

QFL 2345 – Mecanismos de Reações Orgânicas
2^o Semestre de 2011

Professor: J. Wilhelm Baader

**PARTE 1: Conceitos Básicos para o Estudo de
Mecanismos de Reações Orgânicas**

<i>Capítulo</i>		<i>pág.</i>
1	<i>Introdução ao Estudo Mecanístico das Reações Orgânicas</i>	02
2	<i>Interpretação Molecular das Equações Cinéticas</i>	13
3	<i>Acidez e Basicidade de Compostos Orgânicos</i>	24
4	<i>Efeitos Isotópicos</i>	45
5	<i>Efeitos Eletrônicos de Substituintes</i>	60



Introdução ao Estudo Mecanístico das Reações Orgânicas

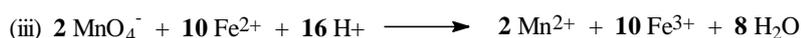
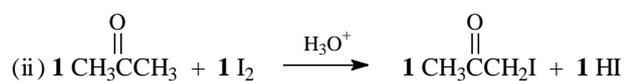
Principais Fundamentos de Físico-Química: Estequiometria, Cinética Química e Termodinâmica

Define-se mecanismo como a "maneira" como ocorre uma reação em nível molecular. Por quê é importante saber isso e como se pode elucidar o mecanismo de uma reação orgânica são perguntas a serem respondidas no decorrer do capítulo.

Estequiometria

Em primeiro lugar é necessário saber o que está acontecendo, o "como" vem depois. A relação estereoquímica entre os reagentes e produtos formados é determinada através da análise da mistura final de reação

Exemplos:



ALGUMAS QUESTÕES PARA "MEDITAR":

- De que depende a velocidade de reação?
- O que é velocidade de reação: $v = ?$
- Como vai mudar a velocidade se é aumentada a concentração de um dos reagentes acima?
- O que é complexo ativado (estado de transição, TS, ‡)
- Qual a importância do TS para a velocidade?
- Como será o TS nos casos (i) e (ii)?; e no caso (iii)? - (TS com 28 partículas?)

IDENTIFICANDO

SÍMBOLOS

Informação importante

Teste seu conhecimento

Exercício

Livro texto

Referências recomendadas

Nível avançado

Energética de Reação - Termodinâmica

Energia Livre de Reação (ΔG^0)

A energia livre de reação (ΔG^0) determina "até quanto" vai a reação. Reações com ΔG^0 negativo são chamadas de "reações espontâneas". Isso significa que elas acontecem de imediato (rapidamente)?

Exemplo:



$\Delta G^0 \ll 0 \rightarrow K \gg 1$ Porém, a **velocidade** desta reação é muito **baixa** a t.a.

 O que é ΔG^0 ?

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Energia Livre "reação ocorre ou não" determina a constante de equilíbrio K (endorgônico/exorgônico)	=	Entalpia é determinada pela energia das ligações quebradas e formadas (endotérmico/exotérmico)	-	T	Entropia relacionada ao grau de ordem da reação (aumento/diminuição de graus de liberdade do sistema)
---	---	--	---	---	---

Relação de ΔG^0 com a Constante de Equilíbrio K

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$\Delta G^0 = 0$	$K = 1$	Sistema em equilíbrio:	$V \rightarrow = V \leftarrow$
$\Delta G^0 > 0$	$K < 1$	Equilíbrio deslocado:	\leftarrow
$\Delta G^0 < 0$	$K > 1$	Equilíbrio deslocado:	\rightarrow

A relação entre o ΔG^0 e a constante de equilíbrio K é logarítmica:

Exemplo:

$$\Delta G^0 = -42 \text{ kJ/mol } (\sim 18 \text{ kcal/mol}) \rightarrow K \sim 10^7$$

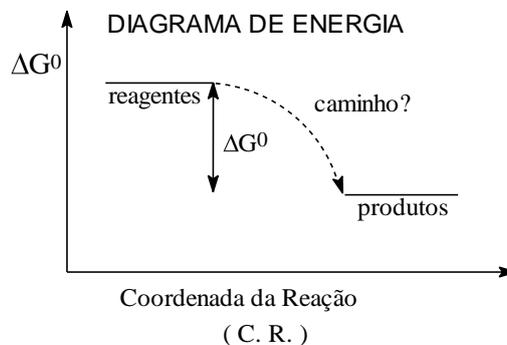


Qual a relação de ΔG^0 e K com a velocidade (v) e a constante de velocidade (k)?

Velocidade de Reação: Energia de Ativação

O que é velocidade de reação (v)?

$$V = - \frac{d[R]}{dt} = + \frac{d[P]}{dt} \quad (M s^{-1})$$



Reação com ΔG^0 negativo ocorre instantaneamente, sem necessitar energia? (caminho ----->)

O CAMINHO É ESTE? NÃO !!!!!!!

MECANISMOS DE REAÇÃO

DIAGRAMA DE ENERGIA: É uma apresentação qualitativa da energia do sistema reacional durante o percurso da reação ("caminho da reação"), representado pela coordenada da reação (C.R.).

Espero que vocês perceberam que o DIAGRAMA DE ENERGIA anterior não é o mais adequado para uma reação orgânica "comum"!!! (Para que tipo de reação poderia se obter um diagrama destes?)

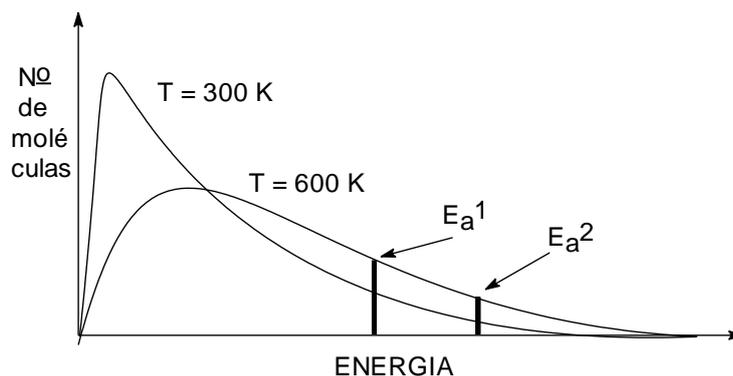


Compare o diagrama de energia de uma reação com o diagrama energético da rotação de hidrocarbonetos!

Teoria da Colisão ("choque")

As moléculas tem que colidir ("se chocar") para que uma reação possa ocorrer, contendo energia cinética suficiente (ΔH^0) e com a orientação (ΔS^0) certa.

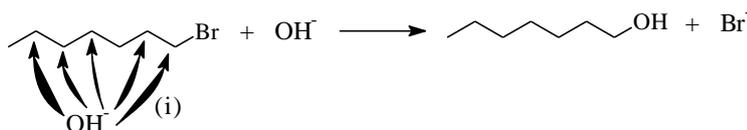
Distribuição de Energia Cinética:



A distribuição de energia cinética de moléculas nas diferentes temperaturas acima mostra que na temperatura mais alta existem mais moléculas com energia suficiente para a ocorrência de uma reação, ou seja com energia acima da energia de ativação (E_a). Isto significa que a velocidade de reação (probabilidade de choques com energia suficiente) aumenta com a T. Isto é verdade para reações endotérmicas e exotérmicas.

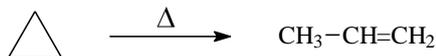
Importância da Orientação:

Porém, a energia cinética das moléculas acima na E_a não é condição suficiente para a ocorrência de uma reação num choque entre duas partículas. Além disso, a orientação espacial do choque tem importância essencial:



Na figura acima, somente o encontro com a orientação (i) leva a reação. Ou seja, o choque entre os reagentes tem que acontecer no lugar e com a orientação certa.

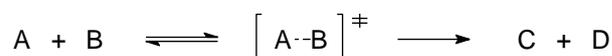
Uma limitação análoga pode ser observada no caso de uma reação unimolecular:



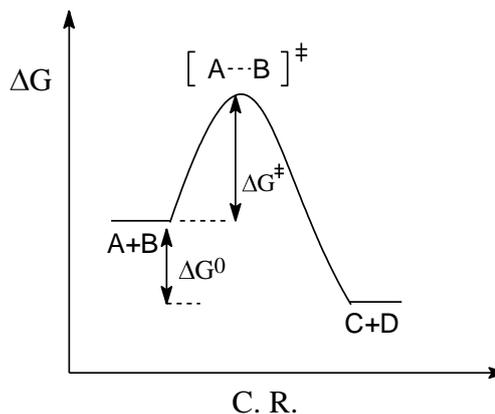
Neste caso, a energia de vibração da molécula, distribuída em 9 ligações, precisa ser "concentrada" numa única ligação. Esta ligação - no caso uma ligação C-C - precisa conter a energia suficiente para a sua ruptura

Teoria do Estado de Transição

Nesta teoria trata-se o estado de transição como uma espécie real (o que não é bem verdade) e formula-se um equilíbrio entre os reagentes (A e B) e este estado de transição (A...B):



MECANISMOS DE REAÇÃO



O tratamento termodinâmico desta reação leva à correlação entre a constante de equilíbrio K^\ddagger , a constante de velocidade da reação k_2 e a energia livre de ativação ΔG^\ddagger :

$$K^\ddagger = \frac{[A \cdots B]}{[A][B]}; \text{ com } \Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger; e k_2 = \frac{kT}{h} K^\ddagger$$

$$\text{obtem-se: } k_2 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$



Para um tratamento mais elaborado da teoria do estado de transição refira-se aos livros de Físico Química.

Em resumo: A constante de velocidade de uma reação (k_2) é determinada pela energia livre de ativação (ΔG^\ddagger), a qual é determinada pela energia do estado de transição (ou melhor, pela diferença entre a energia do estado de transição dos reagentes). Esta energia livre do estado de transição depende por sua vez da estrutura deste, ou seja, do tipo de reação ocorrendo. Por outro lado, a energia livre de ativação é correlacionada com a entalpia de ativação e a entropia de ativação:



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

Determina a velocidade e constante de velocidade	Formação/Ruptura de ligação no T.S.	Fator de "Probabilidade" grau de ordem do T.S. (relativo aos R)
--	-------------------------------------	---

O Estudo Cinético de Reações Orgânicas

Determinação da Velocidade de Reação

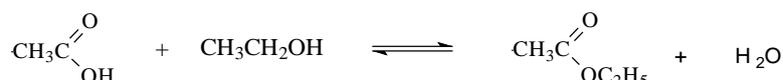
Velocidade de reação (v): A velocidade de uma transformação química é definida de maneira geral como a mudança de concentração com o tempo. No caso específico a velocidade de uma certa reação é determinada pelo desaparecimento do(s) reagente(s) com o tempo e/ou o aparecimento do(s) produto(s) com o tempo:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \quad (\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}) \text{ ou } (\text{Ms}^{-1})$$

Cinética: Observação de mudança na concentração dos compostos (produto(s) ou reagente(s)) com o tempo.

Exemplos de como determinar a concentração vs. tempo:

(i) Titulação



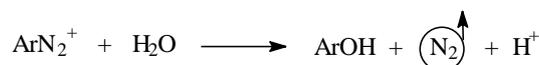
HOAc : titulação (diminui-se a velocidade da reação diluindo-a, em seguida titula-se a quantidade de ácido acético que ainda há na reação).

H₂O: Dean-Stark; determinação da quantidade de água liberada com tolueno como solvente.

Da estequiometria:

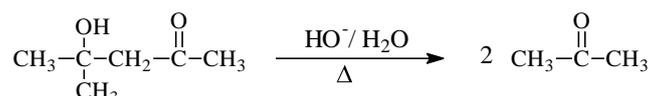
$$\frac{d[\text{HOAc}]}{dt} = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{dt} \quad \text{e} \quad \frac{d[\text{ROAc}]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

(ii) Determinação de volume de gás:



determinação por volumetria da quantidade de N₂ produzido;

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{ArN}_2^+]}{dt}$$



na fase gasosa medir a dilatação de volume

(1 mol de reagente → 2 mol de produto)

(iii) Métodos Ópticos:

a) Polarimetria: mede-se a mudança de rotação óptica

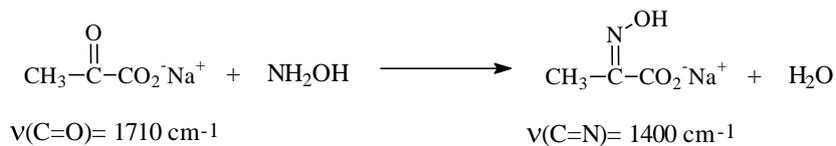


Mutarotação de glucose (experiência clássica de cinética na físico-química)

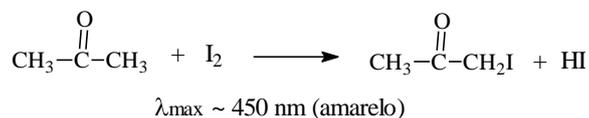
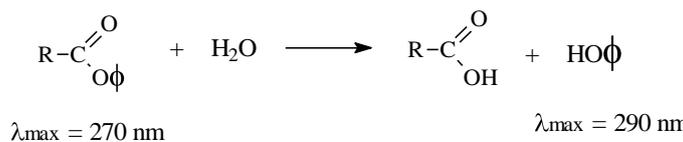
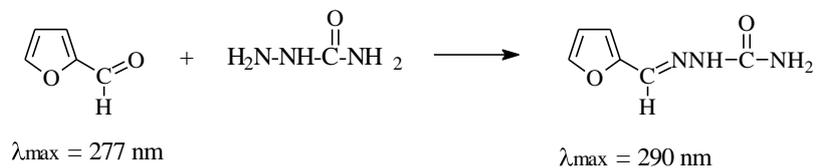
b) Infravermelho (IV)

principalmente para compostos contendo carbonilas

MECANISMOS DE REAÇÃO



c) Espectrofotometria no Ultravioleta (UV) e Visível:

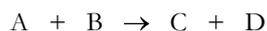


(iv) Outras Propriedades Físicas:

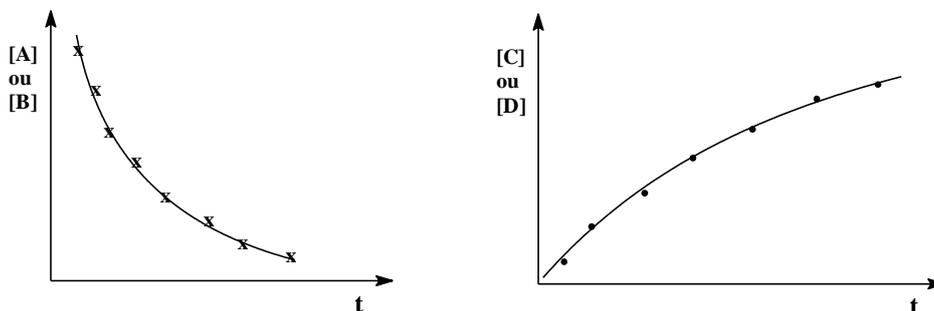
- viscosidade (polimerização);
- índice de refração;
- condutividade (formação ou desaparecimento de íons).

Ordem de Reação

A ordem de reação é definida como a dependência da velocidade de uma reação da concentração dos reagentes. Numa reação:



obtém-se de medidas cinéticas o percurso da concentração dos reagentes e produtos com o tempo, conforme mostrado abaixo:



Como se pode destes resultados experimentais determinar a ordem de reação e obter as constantes de velocidade da reação?

Determinação da Ordem de Reação e das Constantes de Velocidade (k)

Reação de 1ª Ordem

Definição: A velocidade de uma reação de primeira ordem depende da concentração de um (dos) reagente(s).

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \sim [A]$$

Forma diferencial da equação de velocidade:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad , \quad k: \text{constante de velocidade}$$

Integração: $\ln[A] = -kt + \text{const.}$

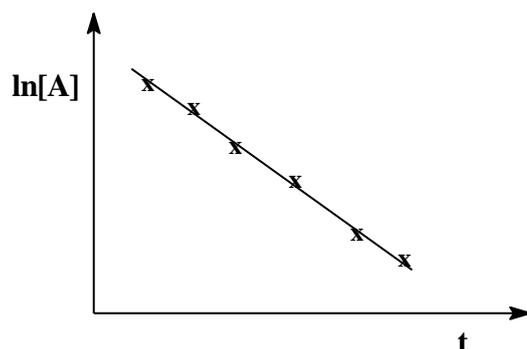
como: $[A] \text{ em } t = 0 : A_0$

Forma integrada da equação de velocidade: $\ln[A] = -kt + \ln[A_0]$

Verificar se uma reação é de 1ª Ordem:

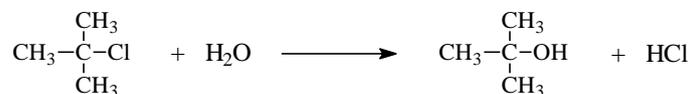
De medidas cinéticas obtém-se os valores de $[A]$ e t , colocados na equação acima calcula-se o valor de k , se k for constante em vários valores de $[A]/t \Rightarrow$ primeira ordem

Ou melhor: gráfico $\ln[A]$ x t



Uma reta (regressão linear) indica uma cinética de primeira ordem; da inclinação obtém-se k (s^{-1})

Exemplo:



Método de obtenção da cinética:

- (i) Interrompe-se a reação, diluindo-a, em vários intervalos de tempo e titula-se o HCl formado.
- (ii) Adicionam-se várias concentrações diferentes de uma base (não nucleofílica) apropriada, utilizando-se um indicador (por ex: azul de bromofenol) e mede-se o tempo necessário para que ocorra a neutralização.

Do gráfico $\ln[\text{HCl}]$ x t ou $\ln[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$ x t obtém-se uma reta, que indica uma cinética de 1ª Ordem, da qual pode-se calcular a constante de velocidade k , de acordo com a explicação acima.

Porém, neste caso, a água serve também como solvente !? *(Qual o problema?)*



Reação de 2ª Ordem

A velocidade da reação depende da concentração de dois reagentes:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \approx [A][B]; \quad v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Derivação:

Com: $[A] = [B] = c$

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2$$

Integração:

$$\frac{1}{c} = kt + \text{const}$$

Com: $c(t=0) = c_0$:

$$k = \frac{c_0 - c}{c \cdot c_0} \frac{1}{t} \quad \text{eq 1}$$

Aplicação: Com os dados de C/t é construído um gráfico de $1/C$ x t . A obtenção de uma reta indica uma cinética de segunda ordem, da inclinação desta reta obtém-se o valor de k .

Na equação $A + B \rightarrow C + D$ o resultado acima significa que a velocidade depende do quadrado de um dos reagentes $v = k[A]^2$ ou $v = k[B]^2$. Para distinguir entre as possibilidades fazer as concentrações de A e B diferentes ($[A] \neq [B]$).

O caso mais comum, porém com a solução matemática mais complexa, é a dependência da velocidade das concentrações de dois reagentes diferentes:

$$v = k[A][B]$$

No caso de $C_A^0 = C_B^0$ aplica-se a eq 1:

Para $C_A^0 \neq C_B^0$:

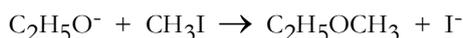
$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B$$

Integração, etc. leva a obtenção da seguinte equação:

$$\log \frac{C_B}{C_A} = (c_B^0 - c_A^0) kt + \log \frac{c_B^0}{c_A^0} \quad \text{eq.2}$$

O gráfico $\log C_B/C_A$ versus t fornece uma reta da qual obtém-se o valor de k .

Exemplo:



Como seguir a cinética aqui ?

Qual o gráfico para a determinação da ordem de reação e do valor de k ?

Unidades: $v (M s^{-1}) = k (M^{-1} s^{-1}) [A] (M) \cdot [B] (M)$

Comparação entre constantes de primeira ordem (k_1) e segunda ordem (k_2):

$$k_1 \approx k_2 [X]$$

Importante se houver concorrência entre reação bi- e unimolecular.



Exemplos de Reações com outras Ordens

Geral:

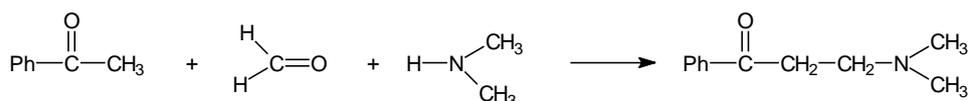


$$V = k [A]^x [B]^y [C]^z \dots$$

x, y, z, ...: 1, 2, ...; 0; -1; n, m (p.e. 1,5)

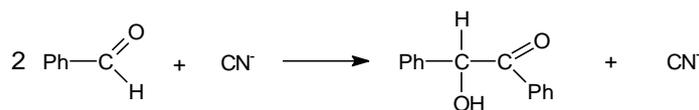
REAÇÕES DE 3ª ORDEM

Como exemplo de uma reação cuja velocidade depende da concentração de três reagentes diferentes vamos conhecer a Reação de Mannich:



$$v = k [\text{PhC(O)CH}_3] [\text{CH}_2\text{O}] [\text{HN(CH}_3)_2]$$

No caso da Condensação Benzoínica, observa-se também uma cinética de terceira ordem, porém, a velocidade depende do quadrado de concentração de um reagente e linearmente da concentração do outro reagente, ou seja, a reação é de 2ª ordem com respeito ao aldeído e de 1ª ordem com respeito ao cianeto, com uma ordem de reação total de três.



$$v = k [\text{PhCHO}]^2 [\text{CN}^-]$$

REAÇÕES DE 4ª ORDEM

Um exemplo para uma reação que depende da quarta potência dos reagentes constitui a Reação de Cannizzaro, a qual depende do quadrado da concentração do aldeído e do quadrado da concentração do hidróxido, sendo que a ordem total da reação é quatro.



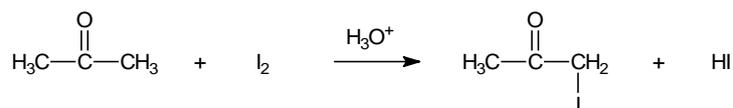
$$v = k [\text{CH}_2\text{O}]^2 [\text{OH}^-]^2$$



Nestas reações de ordem superior, como será o estado de transição do passo limitante? Será que a reação ocorre por um encontro (num passo elementar) das três ou quatro partículas?

REAÇÕES DE 0ª ORDEM

Como um exemplo de uma reação de 0ª ordem em um dos reagentes podemos citar a α-halogenação de compostos carbonílicos, como por exemplo a iodação de acetona:



$$V = k [\text{acetona}] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Nesta reação, a velocidade não depende da concentração do iodo, apesar de que este obviamente participa da reação. Com isso podemos concluir que o iodo não participa no passo limitante para a velocidade de reação.

MECANISMOS DE REAÇÃO

Reações de zero ordem em um ou vários reagentes são muito observadas em reações radicalares e em reações fotoquímicas.



Cite um outro exemplo de uma reação "simples" que é de zero ordem em um dos reagentes.

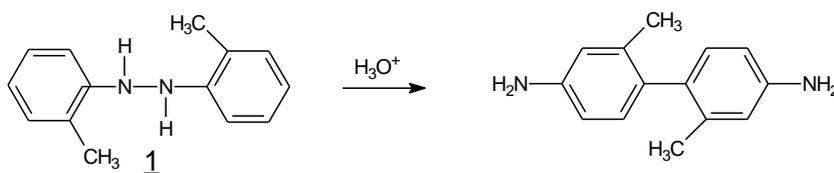
REAÇÕES COM ORDENS NÃO INTEIRAS

Existem várias reações cuja ordem não é um número inteiro. Este fato, em primeira vista surpreendente, pode ser causado por várias razões. Vamos conhecer dois tipos de reações que mostram leis cinéticas com ordens não inteiros:

Reações com vários caminhos concorrentes:

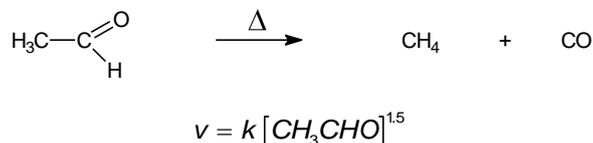
Neste caso existem numa reação vários caminhos com ordens de reação diferentes ocorrendo ao mesmo tempo em concorrência. A ordem global da reação vai ser a soma das ordens dos diferentes caminhos, levando assim a ordens de reação não inteiros:

Rearranjo de Hidrazolbenzeno para Benzidina:



Reações de Cadeia Radicalar:

No caso de uma reação em cadeia radicalar existem várias reações consecutivas e paralelas, ou que muitas vezes leva a ordens de reação quebradas. Como por exemplo a termólise de acetaldeído:



A ordem de reação de 1,5 mostra que no mecanismo desta reação estão envolvidas reações unimoleculares e bimoleculares.

Constantes de Velocidade e Energia de Ativação

A velocidade de uma reação, e com isso a constante de velocidade (k), aumenta com a temperatura. Da dependência da constante de velocidade com a temperatura pode-se obter a energia de ativação.

A grande sensibilidade, perante a temperatura, indica uma alta energia de ativação, baixa sensibilidade indica baixa energia de ativação. Insensibilidade com a temperatura indica uma reação com energia de ativação zero - sem barreira de ativação (você pode dar um exemplo?).

Relações Quantitativas para Determinar os Parâmetros de Ativação

EQUAÇÃO DE ARRHENIUS

Inicialmente uma relação empírica, postulada por Arrhenius (1889), que pode ser entendida pela "teoria de colisão":

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{eq.4}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} - \frac{1}{T} \quad \text{eq.5}$$

Do gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ obtém-se o valor da energia de ativação E_a da inclinação, e o fator pré-exponencial A do intercepto. O fator pré-exponencial está relacionado com a probabilidade de que o choque entre as moléculas leve à reação, mas não tem significado físico direto.

EQUAÇÃO DE EYRING



Baseada na "teoria do estado de transição" (vide livros de físico-química):

$$k_2 = \frac{k' T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \text{eq. 6}$$

- k_2 : constante de velocidade (bimolecular)
 k' : constante de Boltzmann
 h : constante de Planck
 R : constante de Rydberg

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

$$k_2 = \frac{k' T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad \text{eq. 7}$$

$$\ln \frac{k_2}{T} = \ln \frac{k'}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} \quad \text{eq. 8}$$

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 .

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

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

$\Delta S^\ddagger: < 0 \quad \rightarrow \quad$ ordem aumenta $A + B \rightarrow [A \cdots B]^\ddagger \rightarrow$ produtos

$\Delta S^\ddagger: > 0 \quad \rightarrow \quad$ ordem diminui $A \rightarrow B \rightarrow [A \cdots B]^\ddagger \rightarrow$ produtos

ΔH^\ddagger é correlacionado a E_a : $E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT$

($2 RT \sim 1 \text{ kcal/mol}$ a 300K, t.a.)



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?