

## Interpretação Molecular das Equações Cinéticas

*Aspectos cinéticos e termodinâmicos estão intimamente ligados à interpretação de mecanismos de reações orgânicas.*

O resultado experimental obtido da cinética é a **ORDEM DE REAÇÃO**. A interpretação mecanística tem como objetivo deduzir deste resultado experimental a **MOLECULARIDADE** de um passo elementar no mecanismo da reação, ou seja, do passo limitante para a velocidade da reação (passo lento).

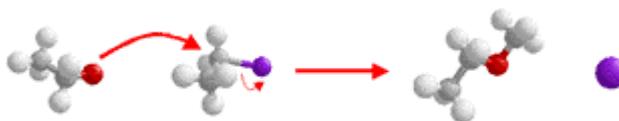
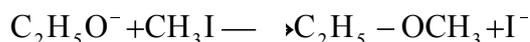
### Ordem de Reação e Molecularidade



A **MOLECULARIDADE** não é necessariamente idêntica à **ORDEM DE REAÇÃO**. **ORDEM DE REAÇÃO** é um conceito macroscópico e expressa simplesmente o resultado da cinética. **MOLECULARIDADE** é um conceito microscópico e relaciona-se ao número de moléculas que participam do estado de transição do passo limitante no mecanismo proposto. Porém, em primeiro instante, o resultado cinético sendo de 2ª ordem, pode-se deduzir que duas partículas devem participar no estado de transição do passo limitante (até que se prove o contrário).

A seguir alguns exemplos de reações orgânicas com diferentes ordens de reação:

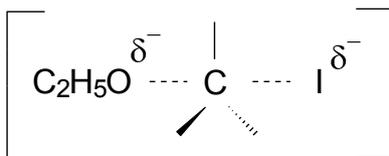
### Reação de 2ª Ordem



De experimentos cinéticos pode-se obter a seguinte lei de velocidade para esta reação:

$$V = k[\text{CH}_3\text{I}][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$$

Desta equação podemos, em primeiro instante, concluir que no passo lento da reação deve haver a participação dos dois reagentes, o que leva ao estado de transição bem conhecido, formulado abaixo. Deve-se destacar que este estado de transição não pode ser deduzido somente de dados cinéticos. Outros resultados, como p.e. a estereoquímica da reação foram também levados em conta para a formulação do mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$ .



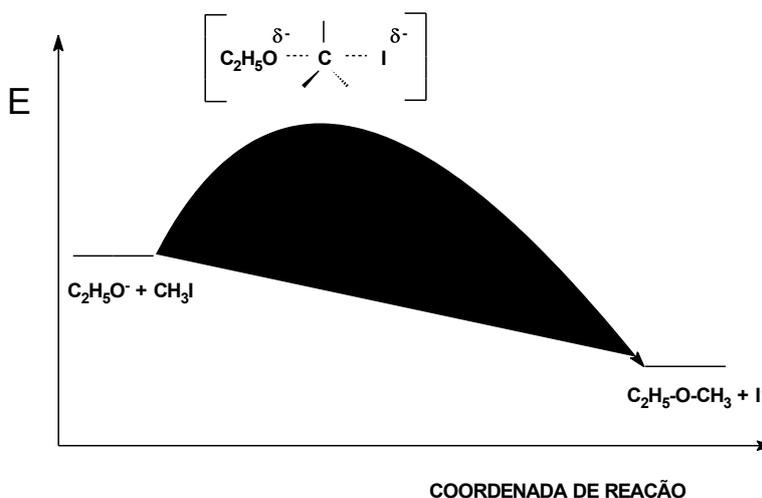
Segundo este mecanismo, a reação ocorre em um passo, sem o envolvimento de um intermediário, e o complexo ativado (estado de transição) contém os dois reagentes. O bem conhecido **DIAGRAMA DE REAÇÃO** desta transformação é mostrado a seguir:

Da **Ordem de Reação** (resultado experimental da cinética) queremos chegar à **Molecularidade da Reação** (número de reagentes participando do estado de transição, **nível molecular**). Com isso estamos **interpretando** o resultado experimental. Como toda interpretação, também a nossa pode ser **errada**.

**Ordem de Reação e Molecularidade não são necessariamente idênticas !!!!**

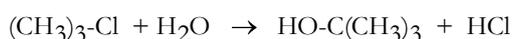


Um mecanismo não pode ser *provado* experimentalmente, mas pode ser *reprovado* experimentalmente, quando um fato experimental não está de acordo com o mecanismo postulado.



### Reações de 1ª Ordem

Numa reação de primeira ordem, a velocidade de reação depende somente da concentração de um dos reagentes. Com isso podemos concluir que somente um dos reagentes participa do passo limitante. Como exemplo consideramos a reação  $S_{N1}$ :



$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{-Cl}] \Rightarrow \text{mecanismo } S_{N1}$$

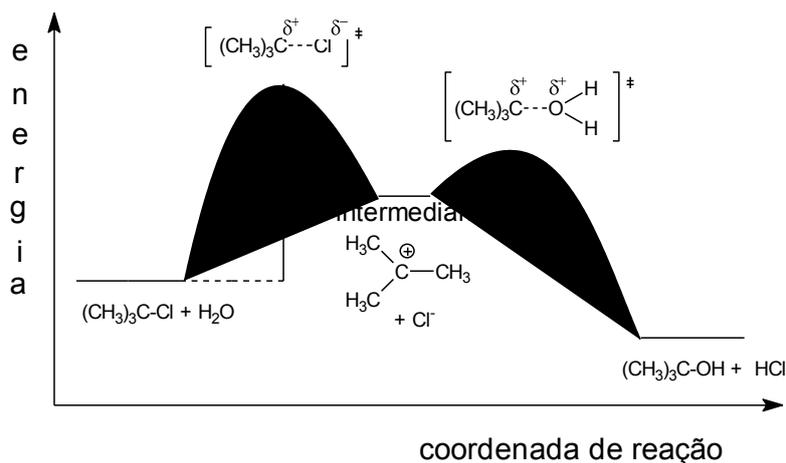
Da lei cinética podemos concluir que somente o haleto de alquila participa do passo limitante e o nucleófilo não participa do estado de transição deste passo, o que levou à formulação do conhecido mecanismo para a reação  $S_{N1}$ .



No diagrama de energia desta reação (a seguir) observa-se que o intermediário está num mínimo relativo de energia.



Definição: Um intermediário encontra-se num mínimo relativo de energia potencial, enquanto que o estado de transição fica num máximo relativo de energia potencial (compare com a curva de energia potencial dos isômeros de rotação de alcanos). Assim sendo, o tempo de vida de um intermediário deve ser mais longo do que o de um estado de transição e o intermediário pode ser eventualmente detectado e identificado, o estado de transição, porém, não é detectável.



Propriedades que definem exatamente o *intermediário* e o *estado de transição*:

	INTERMEDIÁRIO	ESTADO DE TRANSIÇÃO
tempo de vida ( $t_{1/2}$ ou $\tau$ )	$\geq 10^{-12}$ s	$\leq 10^{-12}$ s (tempo de vibração)
Identificação	detectável espectroscopia seqüestro	não detectável !

### ALGUMAS CONSIDERAÇÕES PARA "MEDITAÇÃO":

Os resultados cinéticos comprovam o mecanismo  $S_N1$  ?

Problema: água como solvente, em grande excesso, mudança de concentração ?

Outras Indicações:

- formação de alcenos como produtos laterais
- adição de base ( $\text{OH}^-$ ) não altera a velocidade
- formação de éteres em presença de álcool
- estereoquímica !!!
- EXPLIQUE !!!!!!!!!!!!!!!!

### Reações de 3ª Ordem

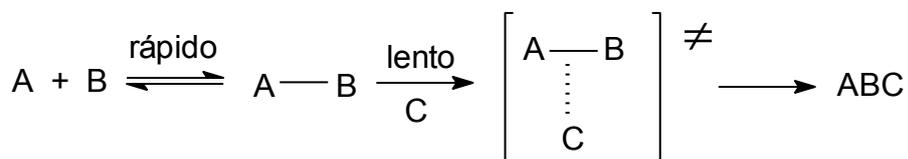
Como exemplo de uma reação de terceira ordem vamos usar a Condensação Benzoinica. Como mostrado anteriormente, a velocidade desta reação depende da concentração do aldeído ao quadrado e da concentração do cianeto:

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

O passo elementar envolve colisão de 3 moléculas ?

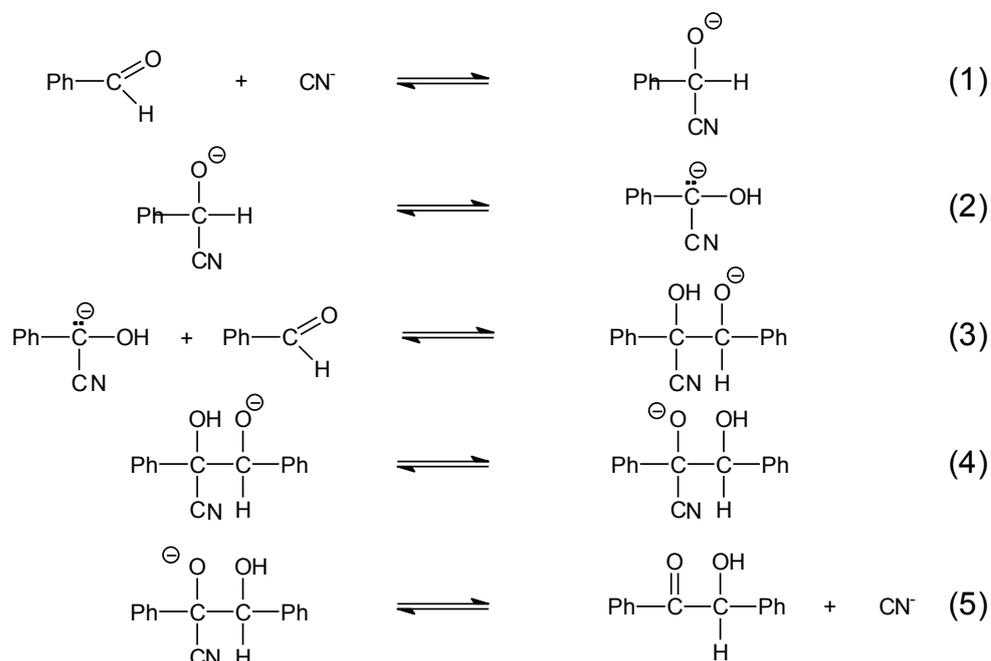
$$\Delta S^\ddagger \text{ seria muito negativo} \Rightarrow \Delta G^\ddagger \uparrow$$

Como se pode então explicar o resultado experimental de uma terceira ordem:



O esquema acima mostra que três partículas participam do T.S. do passo limitante, porém, o encontro entre estas não ocorre em um passo. Primeiramente há a associação entre duas partículas num passo rápido, e o complexo formado interage com a terceira partícula no passo lento.

Mecanismo da Condensação Benzoínica:



Qual é o passo lento no esquema mecanístico acima ?

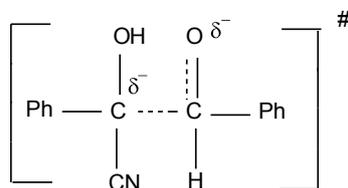
No esquema acima, o passo (1), a adição de cianeto ao benzaldeído não pode ser o passo lento, devido à lei cinética observada. O mesmo aplica para o passo (2), a transferência intra-molecular de próton. De acordo com a cinética observada, um dos passos (3) a (5) deve ser o passo lento.

Cada um destes passos apresenta um estado de transição envolvendo duas moléculas de benzaldeído e uma molécula de cianeto.

Da cinética não podemos decidir qual é o passo lento. Vamos usar então o "bom senso químico":

passo (4):	transferência de próton entre hetero-átomos	→	rápido
passo (5):	reverso da adição de cianeto	→	rápido
passo (3):	o único que resta	→	lento

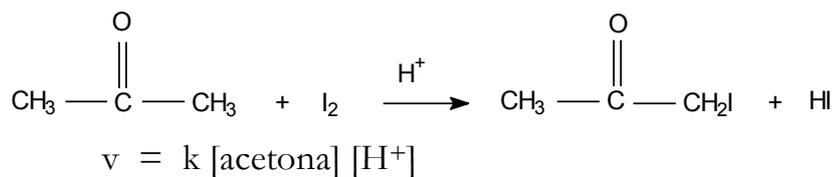
O mecanismo colocado acima está de acordo com os resultados experimentais da cinética e o passo (3) deve ser a etapa lenta da seqüência. O estado de transição desta etapa está exposto a seguir:



"Lição de casa": Construir o diagrama energético para toda a seqüência de condensação benzoínica com base no exposto acima.

### Reações de Ordem Zero em um dos Reagentes

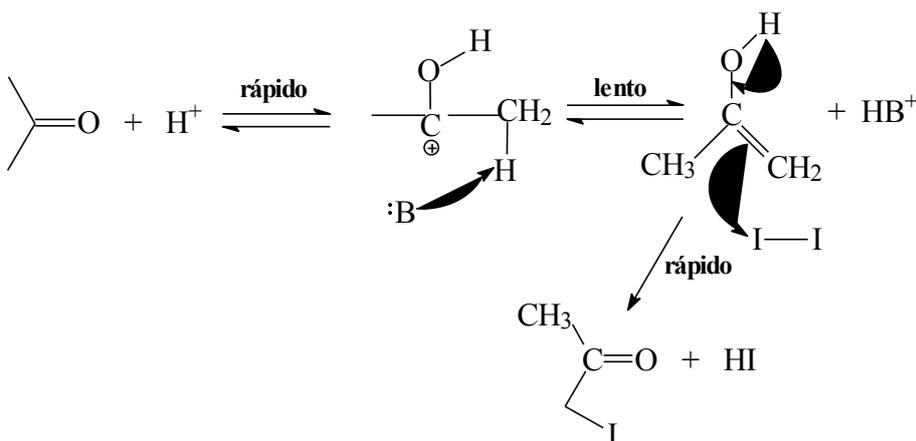
Como exemplo de uma reação de Ordem Zero em um dos reagentes pode-se citar a conhecida halogenação de compostos carbonílicos. Vamos ver agora o mecanismo desta reação, cuja formulação foi baseada, entre outros, nos resultados da cinética.



Isso significa que o I<sub>2</sub> não participa no passo limitante da reação.



Qual será a estrutura do intermediário ?



A formação, catalisada por ácido, do intermediário I - a forma enólica do composto carbonílico - é o passo lento da reação. O I<sub>2</sub> participa somente num passo rápido, o qual não é "observado" na cinética.

Obs : A reação "produz" um ácido e é catalisada por ácido.

ou seja, produz o catalisador: reação autocatalítica;

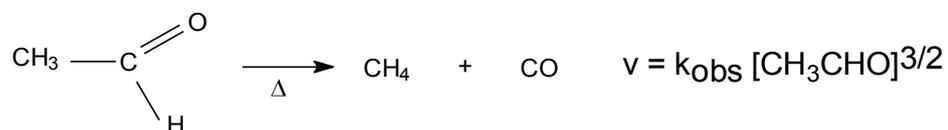
a velocidade da reação  $v = k[\text{H}^+][\text{cetona}]$  aumenta com o tempo!!

importante na bioquímica.

### Ordens de Reação não Inteiras (Quebradas)

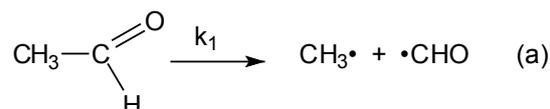
#### Reações de Cadeia Radicalares:

Já conhecemos a reação de decomposição térmica de acetaldeído, como exemplo de reação com uma ordem não inteira. Vamos ver agora como isso pode ser explicado pelo mecanismo de reação:

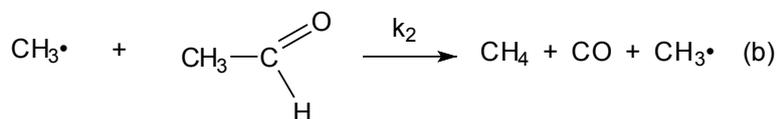


### Mecanismo da Reação em Cadeia Radicalar:

iniciação :



propagação :



terminação :



Derivação da Lei Cinética: Com base no mecanismo acima.

Equações diferenciais para cada composto:

$$d[\text{aldeído}]/dt = -k_1[\text{aldeído}] - k_2[\text{aldeído}][\text{CH}_3\cdot] \quad (1)$$

$$d[\text{CH}_3\cdot]/dt = k_1[\text{aldeído}] - k_3[\text{CH}_3\cdot]^2 \quad (2)$$

$$d[\text{CH}_4]/dt = k_2[\text{CH}_3\cdot][\text{aldeído}] \quad (3)$$

$$d[\text{CO}]/dt = d[\text{CH}_4]/dt \quad (4)$$

Para "resolver" este sistema de equações diferenciais, vamos usar uma aproximação, "um truque": A Aproximação do Estado Estacionário.

#### Aproximação do Estado Estacionário:

Nesta aproximação coloca-se a concentração de um dos intermediários (I) de reação como constante ("estado estacionário") e, com isso a velocidade ( $d[\text{I}]/dt$ ) não se altera, ou seja,  $d[\text{I}]/dt = 0$ . Esta condição pode ser aplicada para intermediários reativos, os quais permanecem em concentração baixa, que não muda após um período de iniciação, quando o sistema atinge o estado estacionário.

Expressão para a velocidade da reação:

$$v = d[\text{CH}_4]/dt = k_2[\text{CH}_3\cdot][\text{aldeído}]$$

Para obter a  $[\text{CH}_3\cdot]$ , expressa pelas concentrações dos reagentes, aplica-se a aproximação do estado estacionário para o radical metila:

$$[\text{CH}_3\cdot] \text{ no EE} = \text{constante} \Rightarrow d[\text{CH}_3\cdot]/dt = 0$$

$$\text{com isso : } k_1[\text{aldeído}] = k_3[\text{CH}_3\cdot]^2 \quad (5)$$

$$[\text{CH}_3\cdot] = \left( \frac{k_1}{k_3}[\text{aldeído}] \right)^{1/2} \quad (6)$$

substituindo a eq. 6 na eq. 3, obtêm-se para a formação dos produtos:

$$v = k_2[\text{aldeído}] \left( \frac{k_1}{k_3}[\text{aldeído}] \right)^{1/2}$$

$$v = k_2 \left( \frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2} [\text{aldeído}]^{3/2}$$

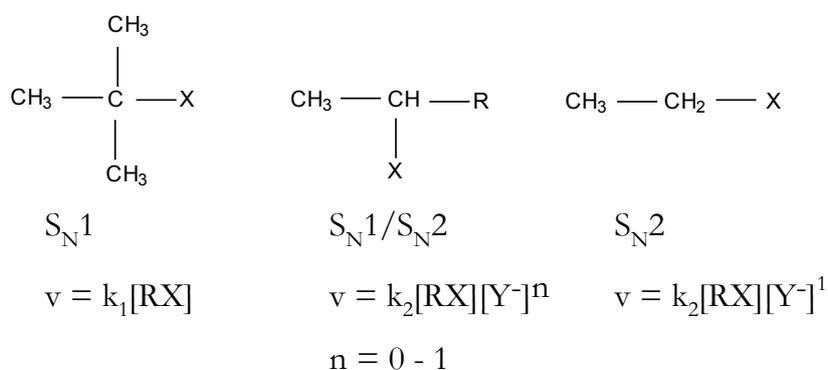
A constante de velocidade observada na cinética é composta das constantes dos passos elementares:

$$k_{\text{obs}} = k_2 \left( \frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2}$$

## Reações contendo passos laterais:

Exemplos: Rearranjo Benzedínico (vide anterior)  
Substituição nucleofílica em haletos de alquila

Em haletos terciários ocorre principalmente S<sub>N</sub>1, em secundários ambos os mecanismos podem operar, e em haletos primários observa-se principalmente S<sub>N</sub>2:



Com haletos secundários obtêm-se uma concorrência entre S<sub>N</sub>1 e S<sub>N</sub>2:

$$v = k_1[\text{R-X}] + k_2[\text{R-X}][\text{Y}^-]$$

A contribuição relativa (valor de n) depende:

do substrato (estrutura, qualidade do grupo de partida, etc.)

do solvente (polaridade)

da natureza do nucleófilo (Y<sup>-</sup>) - nucleoflicidade

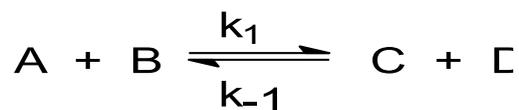
da concentração do nucleófilo [Y<sup>-</sup>]

$$[\text{Y}^-] \downarrow v = k_1[\text{R-X}] \quad [\text{Y}^-] \uparrow v = k_2[\text{R-X}][\text{Y}^-]$$

determinação independente dos valores de k !!

## Reações Reversíveis

Por simplicidade muitas reações são consideradas como irreversíveis para a derivação das leis cinéticas (quando a reação inversa é muito lenta). Porém vamos ver como a lei cinética muda quando a reação inversa é considerada:



$$v = -d[\text{A}]/dt = k_1[\text{A}][\text{B}] - k_{-1}[\text{C}][\text{D}]$$

No início:  $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0 ; [\text{C}] = [\text{D}] = 0 \Rightarrow v_{\text{inicial}} = k_1[\text{A}][\text{B}]$

Em equilíbrio:  $d[\text{A}]/dt = 0 \Rightarrow k_1[\text{A}][\text{B}] = k_{-1}[\text{C}][\text{D}] \quad (v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow})$

$$k_1/k_{-1} = [\text{C}][\text{D}] / [\text{A}][\text{B}] = K_{\text{eq}} \text{ portanto } K_{\text{eq}} = k_1/k_{-1}$$

O valor de k<sub>-1</sub> pode ser determinado dos valores de k<sub>1</sub> (v<sub>inicial</sub>) e de K<sub>eq</sub>.

Princípio da "**reversibilidade microscópica**": O mecanismo ("caminho") em uma direção de uma reação tem que ser o mesmo que na direção inversa !!

Com isso pode-se obter informações mecanísticas de uma reação a partir do estudo da reação inversa,

**exemplo:** estudar o mecanismo de hidrólise de ésteres para esclarecer o mecanismo da esterificação

## Reações Consecutivas

Evidentemente, a maioria das reações orgânicas não ocorre em um único passo, mas em vários passos consecutivos, apesar de que os estudos cinéticos podem, em muitos casos, "observar" somente um único passo, o passo lento. Vamos ver o formalismo de uma reação *unimolecular irreversível* e uma *reversível em dois passos*.

*Reações Consecutivas Irreversíveis :*



$$d[A]/dt = -k_1[A] \quad \Rightarrow \quad [A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (1)$$

$$d[B]/dt = +k_1[A] - k_2[B]$$

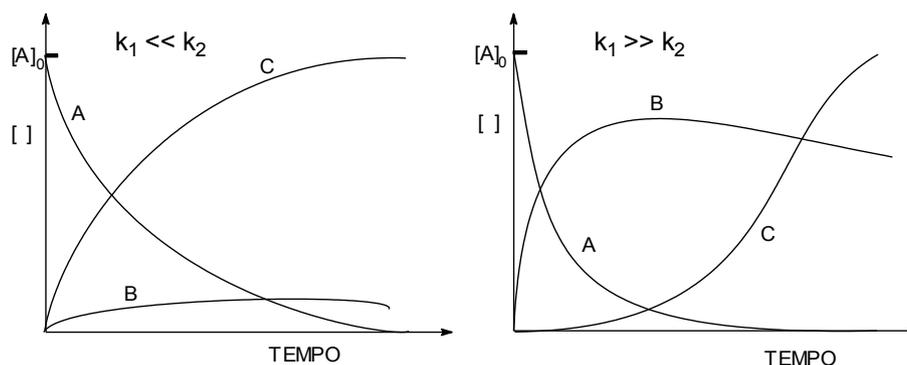
$$d[C]/dt = k_2[B]$$

Aproximação do Estado Estacionário:  $d[B]/dt = 0$   $[B] = \text{constante}$

Justificativa: se (i)  $k_1 \ll k_2$   $[B]$  baixa, fica aproximadamente constante,

se (ii)  $k_1 \gg k_2$   $[B]$  alta, após início, fica aprox. constante

Com isso, a concentração de B fica aproximadamente constante, como pode ser visto nos gráficos mostrados abaixo para as duas situações extremas:



### Perfil Qualitativo de Concentração para a Reação Consecutiva : $A \rightarrow B \rightarrow C$ :

Sendo  $d[B]/dt = 0$ ,  $k_2 [B] = k_1 [A]$  e  $[B] = k_1/k_2 [A]$

Substituindo-se  $[B]$  em:  $v = d[C]/dt = k_2 [B]$

obtem-se:  $v = k_1 [A]$

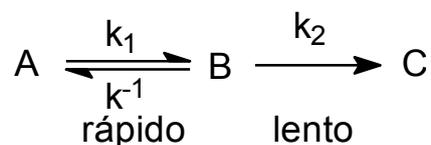
e com (1) (acima):  $v = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t}$

após integração obtém-se:

$$\ln \left[ \frac{[C]_\infty - [C]_t}{[C]_\infty} \right] = -k_1 t$$

## Reações Consecutivas Reversíveis:

Consideramos aqui o caso de um equilíbrio rápido no primeiro passo, seguido por uma reação irreversível e lenta. Uma cinética muito comum na química orgânica, por exemplo em reações catalisadas por ácido ou base:



$$d[A]/dt = -k_1[A] + k_{-1}[B] \quad \text{e} \quad [A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (1)$$

$$d[B]/dt = +k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B]$$

$$d[C]/dt = k_2[B]$$

com:  $d[B]/dt = 0$  (estado estacionário em B)

$$k_1[A] = (k_{-1} + k_2)[B] \quad \text{e} \quad [B] = \left( \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \right) [A]$$

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A]$$

com:  $k_1 \text{ e } k_{-1} \gg k_2$ :

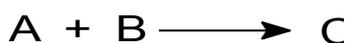
$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A] = k_2 K [A]$$

A equação cinética acima corresponde a uma equação de 1ª Ordem e a constante de velocidade observada na cinética corresponde a:  $k_{\text{obs}} = k_2 k_1 / k_{-1} = k_2 K_{\text{eq}}$

## Reações de Pseudo-Primeira Ordem

Em estudos cinéticos de reações de ordem superiores utiliza-se freqüentemente condições, nas quais estas reações exibem um comportamento cinético de “aparentemente” 1ª ordem, chamado de pseudo 1ª ordem.

Numa reação de 2ª ordem:



Com a equação cinética:  $v = -d[A]/dt = k_2[A][B]$

e com  $[B] \gg [A]$                        $[B] = \text{constante}$  - a concentração de B não muda (excesso)

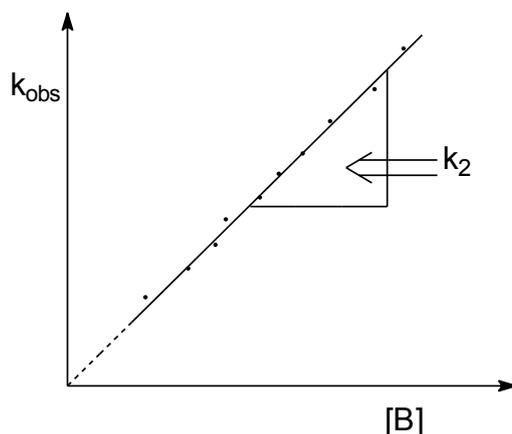
Com isso, a equação cinética pode ser simplificada para:

$$v = k_{\text{obs}} [A] \quad \text{com: } k_{\text{obs}} = k_2 [B]$$

A equação cinética é de 1ª ordem, apesar de que a reação segue uma lei de 2ª ordem; com isso temos uma reação de pseudo 1ª ordem.

Como determinar  $k_2$  ?

Com  $k_{\text{obs}} = k_2 [B]$ , pode-se calcular a constante direto; ou variar  $[B]$  (deixando sempre  $[B] \gg [A]$ ) e construindo um gráfico  $[B]$  versus tempo:



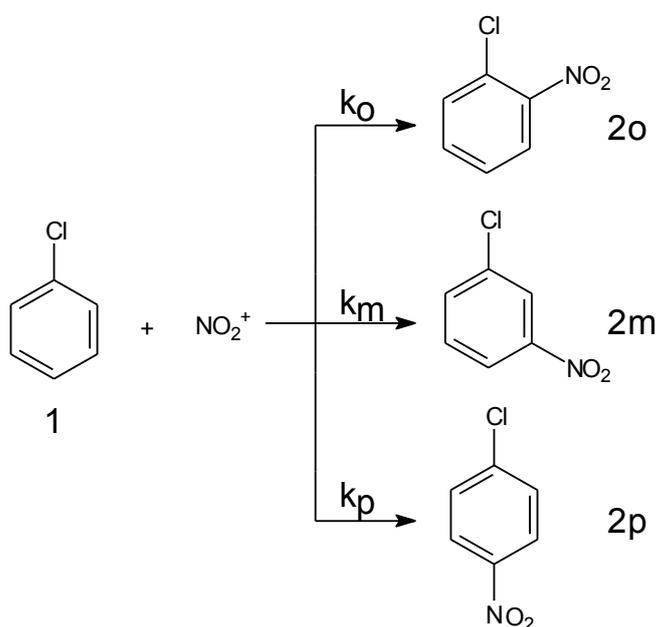
Como já mencionado acima, este “truque” de deixar um dos reagentes em grande excesso (na prática no mínimo 10 vezes) para obter uma cinética *mais simples* é muito usado para a obtenção de constantes de velocidade.

### Controle Termodinâmico e Cinético

No controle termodinâmico, a distribuição de produtos é determinada pela estabilidade termodinâmica dos produtos. O fator importante é o  $\Delta G^0$  para a formação de cada produto. No controle cinético, a distribuição dos produtos é determinada pela energia de ativação 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:

#### Nitração de Clorobenzeno:



$$-\frac{d[1]}{dt} = [1][NO_2^+]$$

$$\frac{d[2o]}{dt} = {}_o[1][NO_2^+]; \frac{d[2m]}{dt} = {}_m[1][NO_2^+]; \frac{d[2p]}{dt} = {}_p[1][NO_2^+];$$

$$k = {}_o + {}_m + {}_p$$

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.

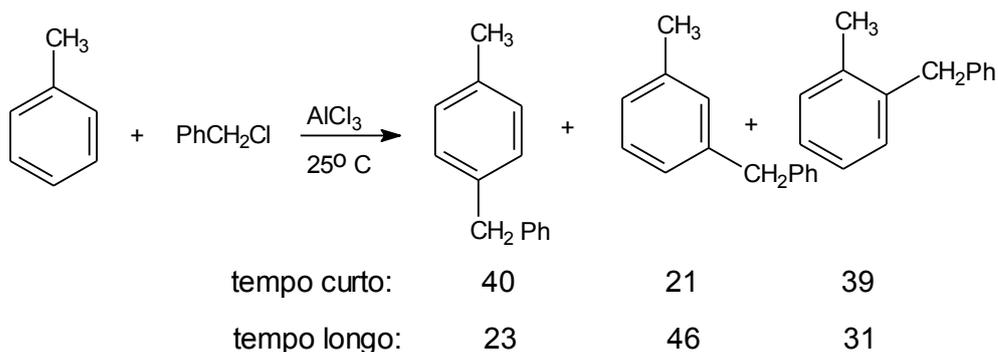
Com:  $[1o] : [1m] : [1p] = k_o : k_m : k_p$  e a equação acima.

O método (ii) pode ser aplicado somente quando houver controle cinético (por que ?)

Verificar se há controle cinético:

Determinar a distribuição de produtos em vários tempos. Se não há alteração na relação dos produtos com o tempo, tem-se controle cinético. (por que ?)

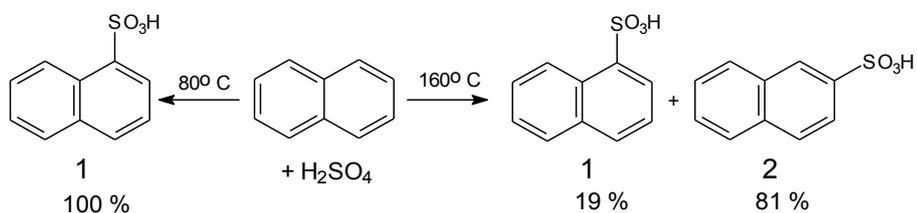
### Reação de Friedel Crafts: Tolueno com cloreto de benzila



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.

### Sulfonação de Naftaleno

Produtos: Ácido 1-naftilssulfônico (1) e ácido 2-naftilssulfônico (2)



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

Formule as reações mencionadas acima e explique, baseado em diagramas de energia.