

QFL-1322 – Reatividade de Compostos Orgânicos

2º Semestre de 2015

| | | |
|------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Docente: | Josef Wilhelm Baader wjbaader@iq.usp.br | B12 sup, sala 1257 fone: 3091 1853 |
| Horário: | 2ª's feiras, 08:00 às 09:40 horas 5ª's feiras, 14:00 às 15:40 horas | |
| Monitoria: | A COMBINAR | |
| Local: | Queijinho A1 | |

Avaliação:

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

aprovação: $M \geq 5$

recuperação: $M \geq 3$

reprovados: $M < 3$

DATAS: P1: 17/09/2015

P2: 29/10/2015

P3: 26/11/2015

P_{Sub}: 03/12/2015

(P_{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:

- 1. Adição eletrofílica a alcenos:** mecanismos, regio- e estereoquímica; adição de X_2 , HX , H_2O e hidroxilação.
- 2. Reações de eliminação *beta*:** mecanismos (E_1 , E_2 e E_1CB), regio- e estereoquímica; reatividade; competição entre substituição e eliminação.
- 3. Substituição nucleofílica alifática:** mecanismos (S_N1 e S_N2); cinética e estereoquímica; reatividade: substrato, nucleofilicidade, grupo de partida, polaridade do solvente.
- 4. 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.
- 5. Reações de derivados de ácidos carboxílicos:** propriedades e reatividade de derivados de ácido carboxílico; mecanismos de hidrólise de ésteres.
- 6. Reações de enóis e enolatos:** estabilidade e reatividade de enóis; halogenação; reações de condensação: mecanismos e exemplos (condensação aldólica, alquilação de enóis).
- 7. Substituição eletrofílica aromática:** aromaticidade; mecanismo da S_EAr ; efeito dirigente de substituintes; reatividade; aplicações sintéticas.
- 8. Reações radiculares:** reações de substituição radicalar; halogenação de alcanos: mecanismo, reatividade e seletividade; geração e estabilidade de radicais; principais reações.

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.

Material Didático:

<http://www.iq.usp.br/wjbaader/Baader/Inicial.html>

Josef Wilhelm Baader – Ensino – QFL 2342

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 outros 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:

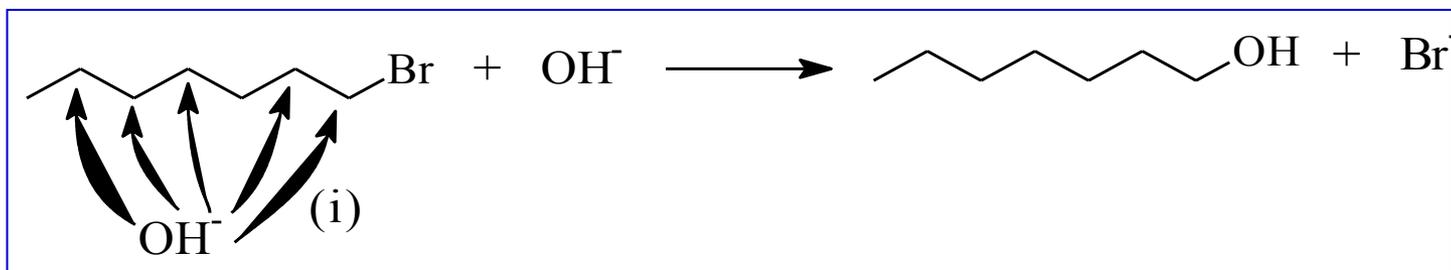
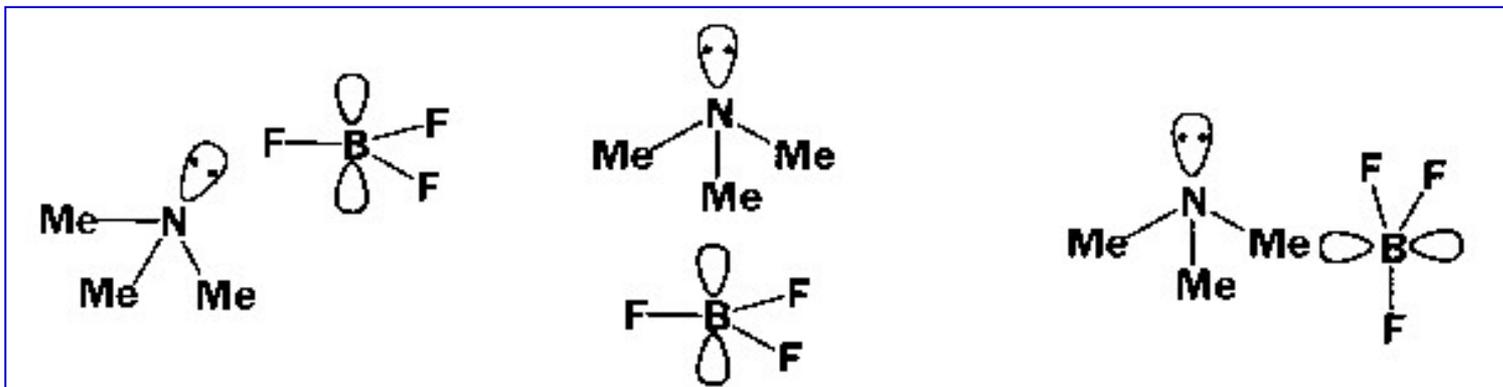
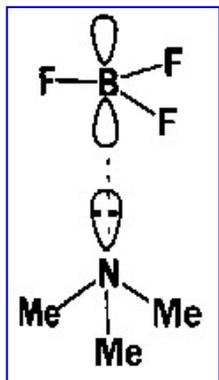
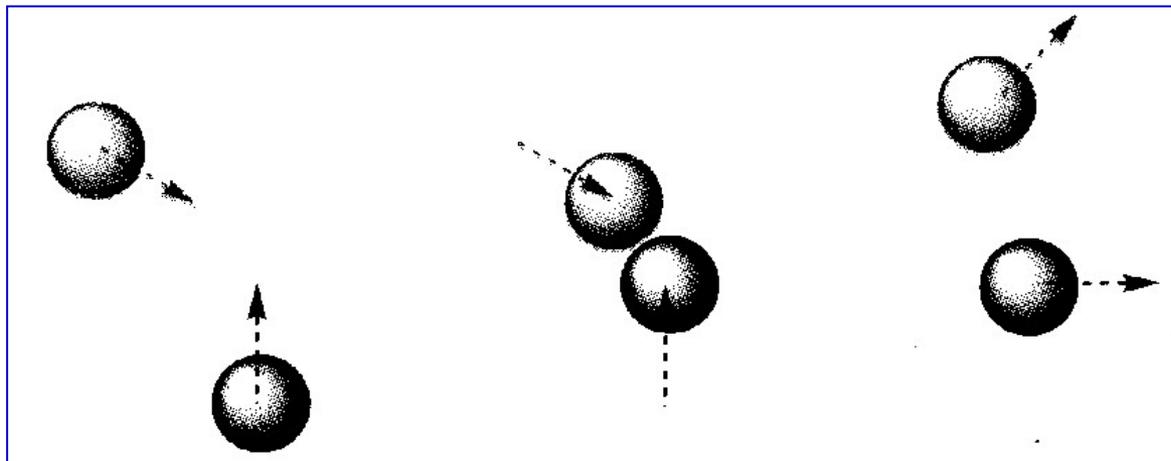
A energia livre de ativação de reações químicas é dada por:

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

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

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

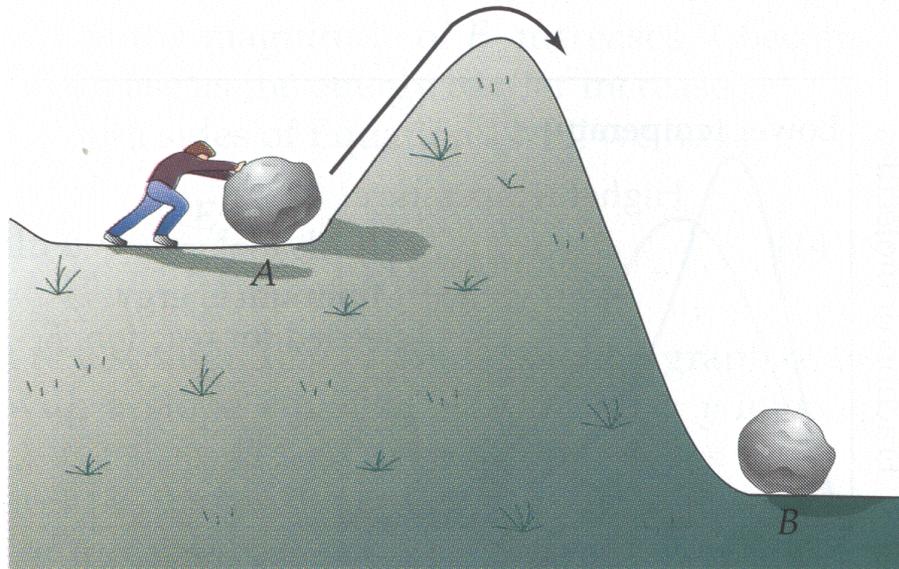
O termo ΔS^\ddagger é relacionado à parte entrópica, ou seja, à orientação das moléculas;



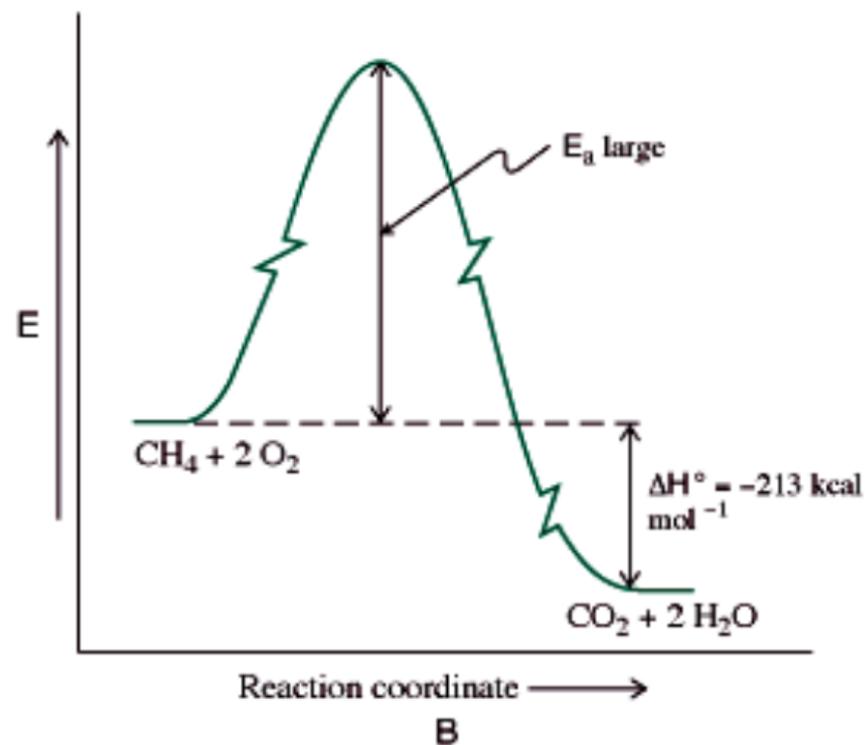
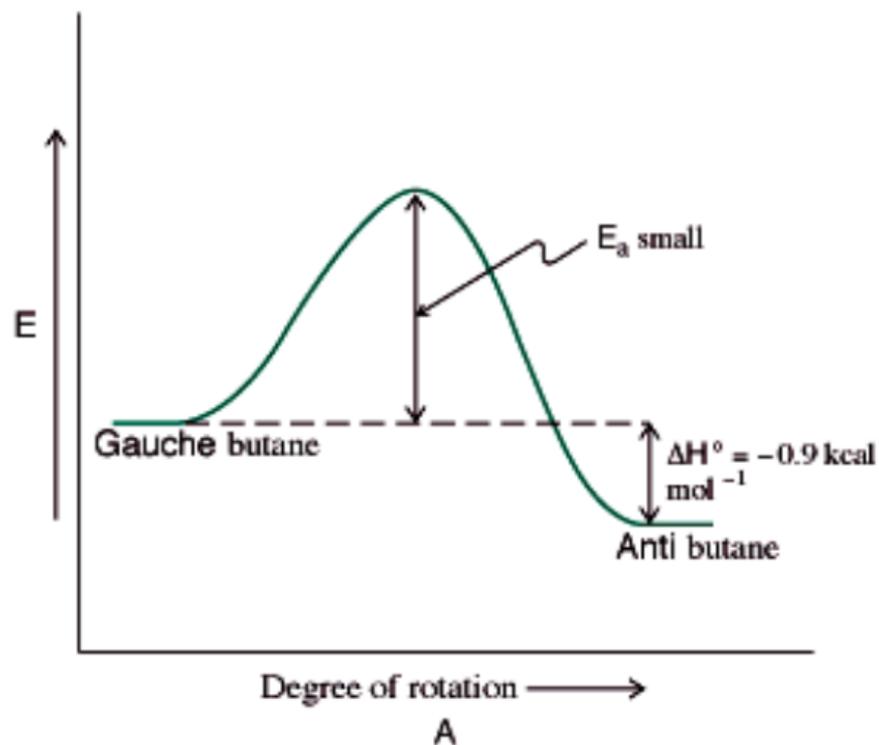
Energia de Ativação

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 **ΔH^\ddagger** e do **intercepto** a entropia de ativação **ΔS^\ddagger** .

Significado da Entropia de Ativação

ΔS^\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

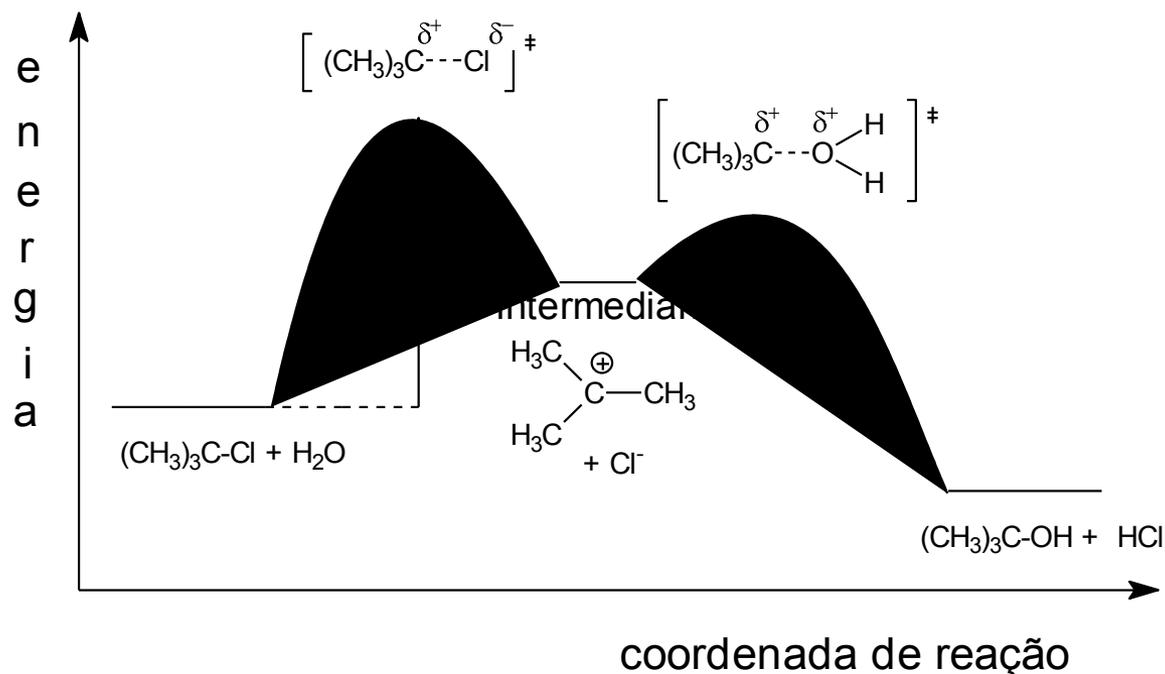
$\Delta S^\ddagger : > 0$ ordem diminui

$A + B \rightarrow [A...B]^\ddagger \rightarrow \text{produtos}$

$A \cdots B \rightarrow [A...B]^\ddagger \rightarrow \text{produtos}$

Procure alguns exemplos de reações com valores de ΔS^\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



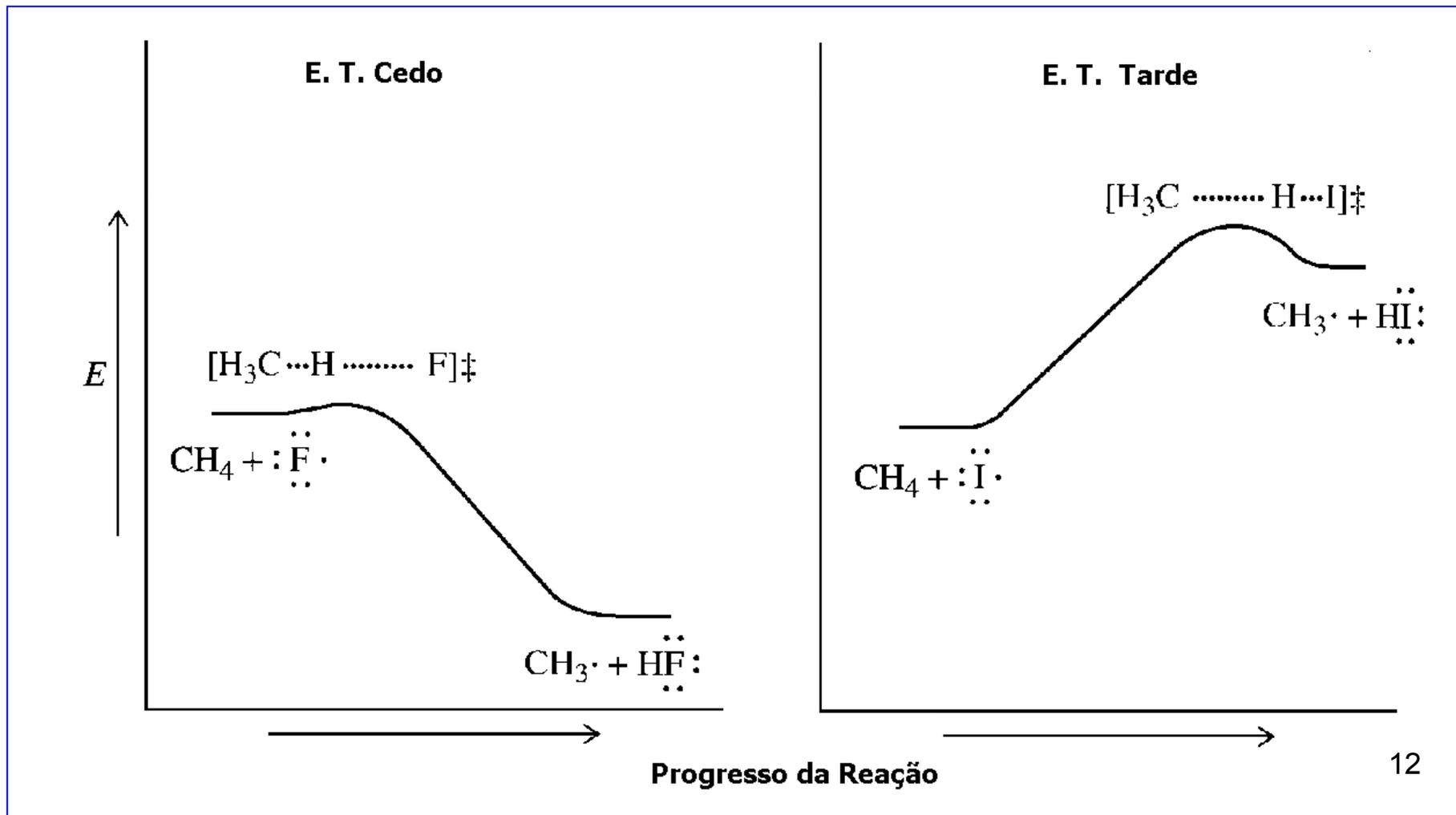
| | ESTADO DE TRANSIÇÃO | INTERMEDIÁRIO |
|-----------------------------|---------------------|------------------|
| tempo de vida ($t_{1/2}$) | $< 10^{-12}$ s | $> 10^{-12}$ s * |
| Identificação | detectável ** | não detectável ! |

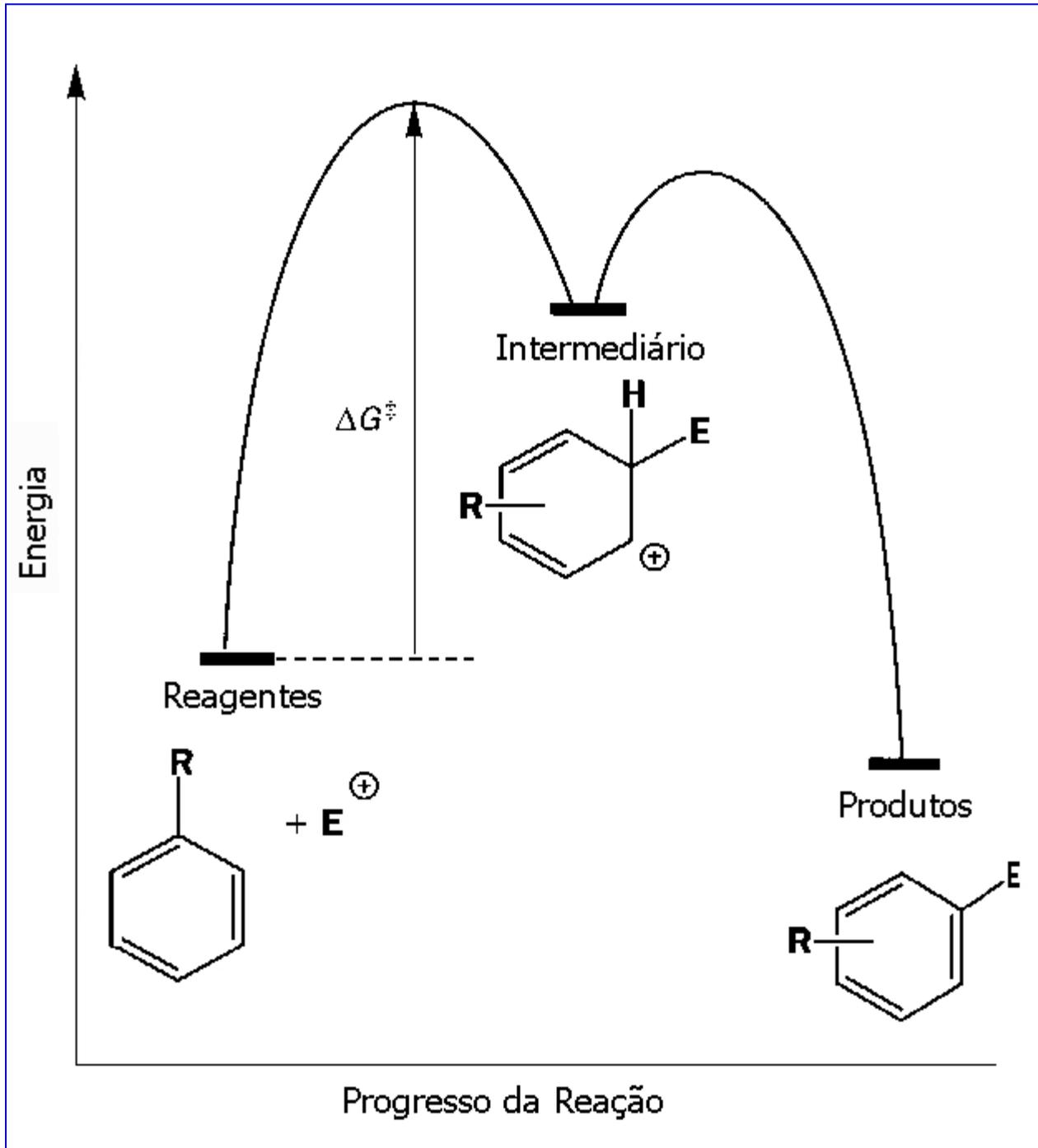
* Tempo de vibração de molécula orgânica;

** 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)**.



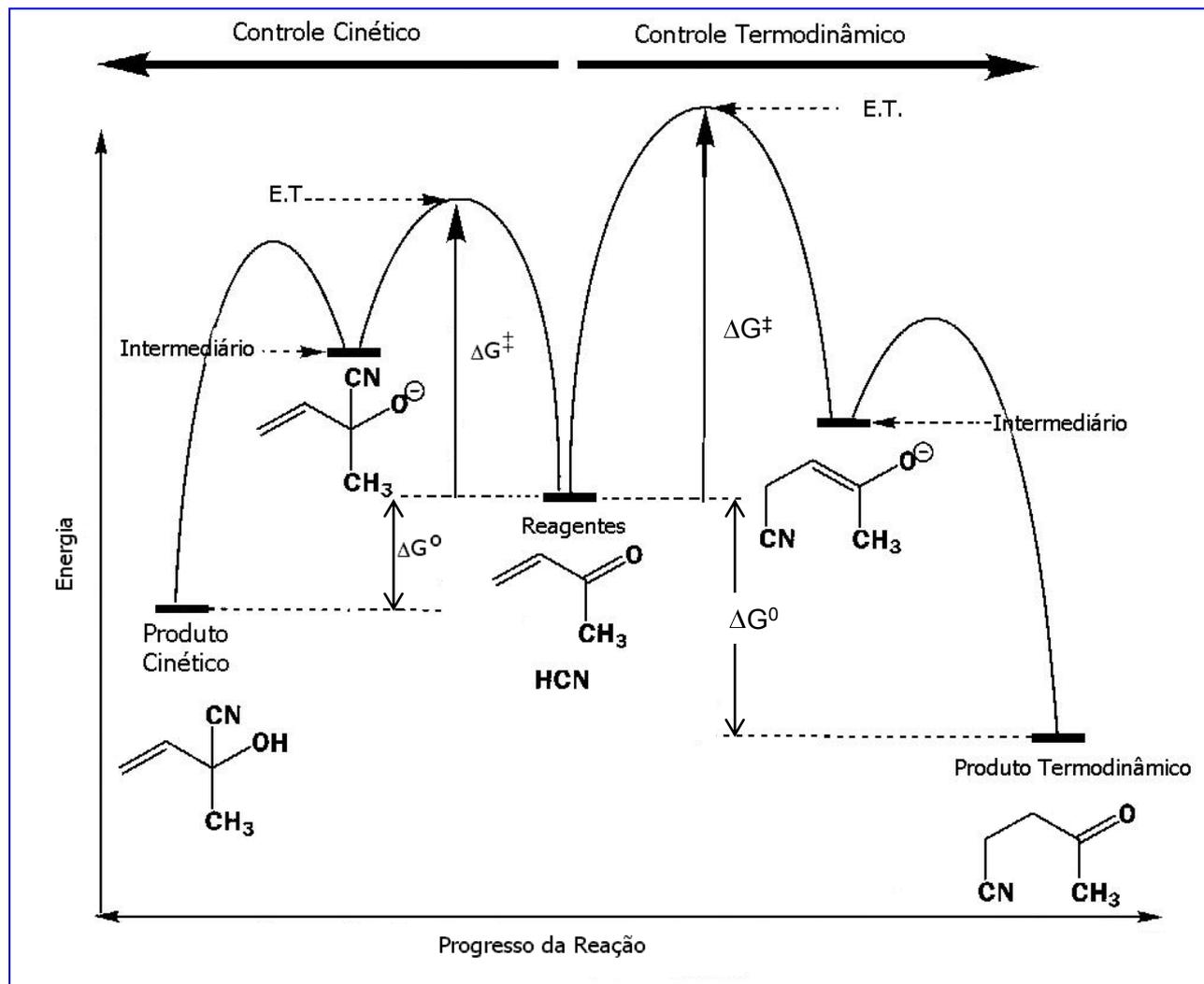
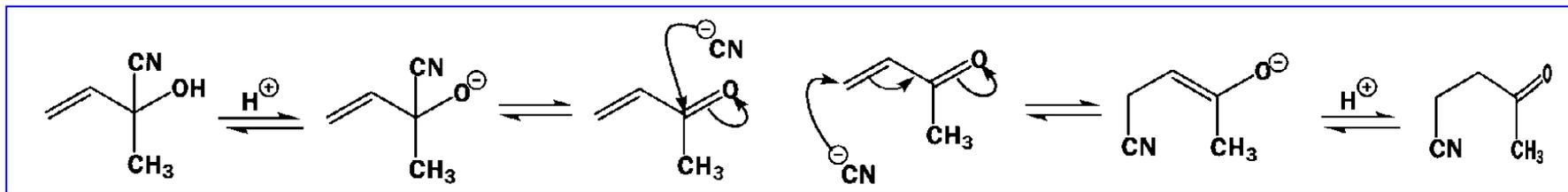


Controle cinético versus controle termodinâmico de reações

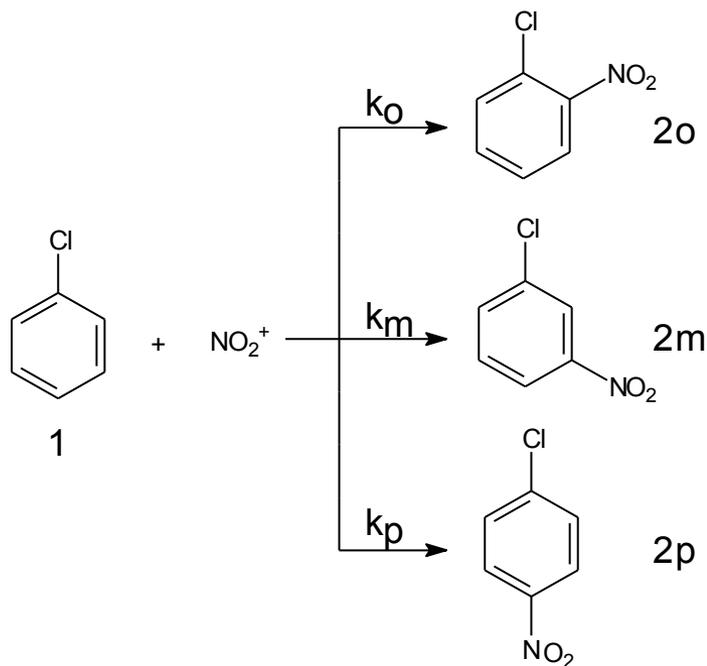
- No controle termodinâmico, a distribuição de produtos é determinada pela estabilidade termodinâmica dos produtos. O fator importante é o ΔG_0 para a formação de cada produto.
- No controle cinético, a distribuição dos produtos é determinada pela energia de ativação (ΔH^\ddagger) para a formação de cada produto, o fator importante é a energia do estado de transição, o qual leva ao produto.
- **A seguir, alguns exemplos para ilustrar o controle termodinâmico e o controle cinético:**

1. Adição de HCN a compostos carbonílicos α,β -insaturados:

O produto da adição de **HCN** a $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ depende da temperatura. Entre 5-10 °C forma-se a ciano-hidrina, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{OH})\text{CN}-\text{CH}_3$, a 80 °C o produto é **CN-CH₂-CHH-CO-CH₃**.



2. Nitração de Clorobenzeno



S_EAr são exemplos típicos de controle cinética; formação preferencial de produtos orto e para

Determinação das constantes de velocidade de formação de produtos:

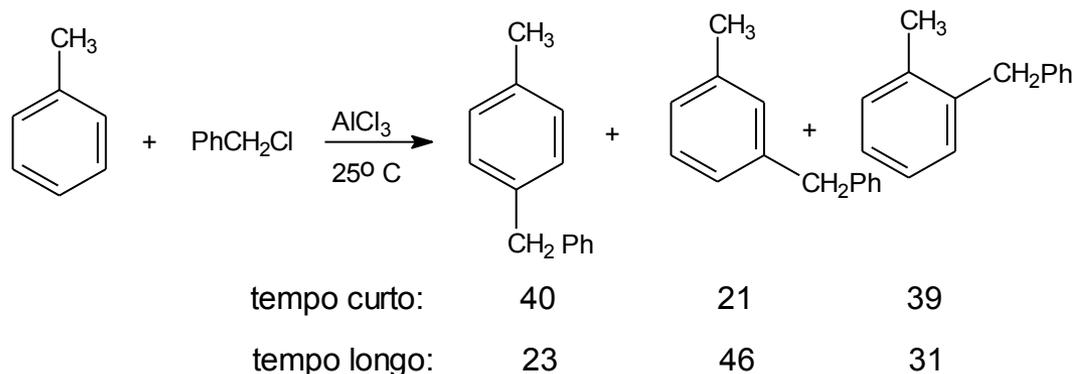
(i) Determinar a cinética de formação de cada produto.

(ii) Determinar a cinética de desaparecimento do reagente e a relação dos produtos.

Com: $[1o] : [1m] : [1p] = k_o : k_m : k_p$ e a equação abaixo.

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[1]}{dt} &= k [1] [NO_2^+] \\
 \frac{d[2o]}{dt} &= k_o [1] [NO_2^+] ; \quad \frac{d[2m]}{dt} = k_m [1] [NO_2^+] ; \quad \frac{d[2p]}{dt} = k_p [1] [NO_2^+] \\
 k &= k_o + k_m + k_p
 \end{aligned}$$

3. Reação de Friedel Crafts: Tolueno com cloreto de benzila



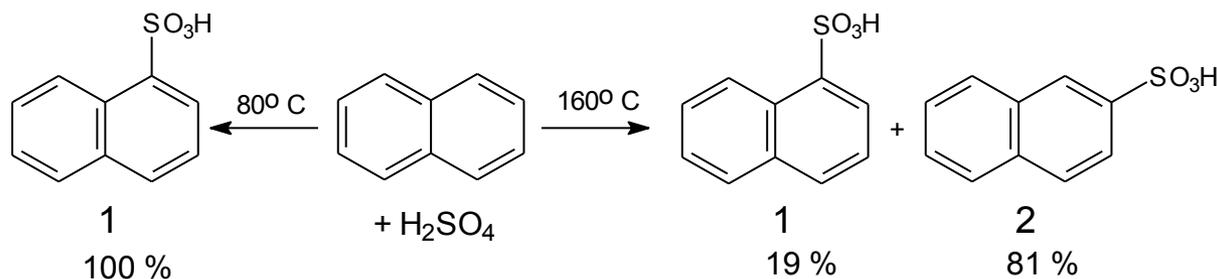
Neste caso, a relação dos produtos muda com o tempo, o que indica um controle termodinâmico. Explique !

Com base nos resultados expostos acima, mostre o diagrama de energia desta reação.

Verificar se há controle cinético:

- Determinar a distribuição de produtos em vários tempos.
- A alteração na relação dos produtos com o tempo, indica a mudança de controle cinético para termodinâmico.

4. Sulfonação de Naftaleno



Em baixa temperatura forma-se exclusivamente **1**, o que indica que este é o **produto cinético**.

A alta temperatura forma-se principalmente **2**, o que indica este último como o **produto termodinâmico**.

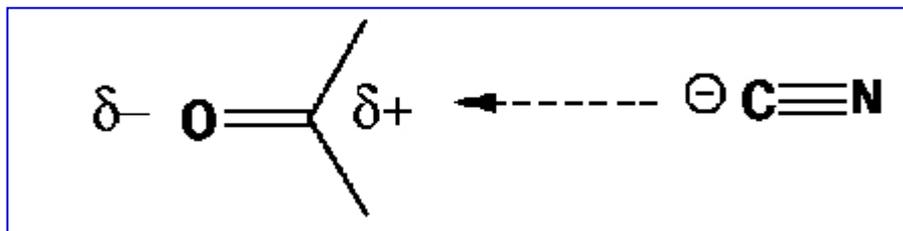
*Explique estes fatos através das estabilidades relativas de **1** e **2** e da energia dos estados de transição que levam aos dois produtos (estruturas de ressonância). Construir um diagrama de energia.*

Outros exemplos:

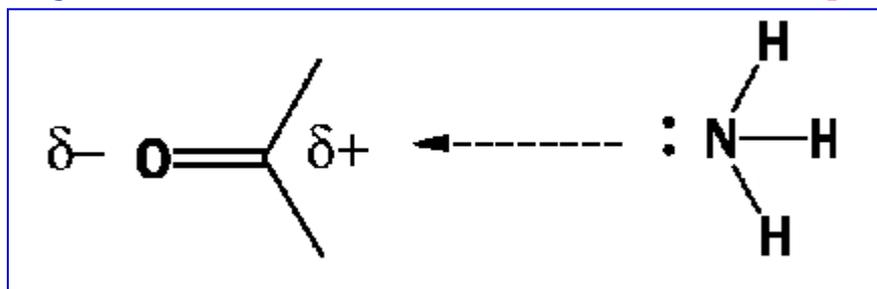
- Adição eletrofílica a dienos: adição 1,4 vs. adição 1,2.;
- Adição de bromo a propeno: adição iônica vs. adição radicalar;
- Eliminação de Hoffmann vs. Eliminação de Saytzeff;
- Enolato cinético vs. enolato termodinâmico.

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

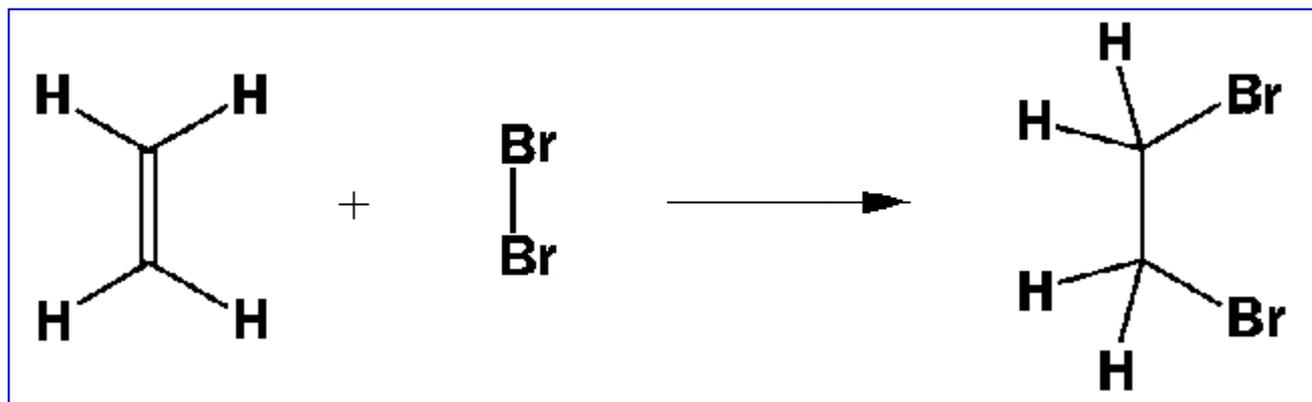
Atração eletrostática *íon-dipolo*



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 π . Exemplo?
- iii) Ligações σ . Exemplo?

Eletrófilos

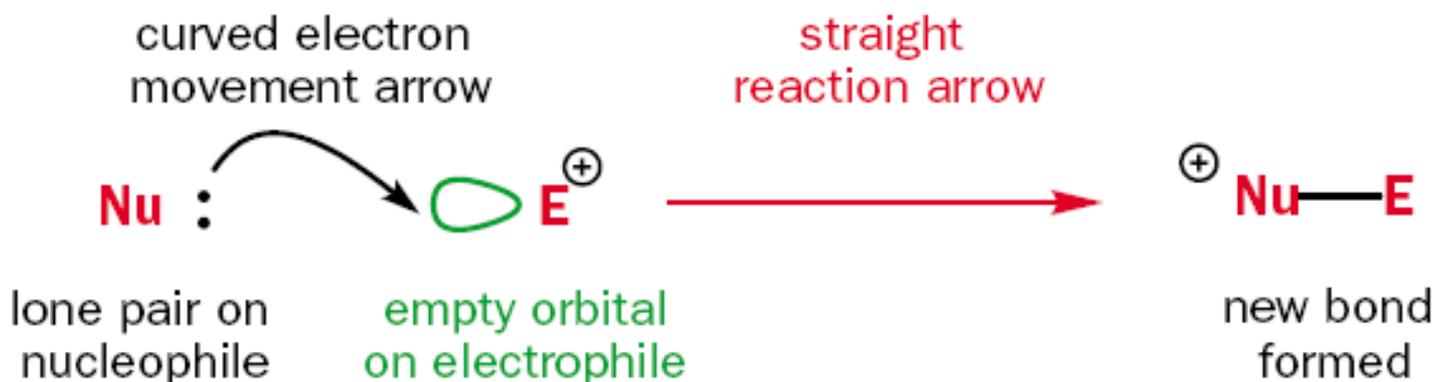
Eletrófilos são espécies deficientes em elétrons neutras ou carregadas positivamente com um orbital atômico vazio ou um orbital anti-ligante de baixa energia.

Um ácido é um tipo especial de eletrófilo.

Tipos de eletrófilos:

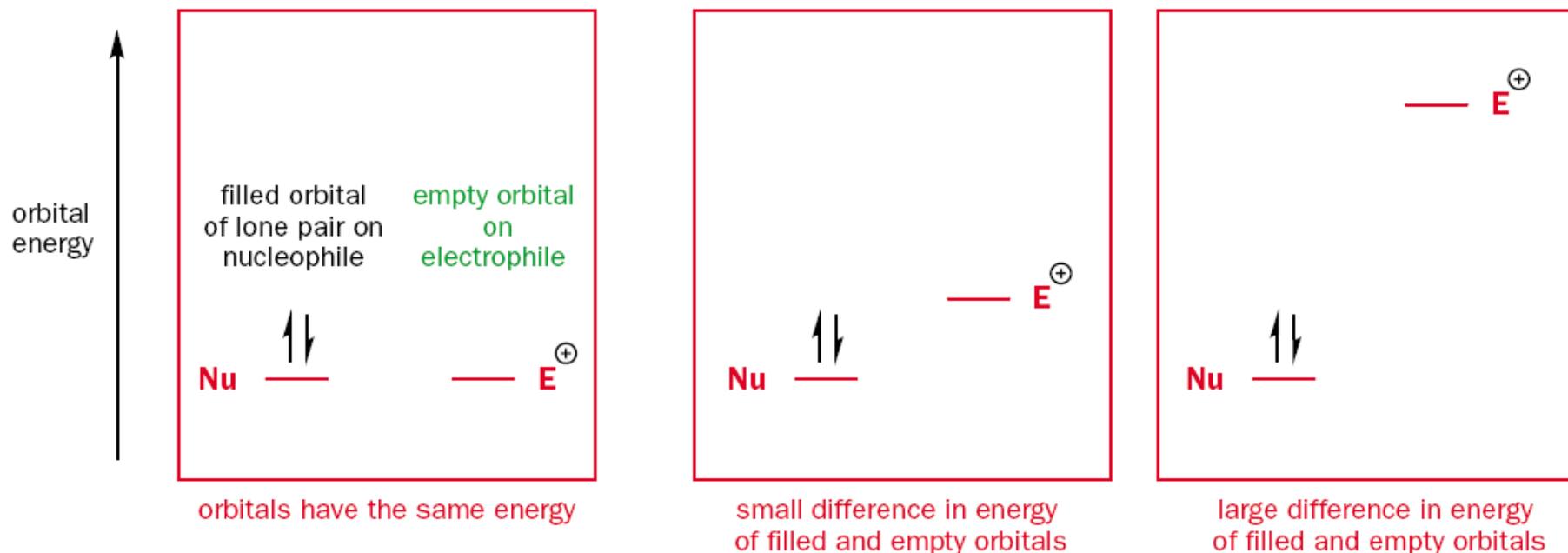
- i) Orbital atômico vazio. Exemplos?
- ii) Orbital anti-ligante: π^* e σ^* . Exemplos?

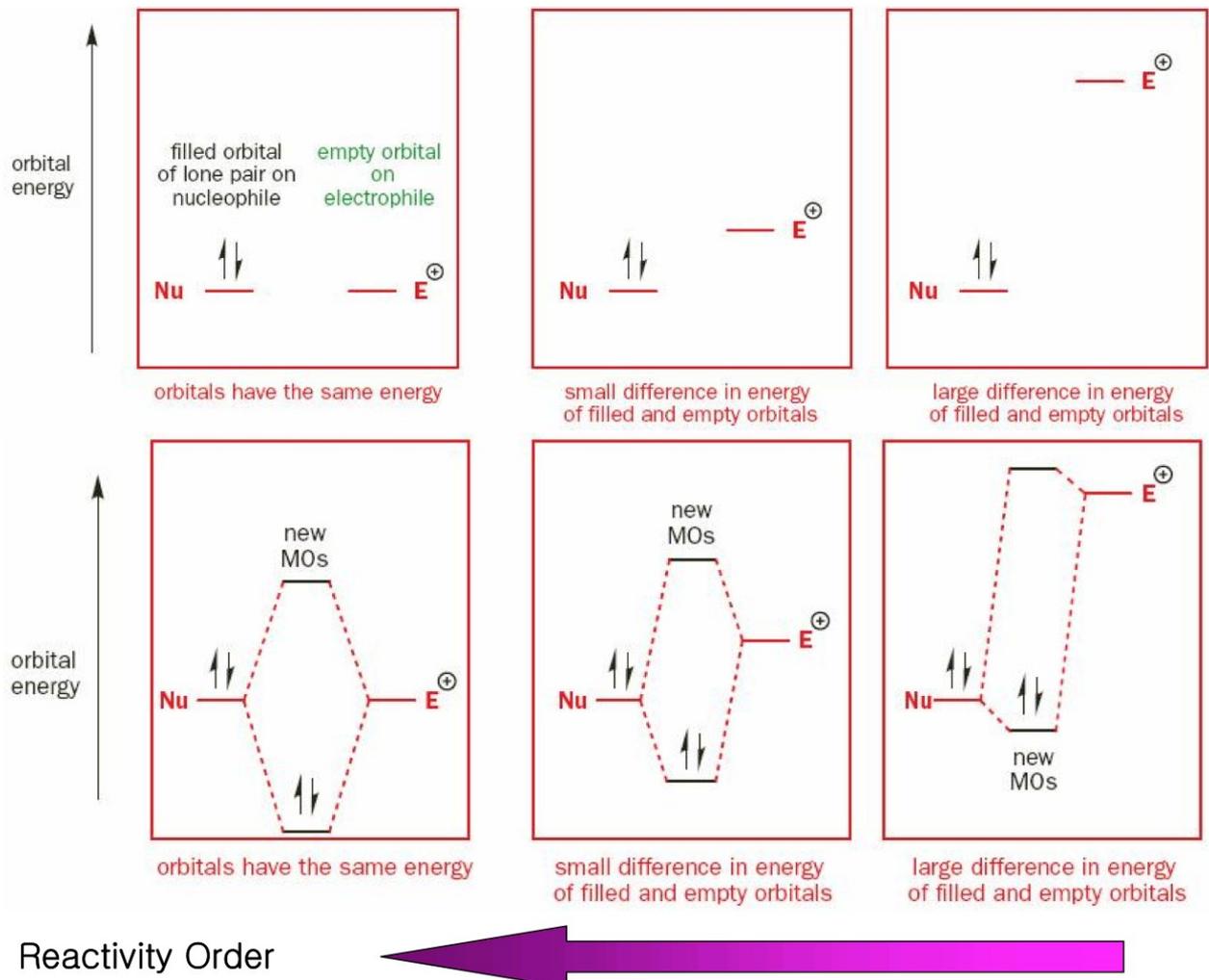
As reações orgânicas ocorrem pela interação entre um orbital cheio e um vazio. Os orbitais mais importantes para entender a reatividade são os orbitais de fronteira: HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).



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

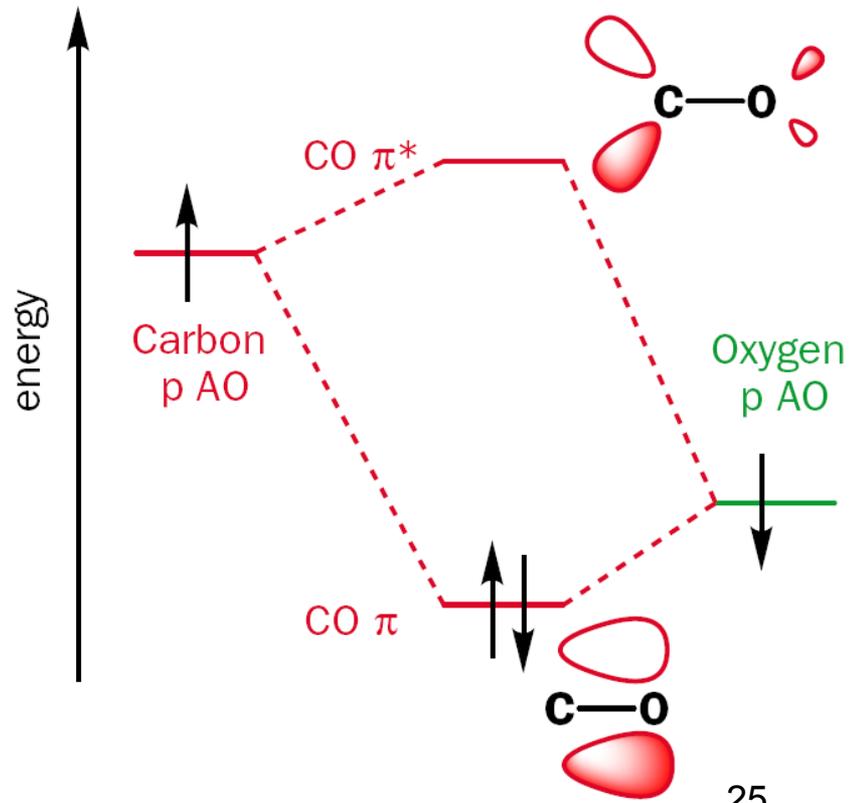
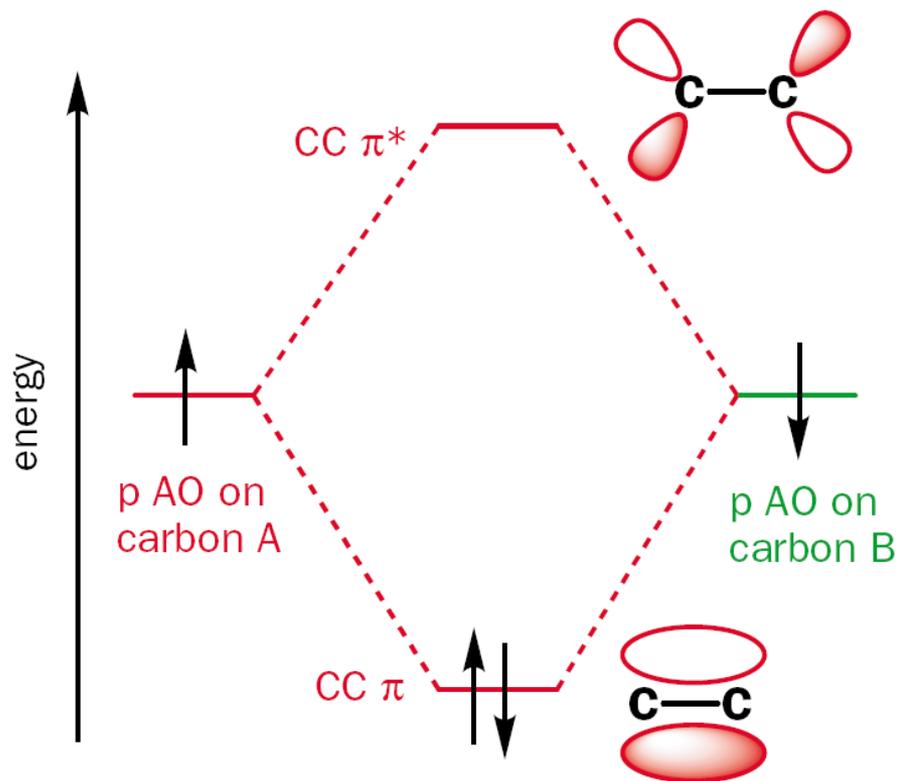
Os orbitais devem ter uma energia similar para que a interação seja efetiva. Elétrons devem passar de um orbital preenchido para um orbital vazio. Orbitais preenchidos naturalmente tendem a ser de menor energia do que os orbitais vazios.

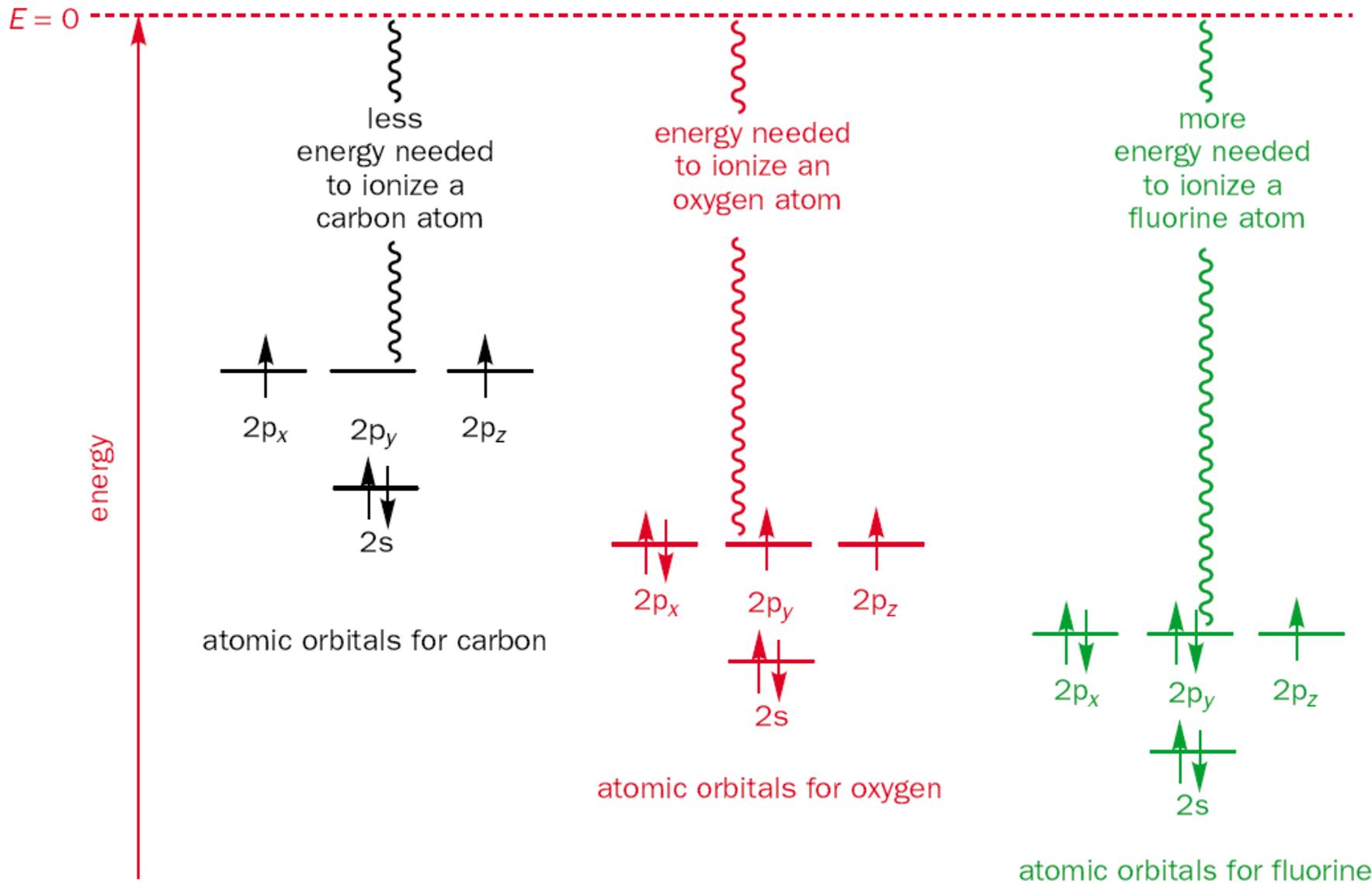




Quanto menor a diferença de energia entre o HOMO do nucleófilo e o LUMO do eletrófilo, maior a interação dos orbitais

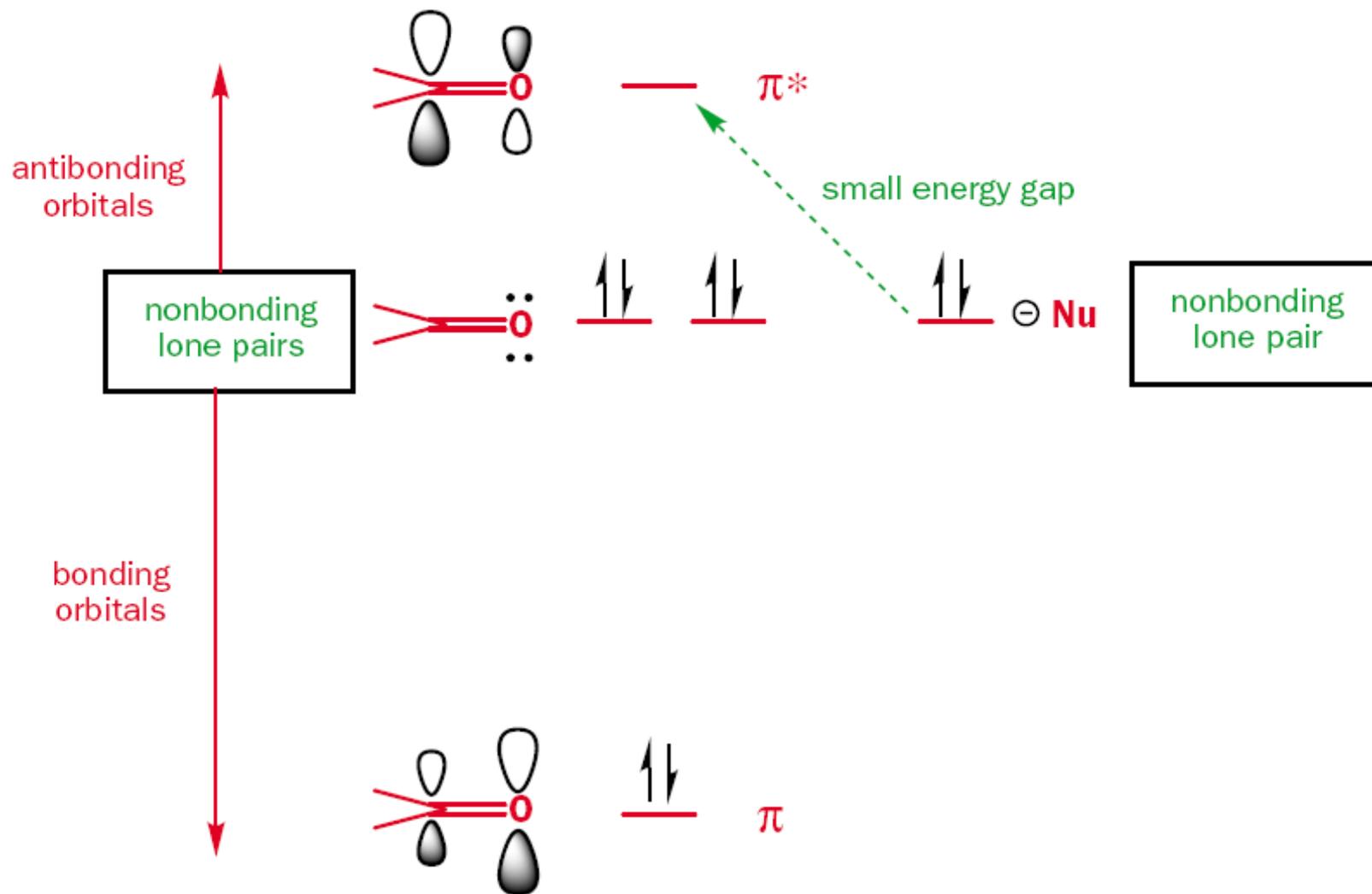
Ligação π C=O e C=C



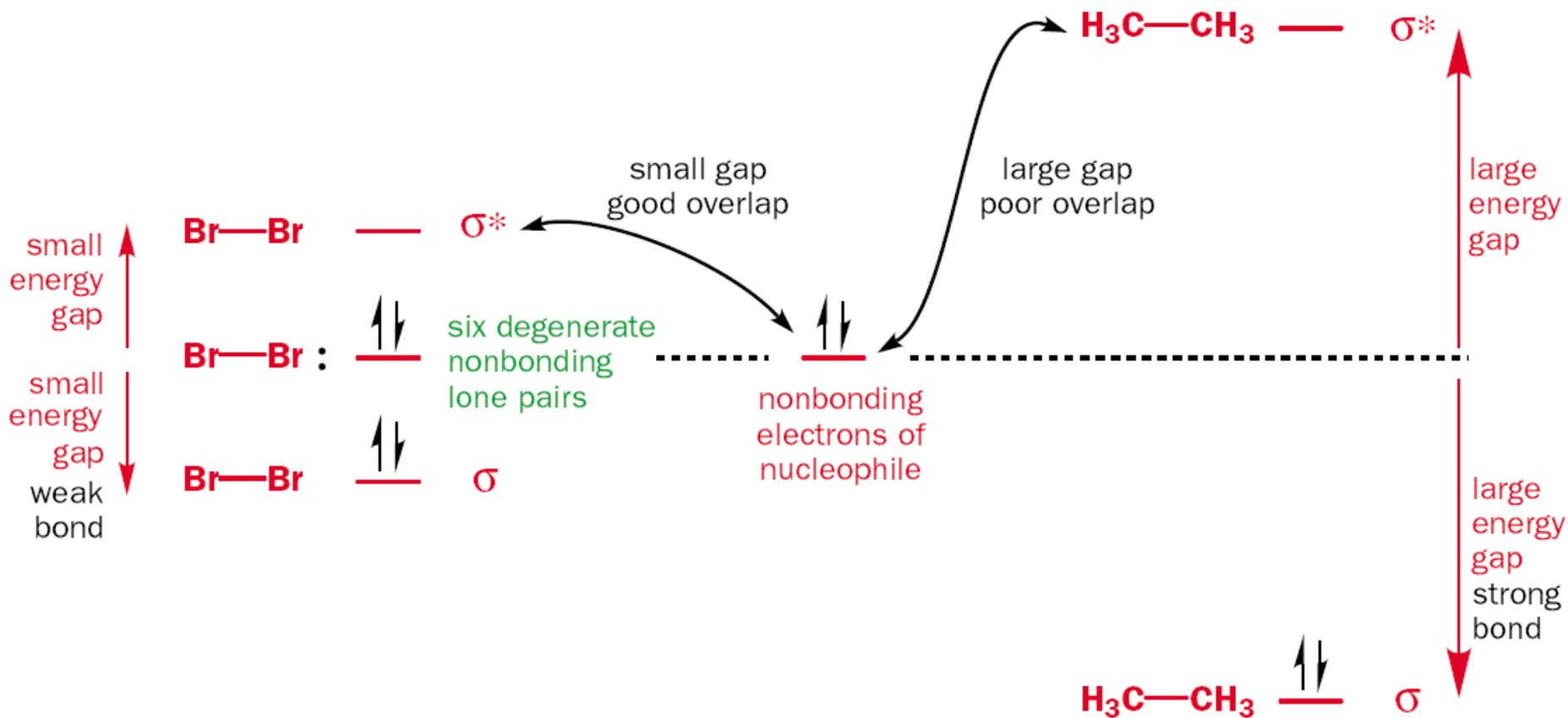


Quanto mais eletronegativo o átomo, menor a energia dos orbitais atômicos.

Interação da Ligação π C=O com Nu



Interação de Bromo com Nu



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