

# QFL-1322 – Reatividade de Compostos Orgânicos

2º Semestre de 2020

Docente: Josef Wilhelm Baader B04 sup, sala 0462  
[wjbaader@iq.usp.br](mailto:wjbaader@iq.usp.br) fone: 3091 1853

Horário: 2ª's feiras, 10:00 às 11:40 horas  
6ª's feiras, 14:00 às 15:40 horas

Local: Google Meet

## Avaliação:

$$M = (P1 + 1,5 P2 + 2,0 P3) / 4,5$$

aprovação:  $M \geq 5$

recuperação:  $M \geq 3$

reprovados:  $M < 3$

**DATAS:** P1: 26/10/2020

P2: 27/11/2020

P3: 15/01/2021

P<sub>Sub</sub>: 22/01/2021

(P<sub>Sub</sub> **sobre toda a matéria**)

Prova Substitutiva “aberta”!

**Objetivos:** Apresentar modelos mecanísticos para reações orgânicas e métodos para a determinação dos mesmos.

### **Programa da Disciplina:**

**0. Considerações Gerais sobre Reações Orgânicas** (Cinética vs. Termodinâmica, Reações Estereosseletivas e Estereoespecíficas, Postulado de Hammond.

**1. Substituição nucleofílica alifática:** mecanismos ( $S_N1$  e  $S_N2$ ); cinética e esterequímica; reatividade: substrato, nucleofilicidade, grupo de partida, polaridade do solvente.

**2. Reações de eliminação *beta*:** mecanismos ( $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_1CB$ ), régio- e estereoquímica; reatividade; competição entre substituição e eliminação.

**3. Adição eletrofílica a alcenos:** mecanismos, regio- e estereoquímica; adição de  $X_2$ ,  $HX$ ,  $H_2O$  e hidroxilação.

**4. Reações radiculares:** reações de substituição radicalar; halogenação de alcanos: mecanismo, reatividade e seletividade; geração e estabilidade de radicais; principais reações.

**5. Reações de adição nucleofílica a compostos carbonílicos:** adição nucleofílica (catálise ácida e básica); redução e adição de compostos organo-metálicos: estereoquímica e utilidade sintética; reações de adição–eliminação: mecanismos e reatividade.

**6. Reações de derivados de ácidos carboxílicos:** propriedades e reatividade de derivados de ácido carboxílico; mecanismos de hidrólise de ésteres.

**7. Reações de enóis e enolatos:** estabilidade e reatividade de enóis; halogenação; reações de condensação: mecanismos e exemplos (condensação aldólica, alquilação de enóis).

**8. Substituição eletrofílica aromática:** aromaticidade; mecanismo da  $S_EAr$ ; efeito dirigente de substituintes; reatividade; aplicações sintéticas.

## Livros para acompanhar o curso:

1. Organic Chemistry, P. Y. Bruice, 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey, 1998.

*Tem também uma edição em português (Pearson, 2006).*

2. Organic Chemistry – Structure and Function, K. P. C. Vollhardt e N. E. Schore, 3a ed., Freeman, New York, 2000.

*Já tem também uma edição em português.*

3. Química Orgânica, G. Solomons e C. Fryhle, 7a ed., LTC, Rio de Janeiro, 2001.

4. Organic Chemistry, J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Oxford, Oxford, 2001.

5. Substâncias Carboniladas, P.R.R. Costa, R.A. Pilli, S. Pinheiro, M.L.A.A. Vasconcellos; Artmed Editora S.A., 2003.

## **Conselhos de Como Estudar para esta Disciplina:**

Os conceitos básicos estudados na disciplina anterior são necessários para a compreensão da matéria desta disciplina e serão cobrados.

***Revise a matéria anterior, caso você não lembre!***

Utilize o caderno e/ou transparências apenas como um guia.

## **Estude pelo livro!**

- **Escreva** enquanto estuda.
- Resolva exercícios. Participe das aulas de exercícios e da Monitoria.
- Discuta a matéria com colegas.

# ***Como os Compostos Orgânicos Reagem***

Para que as moléculas orgânicas reajam devem possuir *energia suficiente* para vencer as repulsões eletrostáticas entre seus orbitais externos, e serem *corretamente orientadas*.

A energia necessária para ocorrer uma reação é chamada de energia de ativação:

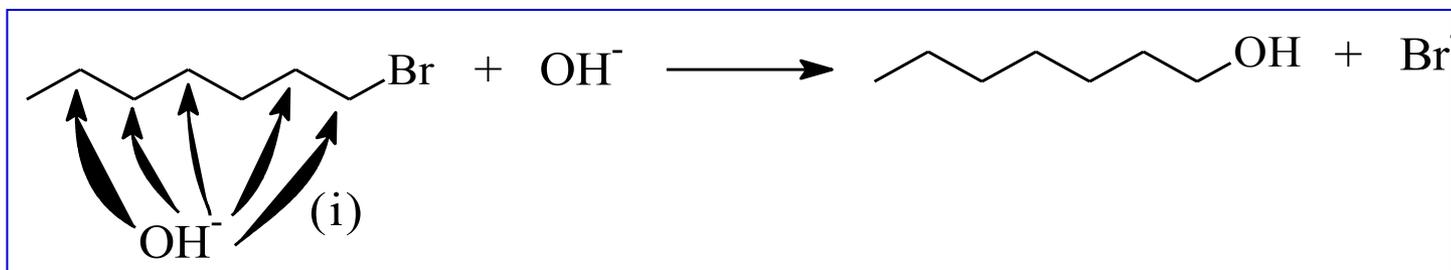
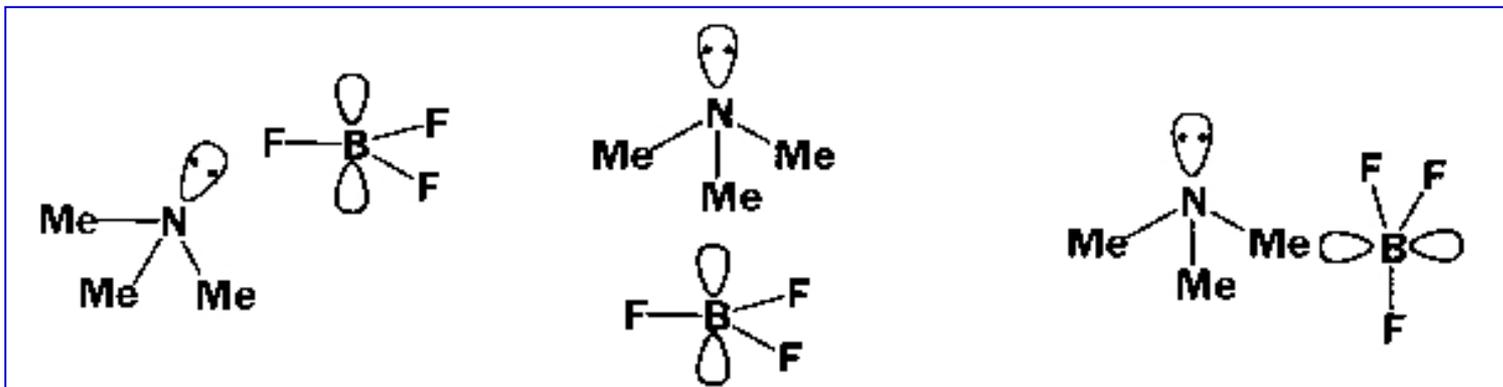
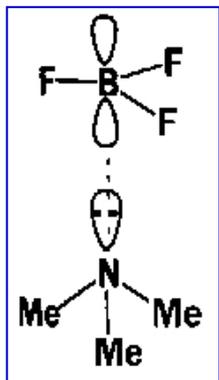
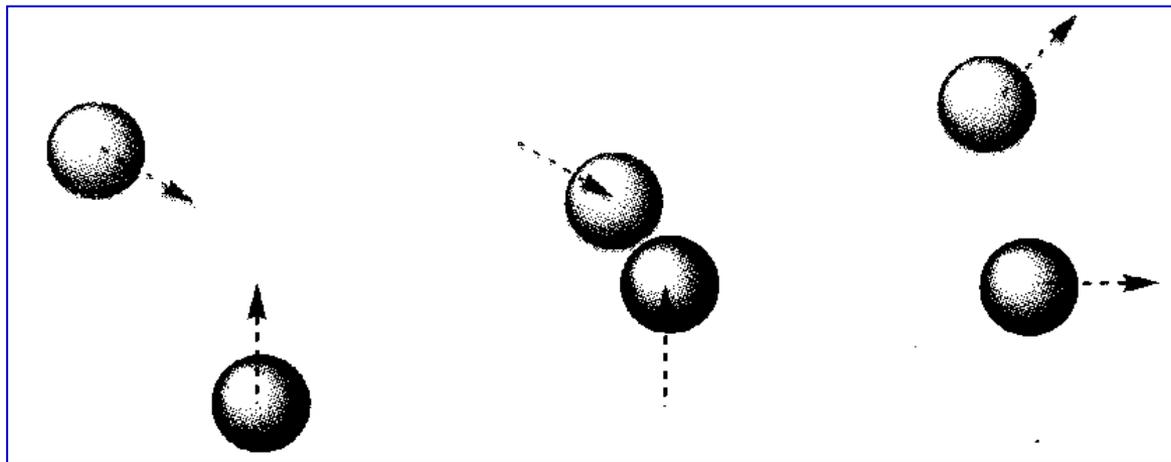
**A energia livre de ativação de reações químicas é dada por:**

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Onde a entalpia de ativação  $\Delta H^\ddagger = \Delta E^\ddagger - RT$ ;  $\Delta S^\ddagger$  é a entropia.

O termo  $\Delta H^\ddagger$  é relacionado à parte energética (quebra e formação de ligações);

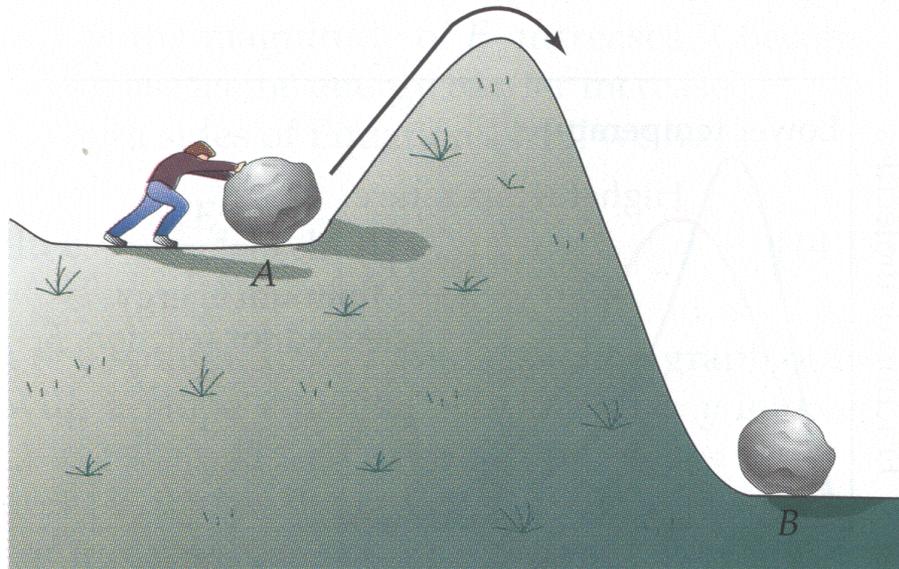
O termo  $\Delta S^\ddagger$  é relacionado à parte entrópica, ou seja, à orientação das moléculas;



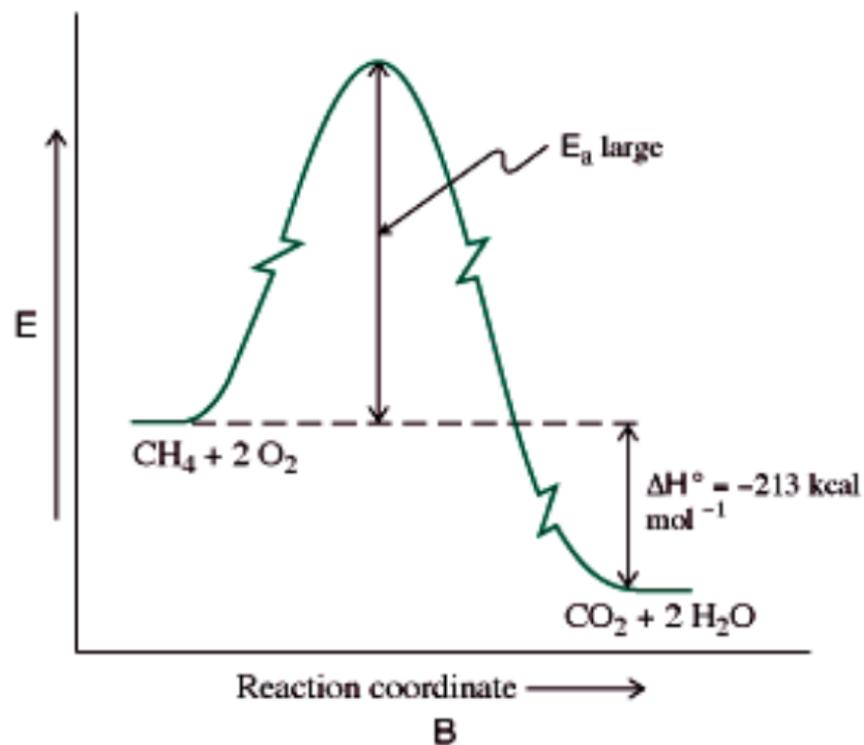
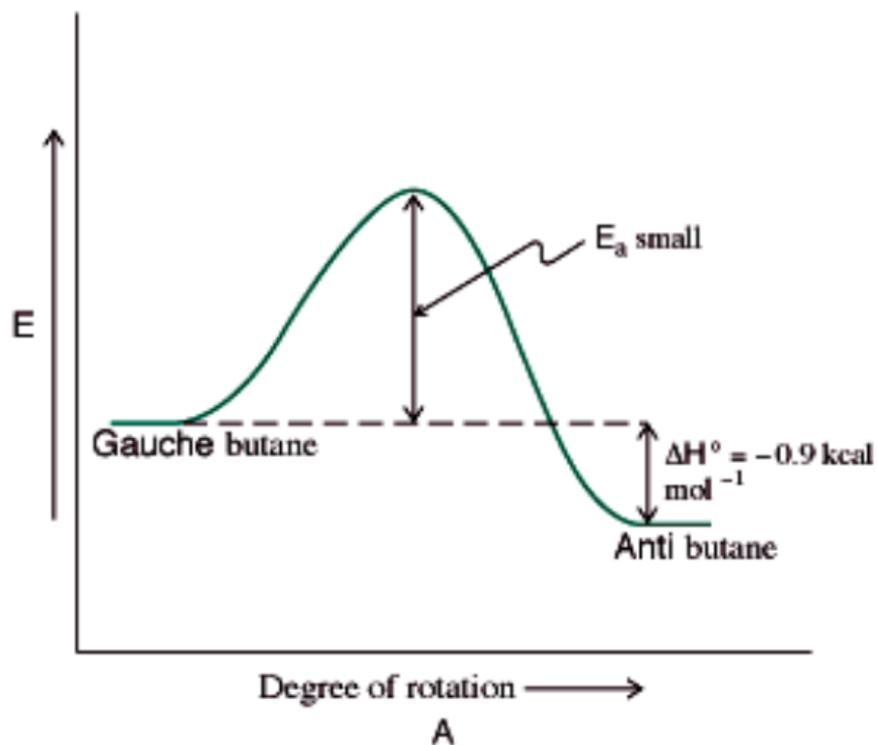
# Energia de Ativação

Energia de Ativação:

- i) Energia mínima necessária para uma reação química ocorrer.
- ii) Uma energia de ativação baixa significa que uma reação irá ocorrer rapidamente, enquanto que uma energia de ativação elevada significa que a reação irá ocorrer lentamente.
- iii) Mede a diferença de energia entre os reagentes e o estado de transição.



Alta  $E_a$  está relacionada com o fato que a quebra da ligação precede a formação da ligação.



O arranjo particular dos átomos no topo da barreira é chamado de **estado de transição**. É possível determinar a estrutura do estado de transição?

# Constantes de Velocidade e Energia de Ativação

Equação de Eyring:

**Teoria do estado de transição**

$$k_2 = \frac{k' T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

$k_2$ : constante de velocidade (bimolecular)

$k'$ : constante de Boltzmann

$h$ : constante de Planck

$R$ : constante de Rydberg

com:  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$

$$k_2 = \frac{k' T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad \ln \frac{k_2}{T} = \ln \frac{k'}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T}$$

Um gráfico de  **$\ln(k_2/T)$**  versus  **$1/T$**  fornece uma reta; da **inclinação** obtém-se a entalpia de ativação  **$\Delta H^\ddagger$**  e do **intercepto** a entropia de ativação  **$\Delta S^\ddagger$** .

# Significado da Entropia de Ativação

$\Delta S^\ddagger$  indica o "grau de ordem" do E.T. relativo aos reagentes:

$\Delta S^\ddagger : \sim 0$             ordem não muda

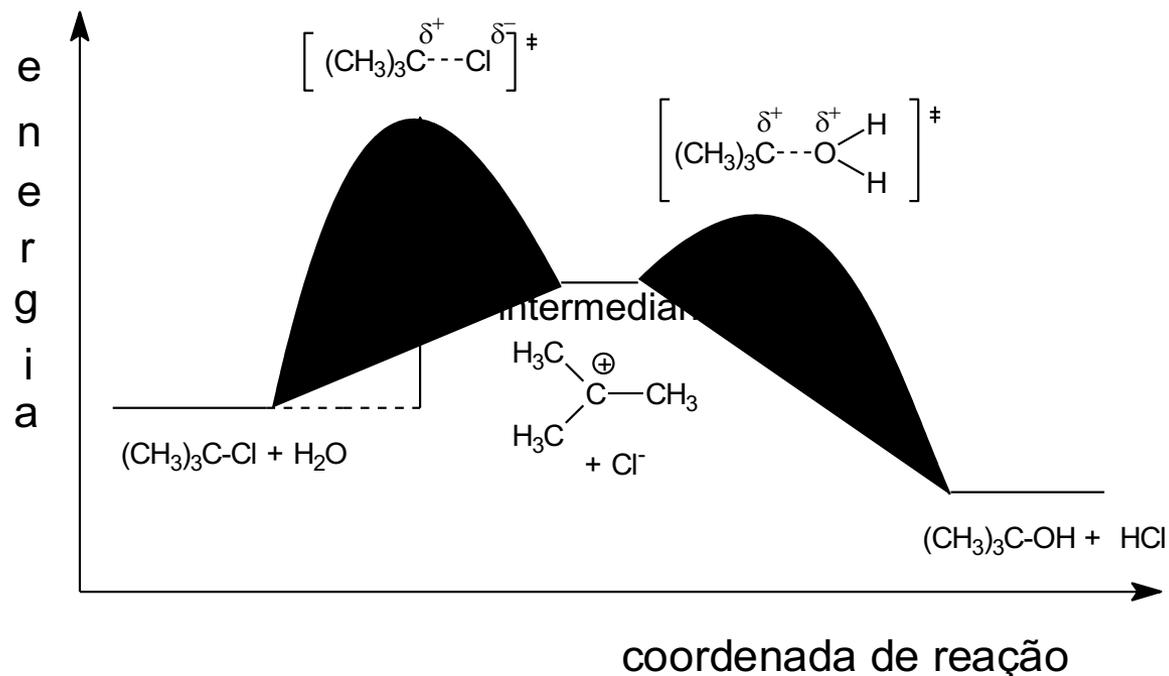
$\Delta S^\ddagger : < 0$             ordem aumenta

$\Delta S^\ddagger : > 0$             ordem diminui



Procure alguns exemplos de reações com valores de  $\Delta S^\ddagger$  positivos, negativos e perto de zero. Quais tipos de reação devem mostrar entropias de ativação com valores altos positivos e negativos ?

# Intermediários e Estados de Transição



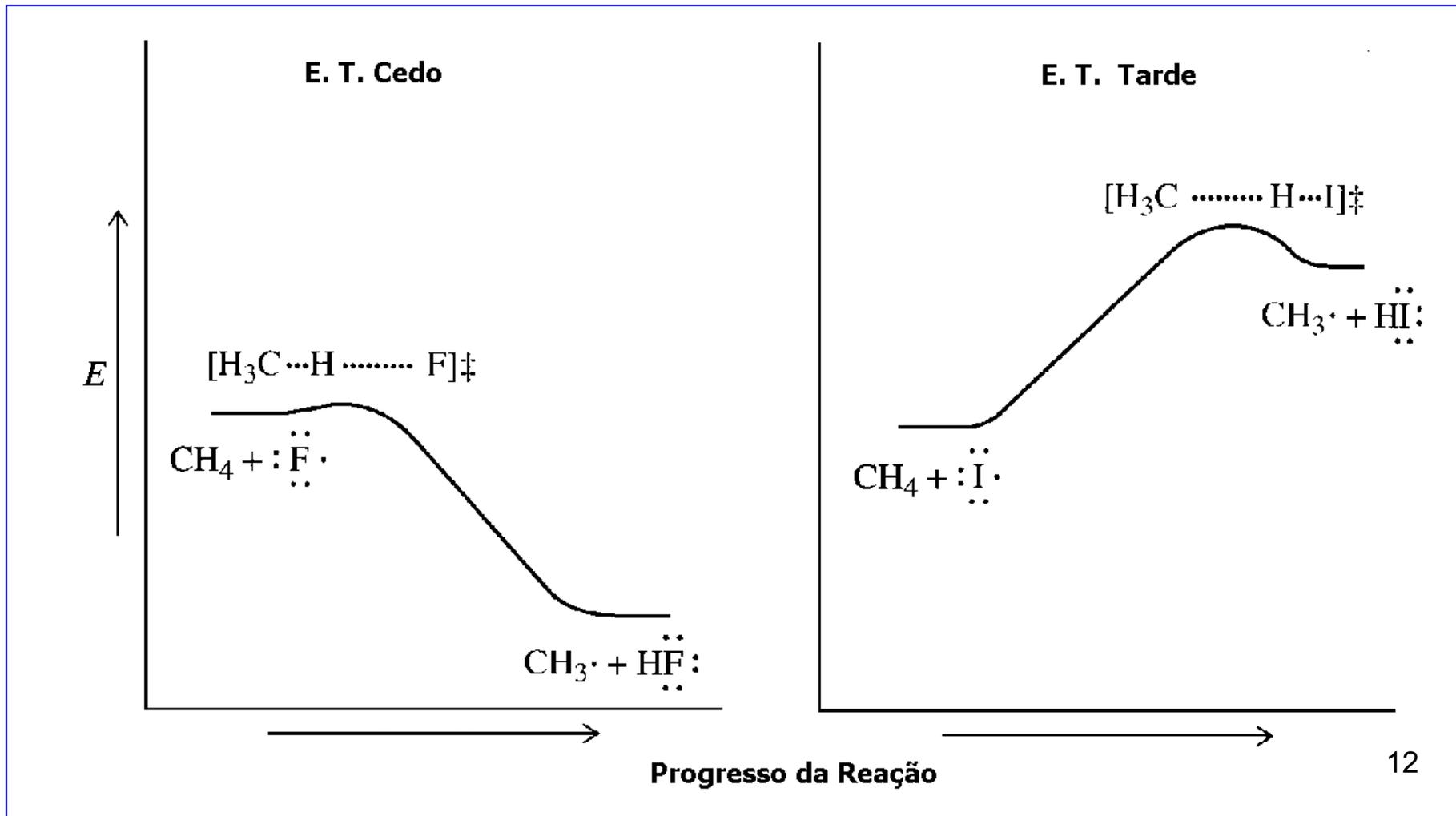
	ESTADO DE TRANSIÇÃO	INTERMEDIÁRIO
tempo de vida ( $t_{1/2}$ )	$< 10^{-12}$ s	$> 10^{-12}$ s *
Identificação	<b>não detectável</b>	<b>detectável **</b>

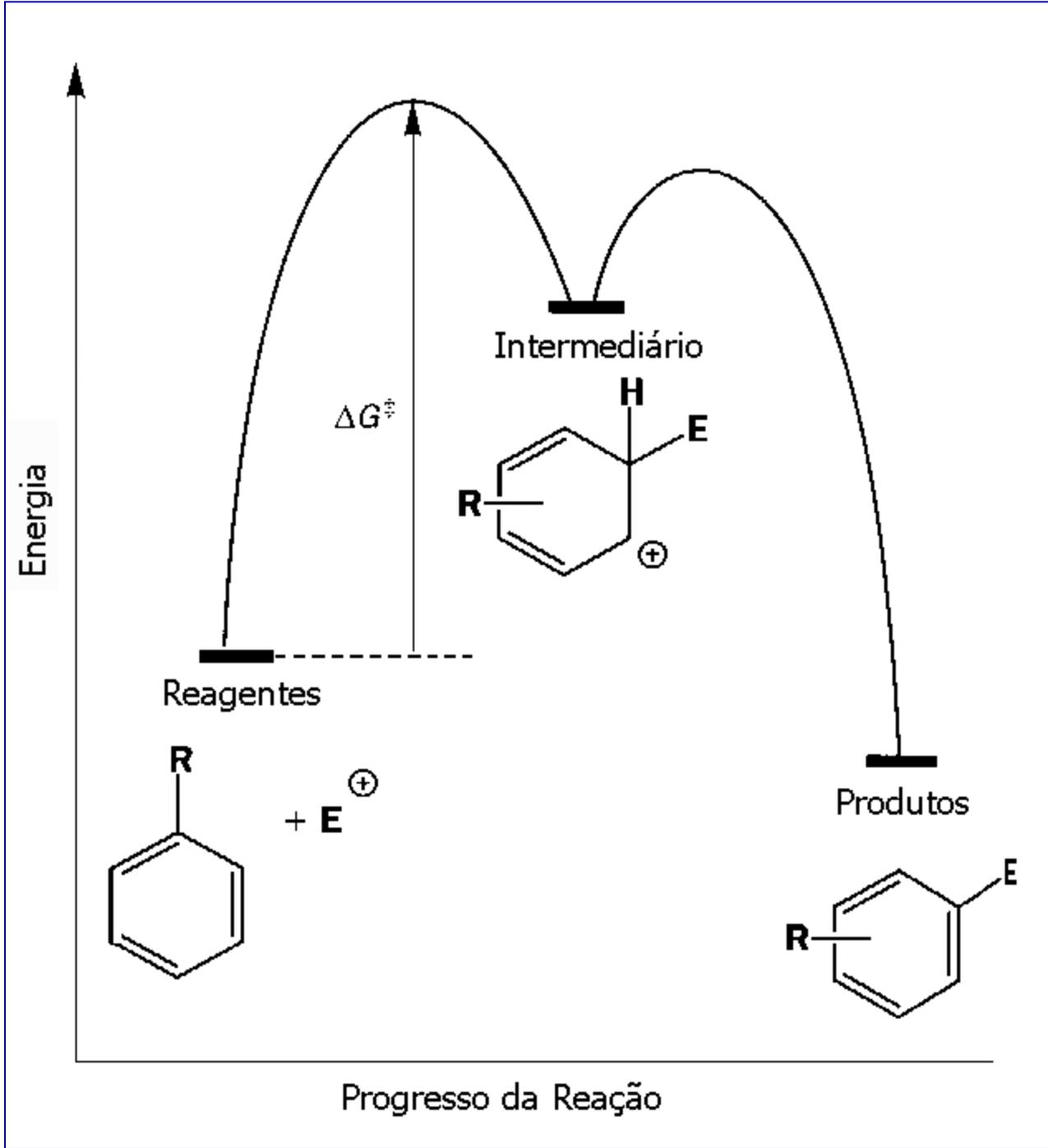
\* Tempo de vibração de molécula orgânica;

\*\* métodos espectroscópicos, sequestro, isolamento.

# Postulado de Hammond

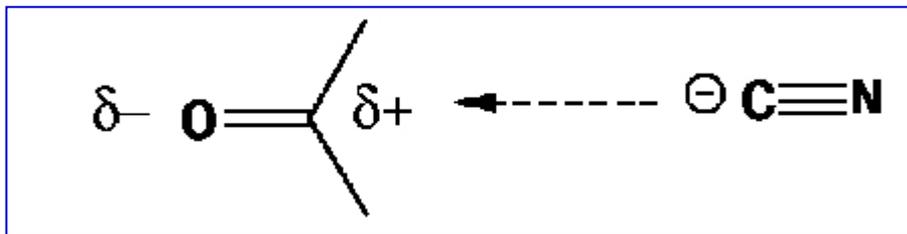
Em reações **exotérmicas** (exergónicas), a estrutura do estado de transição (E.T.) é próxima à estrutura dos **reagentes** e em reações **endotérmicas** (endergónicas), a estrutura do E.T. é próxima à dos **produtos (intermediários)**.



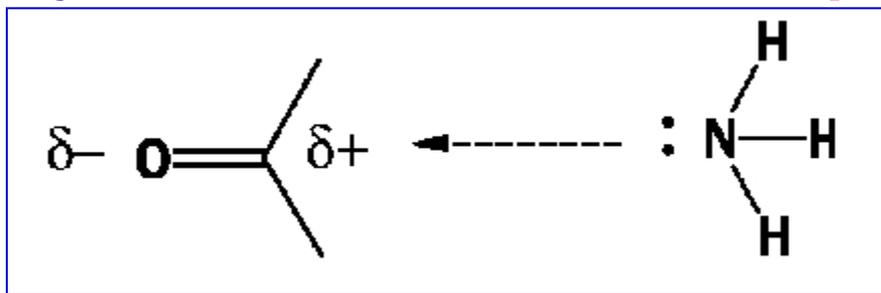


As moléculas reagem por atração entre cargas e/ou entrosamento entre os orbitais moleculares.

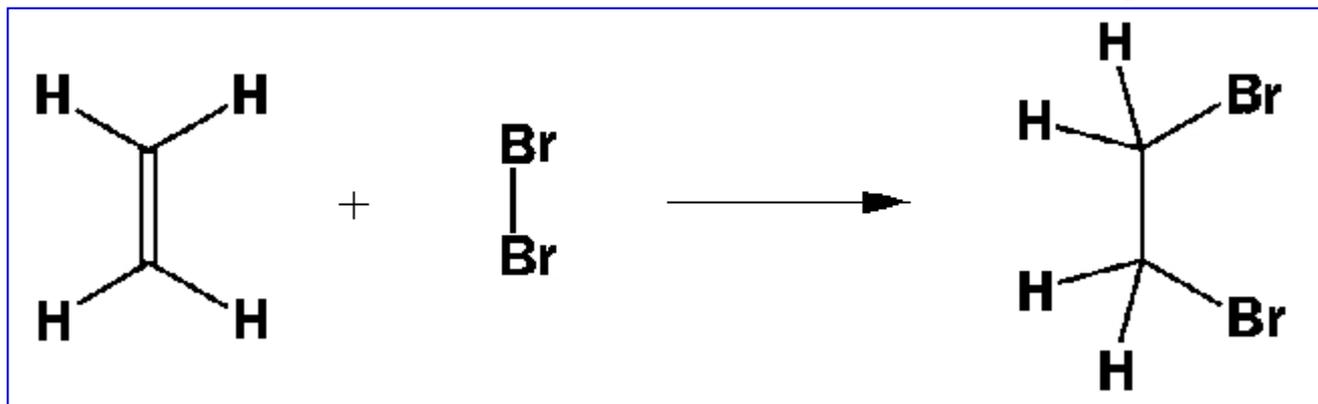
### **Atração eletrostática *íon-dipolo***



### **Atração eletrostática *molécula-dipolo***



### ***Entrosamento de orbitais de moléculas apolares***



# Nucleófilos

Nucleófilos são espécies ricas em elétrons que doam elétrons de alta energia para orbitais vazios de eletrófilos.

Tipos de Nucleófilos:

- i) Par de elétrons não ligante não compartilhado em espécies neutras ou carregadas negativamente. Exemplos?
- ii) Orbitais preenchidos  $\pi$ . Exemplo?
- iii) Ligações  $\sigma$ . Exemplo?

## Eletrófilos

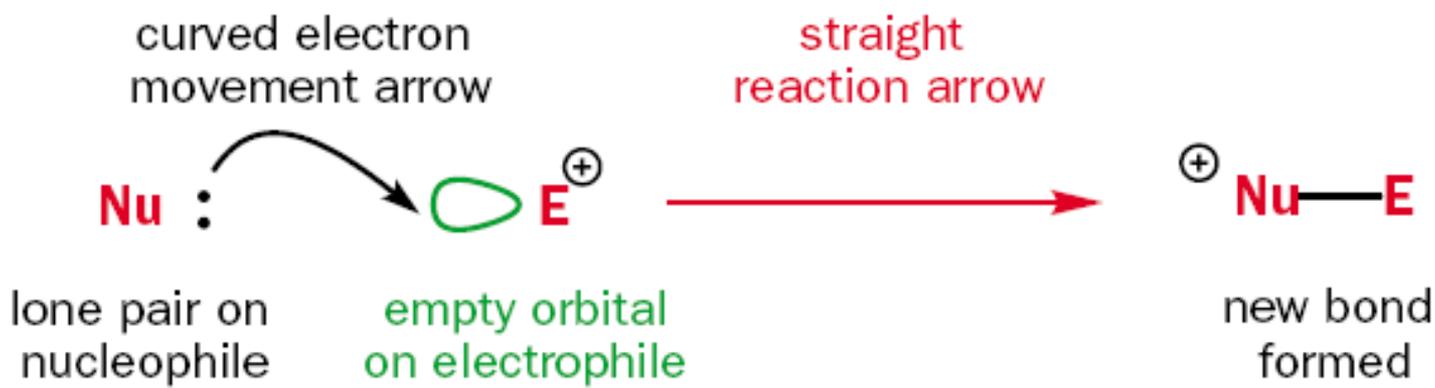
Eletrófilos são espécies deficientes em elétrons neutras ou carregadas positivamente com um orbital atômico vazio ou um orbital anti-ligante de baixa energia.

Um ácido é um tipo especial de eletrófilo.

Tipos de eletrófilos:

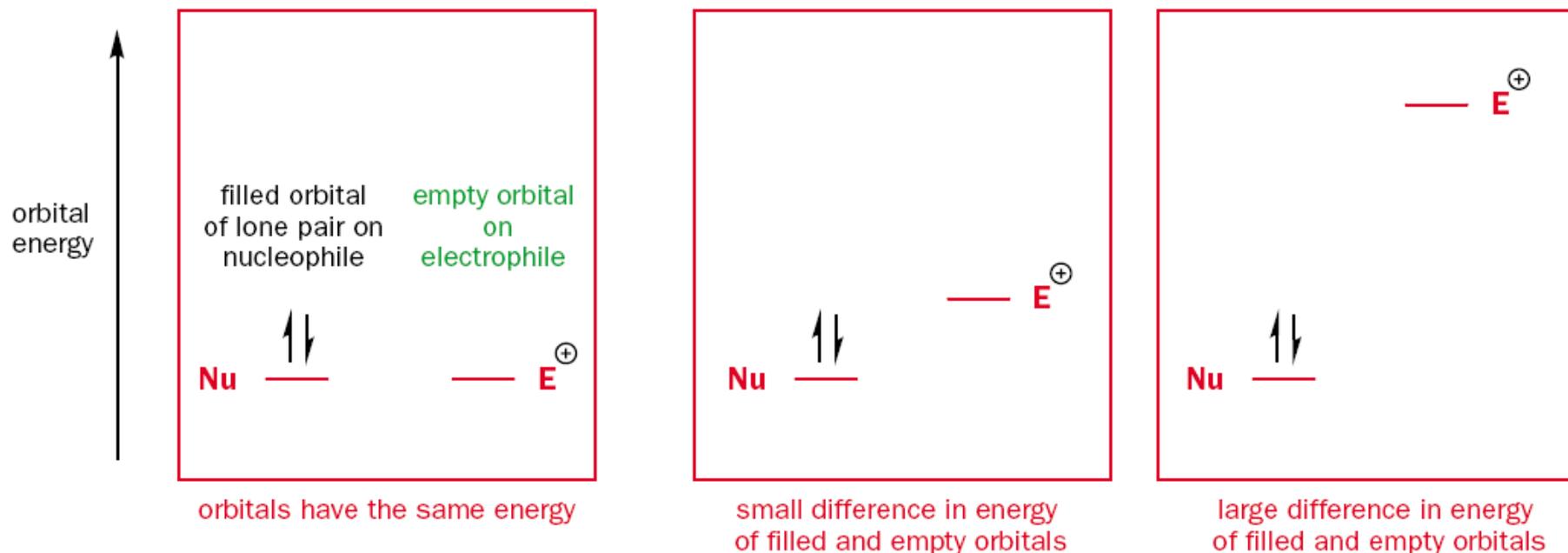
- i) Orbital atômico vazio. Exemplos?
- ii) Orbital anti-ligante:  $\pi^*$  e  $\sigma^*$ . Exemplos?

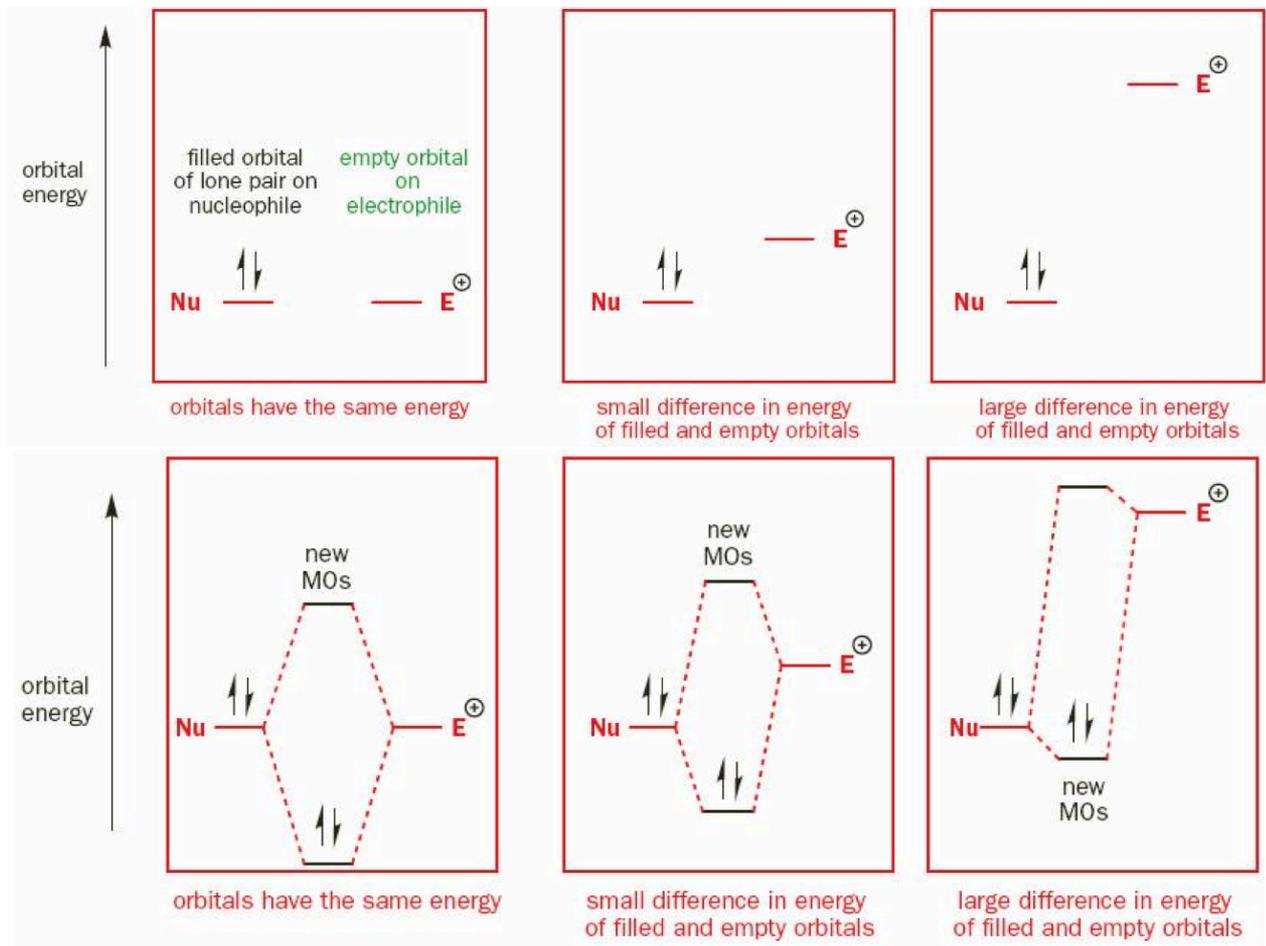
As reações orgânicas ocorrem pela interação entre um orbital cheio e um vazio. Os orbitais mais importantes para entender a reatividade são os orbitais de fronteira: HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).



A grande maioria das reações orgânicas são polares, envolvendo fluxo de elétrons de um nucleófilo para um eletrófilo.

Os orbitais devem ter uma energia similar para que a interação seja efetiva. Elétrons devem passar de um orbital preenchido para um orbital vazio. Orbitais preenchidos naturalmente tendem a ser de menor energia do que os orbitais vazios.

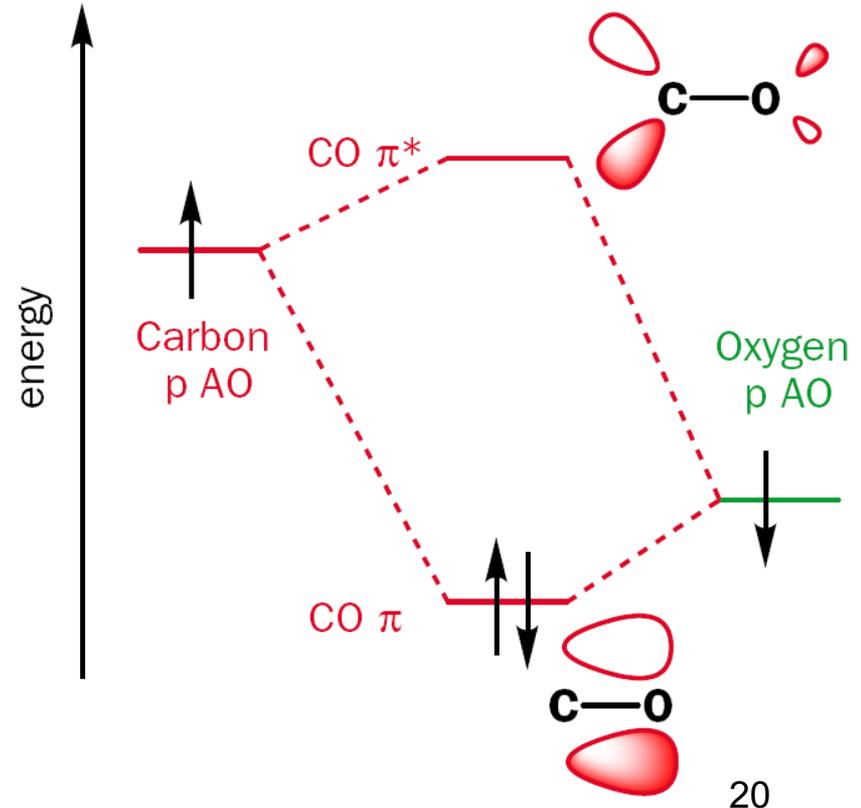
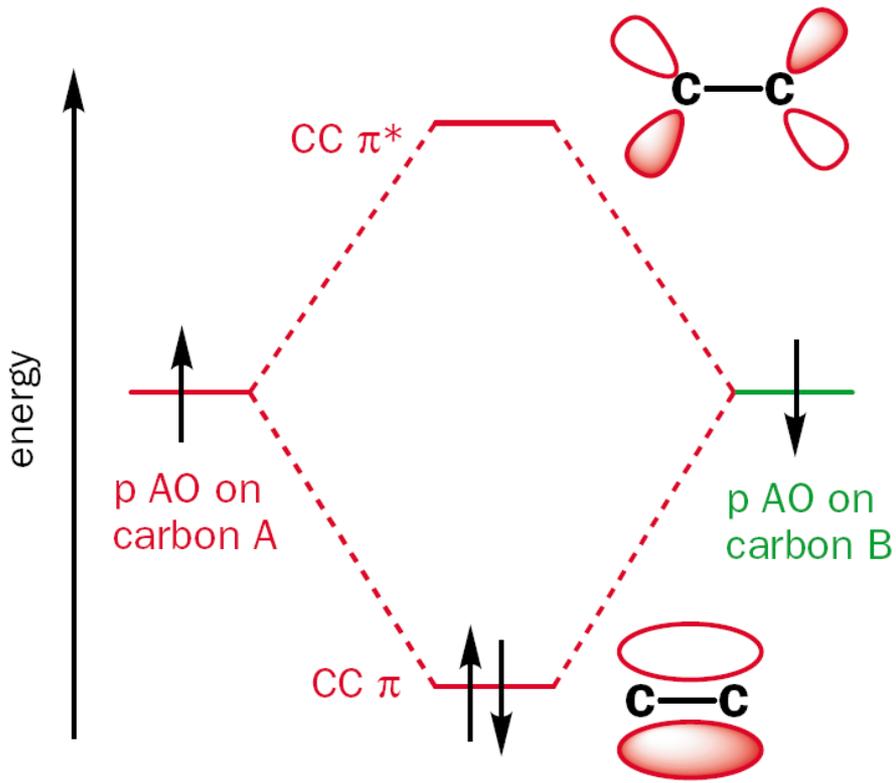


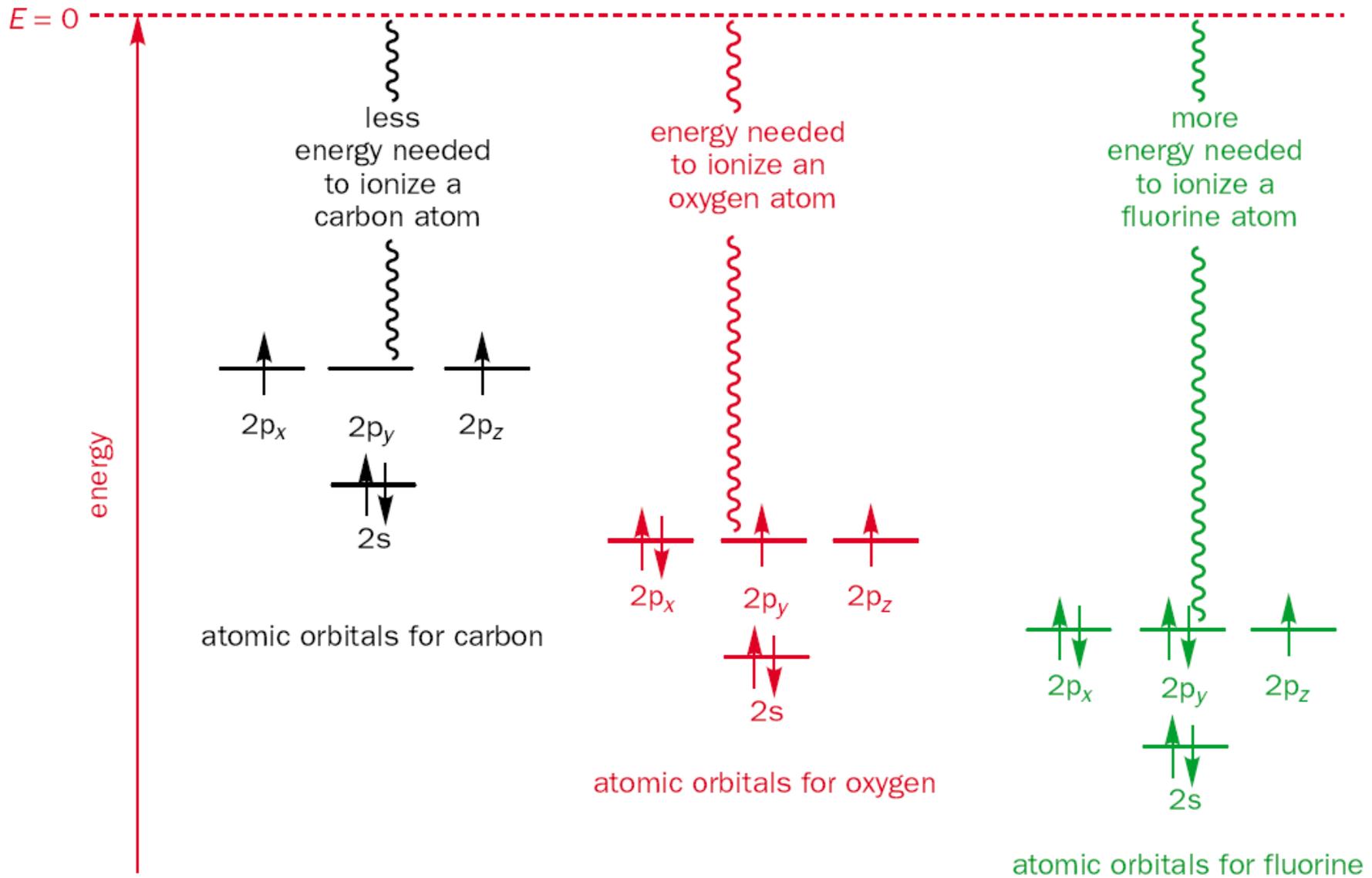


Reactivity Order

**Quanto menor a diferença de energia entre o HOMO do nucleófilo e o LUMO do eletrófilo, maior a interação dos orbitais**

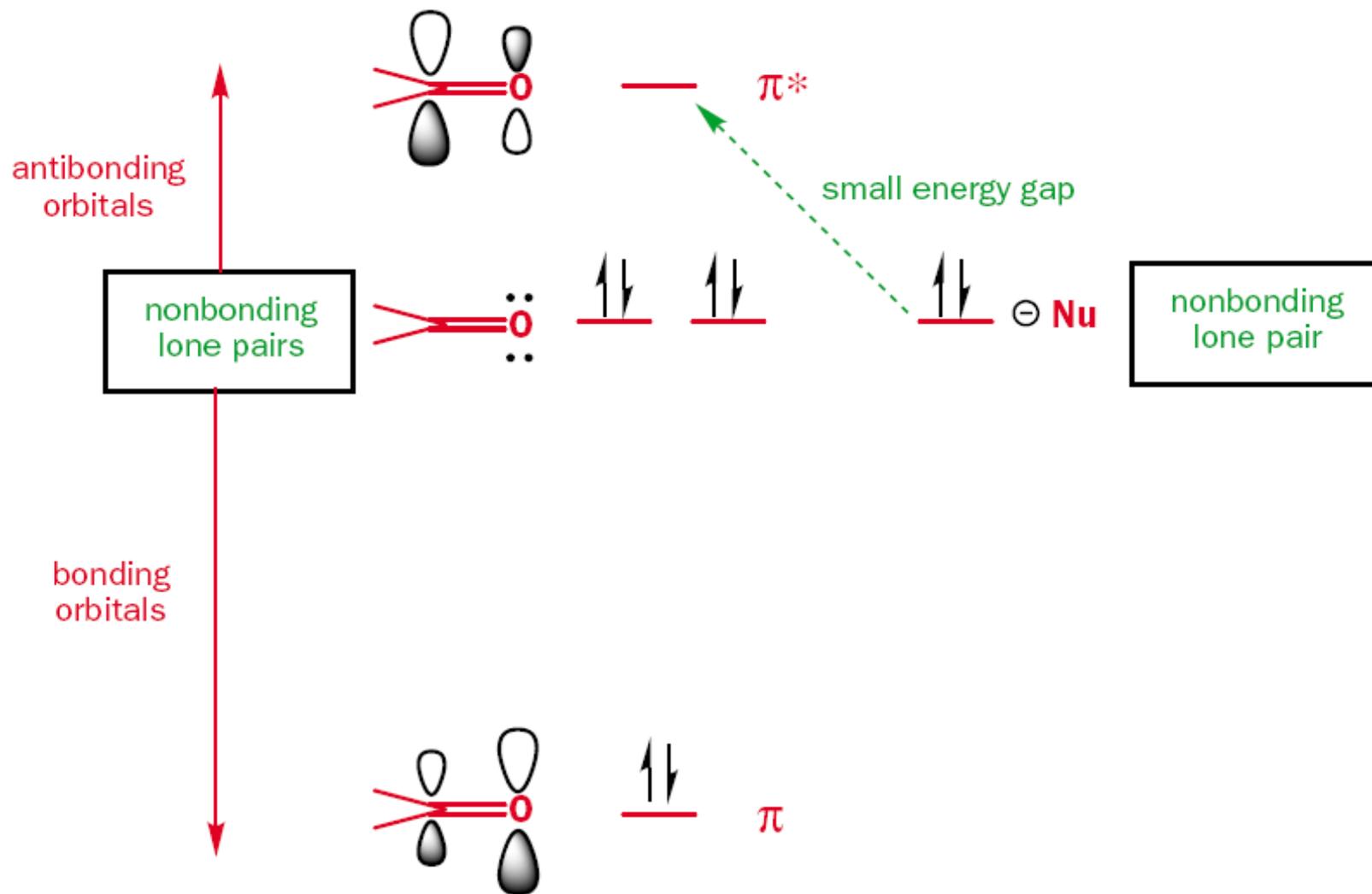
# Ligação $\pi$ C=C e C=O



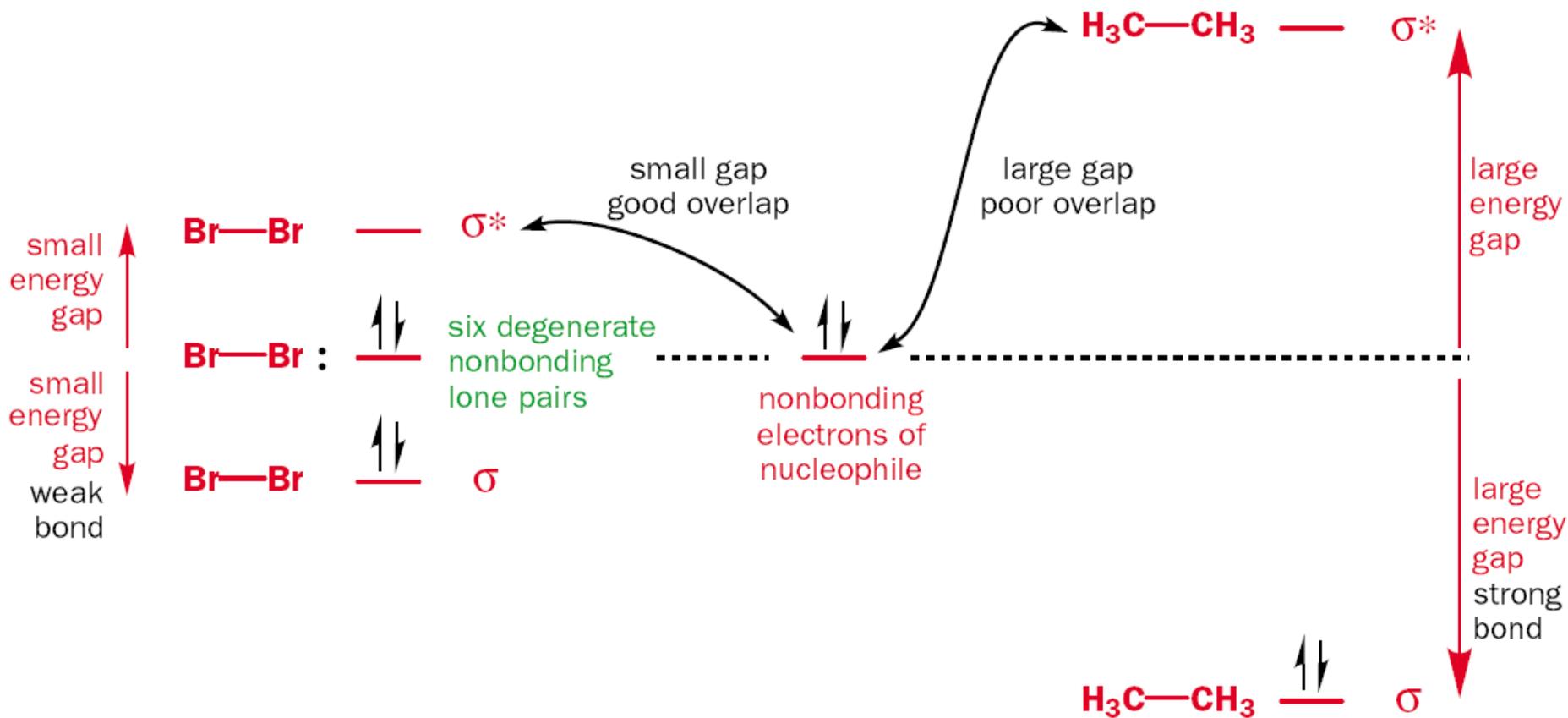


Quanto mais eletronegativo o átomo, menor a energia dos orbitais atômicos.

# Interação da Ligação $\pi$ C=O com Nu



# Interação de Bromo com Nu



Bromo é fortemente eletrofílico, pois tem uma ligação  $\sigma$  muito fraca Br-Br. Uma ligação  $\sigma$  fraca significa uma pequena diferença de energia entre os orbitais ligante e anti-ligante.