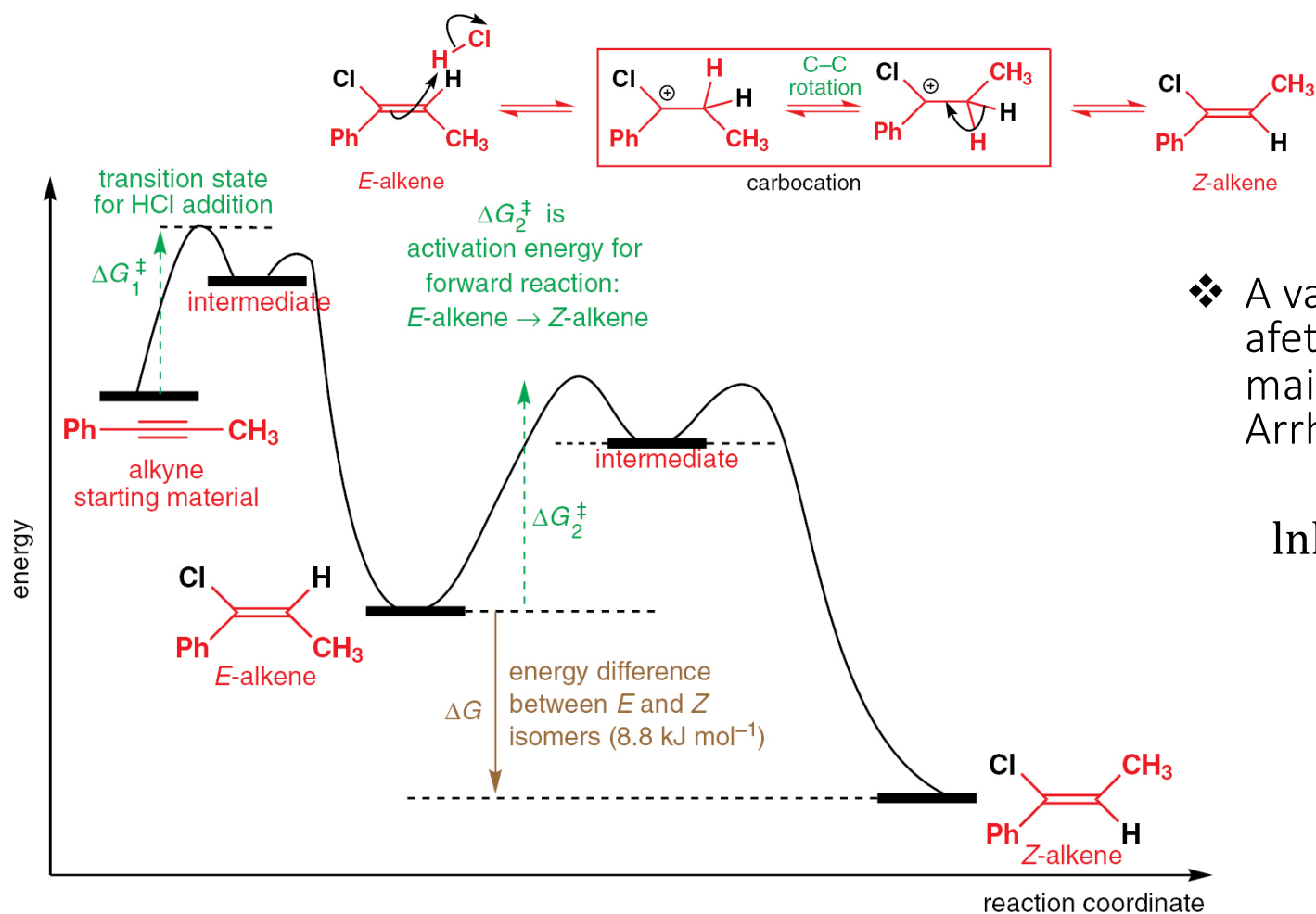
- Diversas reações orgânicas mostram este perfil energético. Em todas elas, o produto termodinâmico (mais estável) forma-se mais lentamente, do que o cinético (menos estável).
- A última é reversível, fazendo com que, com tempo, o produto cinético se transforme no termodinâmico.



- ❖ Em 10 min a [alcino] diminui para praticamente zero.
- ❖ Em 10 min o único alceno formado é o E.
- ❖ Em 2h de reação só há o alceno Z.

Controle cinético vs. termodinâmico

- Em reações sob controle cinético vs. termodinâmico é possível isolar o produto cinético conduzindo a reação à baixa temperatura e o produto termodinâmico, sob aquecimento.



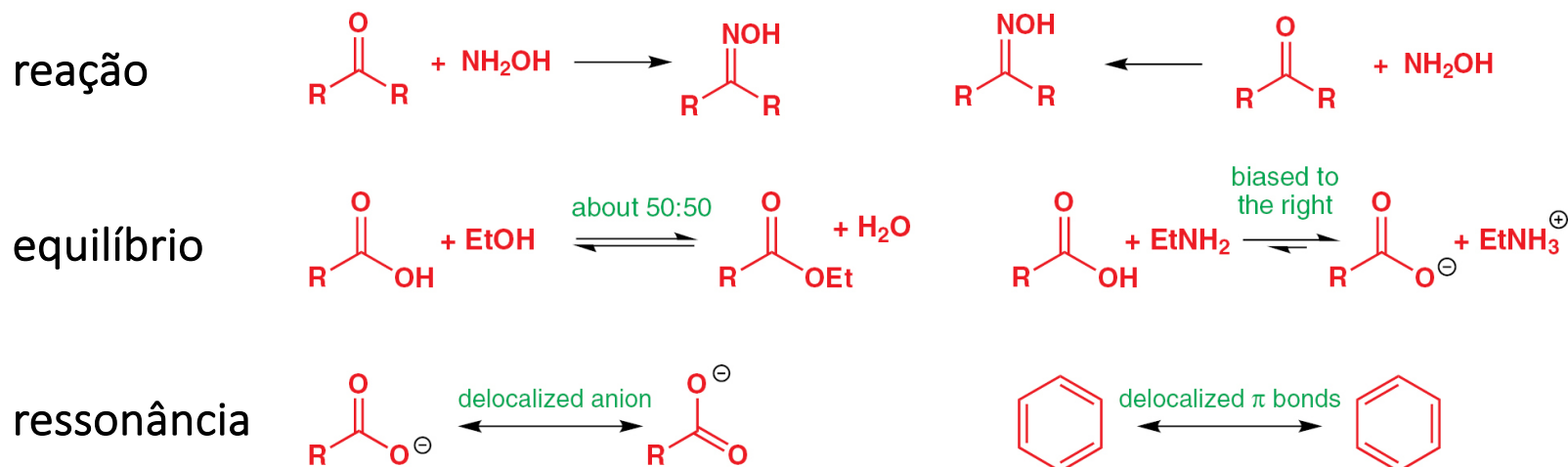
- ❖ A variação da temperatura afeta mais a reação com maior E_a , equação de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T}$$

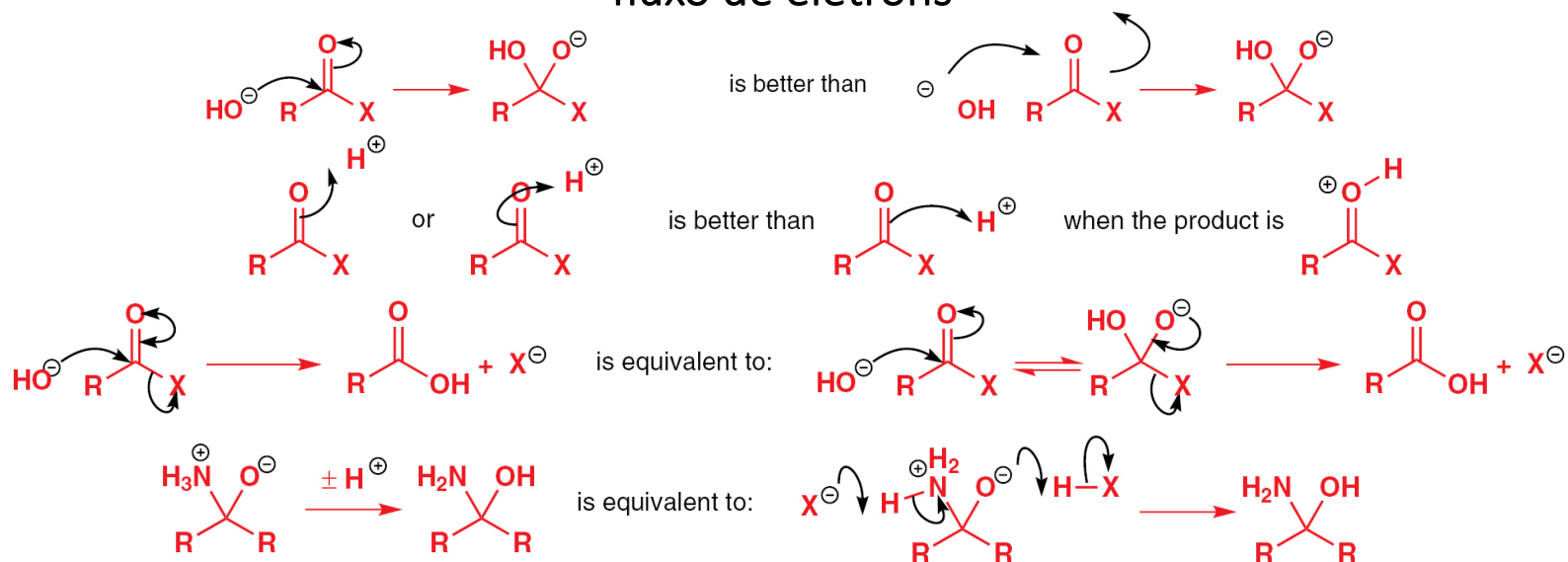


Mecanismos

Resumo dos tipos de seta

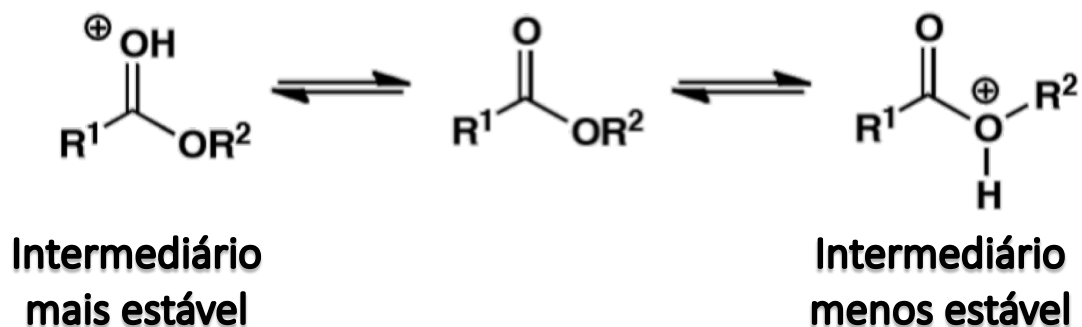


fluxo de elétrons

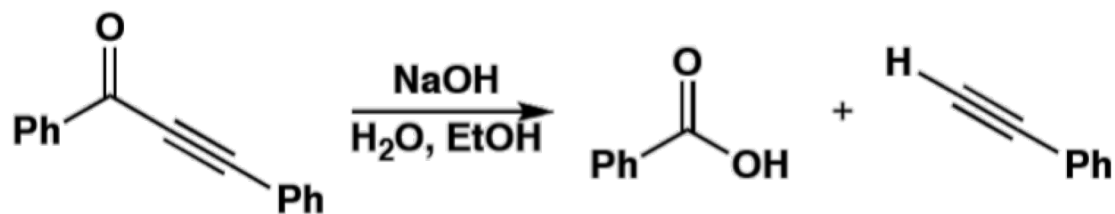


Problemas

- Comparando a estabilidade dos intermediários na substituição no grupo carbonila de cloretos ou anidridos de ácido para produzir ésteres preferimos um desses intermediários do que o outro. Por que um é mais estável do que o outro? Se você tratasse um éster com ácido, qual dos dois seria formado?

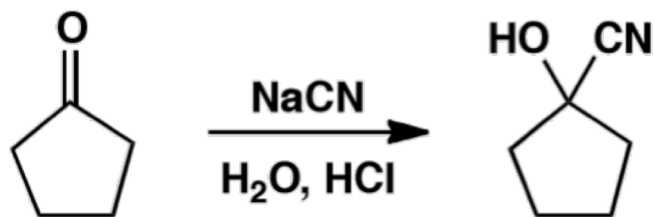


- A reação abaixo mostra cinética de terceira ordem, cuja lei de velocidade é: $v = [\text{cetona}][\text{HO}^-]^2$. Sugira um mecanismo para a reação.

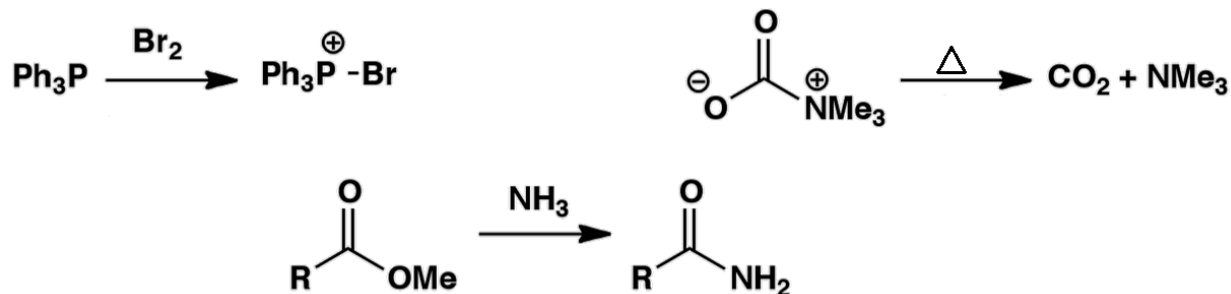


Problemas

3. Desenhe um diagrama de perfil de energia para a reação abaixo. Você naturalmente precisará desenhar o mecanismo primeiro. Sugira qual passo deste mecanismo é provavelmente o passo lento e como a cinética poderia ser observada.



4. Observe as reações abaixo. Qual seria o efeito da mudança de solvente nessas reações? As reações seriam aceleradas ou retardadas por uma mudança de um solvente polar para um solvente apolar?





Equilíbrio, velocidade e mecanismo

Problemas

5. Comente sobre o efeito do ácido e da base nesses equilíbrios.

