

## Mecanismos de reações

- A descrição detalhada de uma reação química passo a passo é o mecanismo da reação.

- *Que ligações são quebradas?*
- *Em que ordem?*
- *Quantas etapas estão envolvidas?*
- *Qual é a velocidade de cada etapa?*

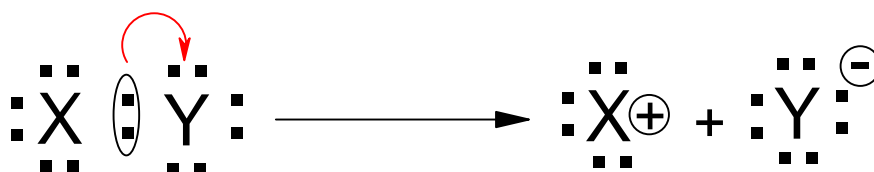
- \* Um mecanismo não pode ser provado, ele deve satisfazer todos os fatos experimentais e pode ser derrubado com o aparecimento de novos fatos.

- *Há reações que acontecem por mecanismos diferentes sob diferentes condições.*

- *Há também casos onde mais de um mecanismo é capaz de descrever todos os fatos experimentais.*

### Tipos de mecanismos

#### a) Mecanismo Heterolítico



- Para a maioria das reações é conveniente denominar os reagentes como: Reagente atacante e substrato.

- \* **Reagente**: Pode “trazer” o par de elétrons para o substrato (nucleófilo) ou “tomar” um par de elétrons dele (eletrófilo)

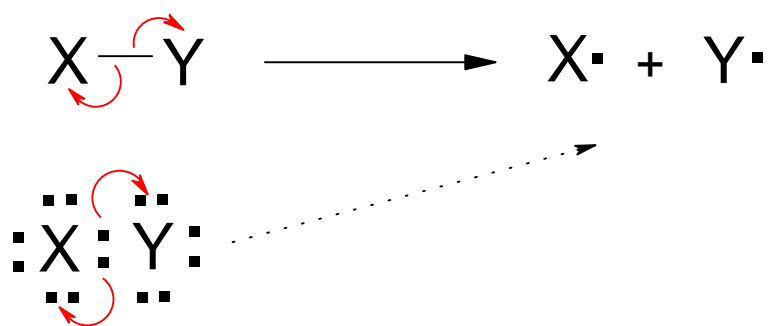
Reação nucleofílica – (Reagente nucleófilo)

Reação eletrofílica – (Reagente eletrófilo)

Quando a molécula do substrato é quebrada:

A parte que não contém carbono é o grupo **abandonador** (nucleófilo ou eletrófilo)

b) Mecanismo Homolítico (Via radicais livres)



c) Mecanismo Pericíclico

\* Os elétrons se deslocam sem a formação de íons ou radicais

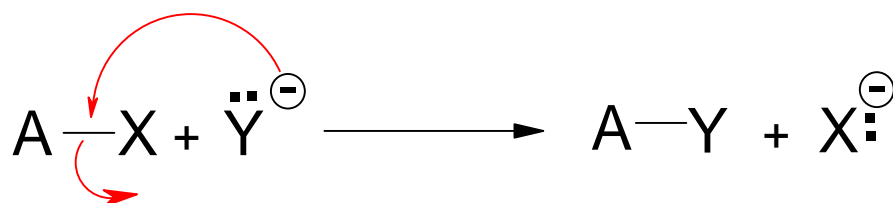


## Tipos de reações

A maioria das reações podem ser encaixadas em uma das seis categorias

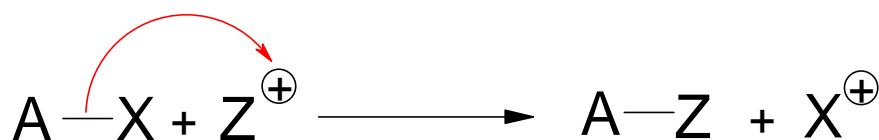
A.1) **Substituições** (3 possibilidades mecanísticas)

a) Nucleofílica (Heterolítica)



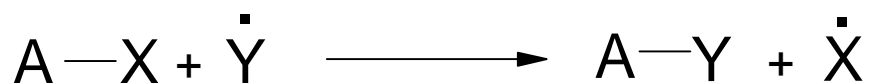
Leva o par de elétrons para o substrato

b) Eletrofílica (Heterolítica)



Toma par de elétrons do substrato

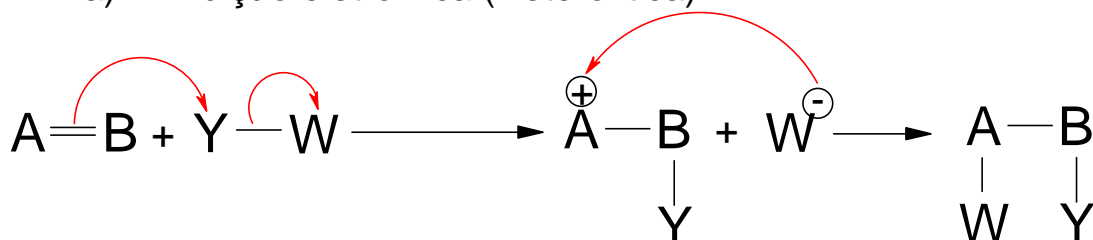
c) Via radicais livres (Homolítica)



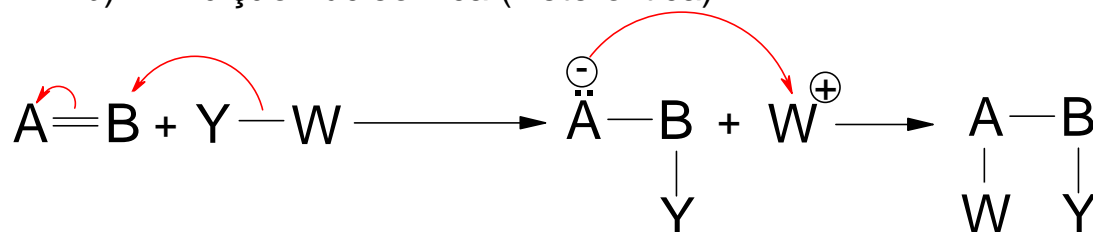
Transferência de cadeia

A.2) **Adições** a duplas ou triplas ligações (4 possibilidades mecanísticas)

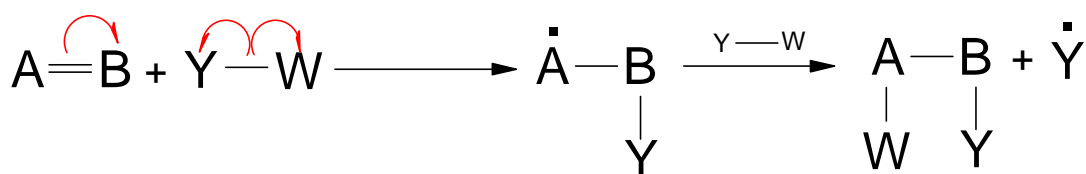
a) Adição eletrofílica (Heterolítica)



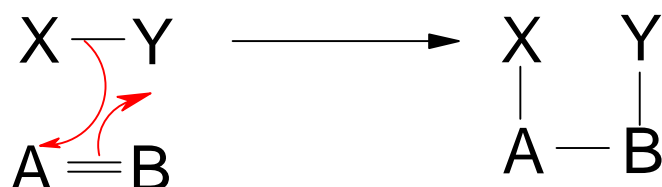
b) Adição nucleofílica (Heterolítica)



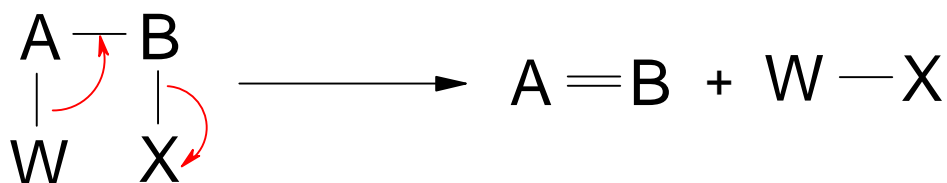
c) Adição via radicais livres (Homolítica)



d) Adição simultânea



\* A maior parte dos esquemas mostra Y-W se quebrando ao mesmo tempo em que Y se liga a B. Isto raramente acontece, a não ser no caso de **reações pericíclicas**.

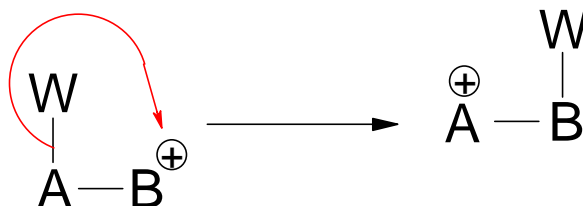
A.3) Eliminação  $\beta$ 

- \* - Estas reações podem ocorrer por mecanismo heterolítico ou pericíclico. (Via radicais livres são raras).
- W e X podem sair ou não simultaneamente
- Podem ou não se combinar

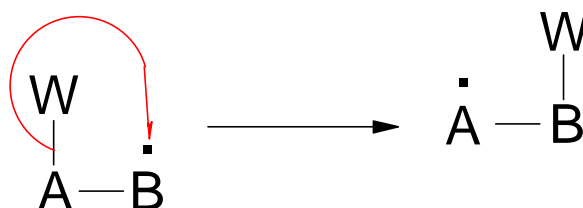
## A.4) Rearranjos

Podem envolver **migração** de **1 átomo** ou **grupo** de um átomo para outro.

## a) Migração com 1 par de elétrons (nucleofílica)



## b) Migração com 1 elétron (Radical livre)



Os esquemas mostram rearranjos do tipo em que o migrante se move para o átomo vizinho (mais comuns). No entanto, podem ocorrer também rearranjos para átomos mais distantes.

Há rearranjos que não envolvem migrações simples. Alguns envolvem mecanismos pericíclicos.


## A.5) Oxidação e Redução

Muitas reações de oxidação e redução caem num dos 4 tipos já citados e muitas outras não.

## A.6) Combinação dos tipos já citados.

### Observações

As setas  ou  são empregadas para mostrar o movimento dos elétrons.

Embora  sejam usadas em reações pericíclicas, por comodidade, não se sabe realmente em que direção os elétrons estão se movendo.

## Substituição Nucleofílica

As reações de substituição constituem-se em um dos tipos mais comuns dentre os encontrados em química orgânica.

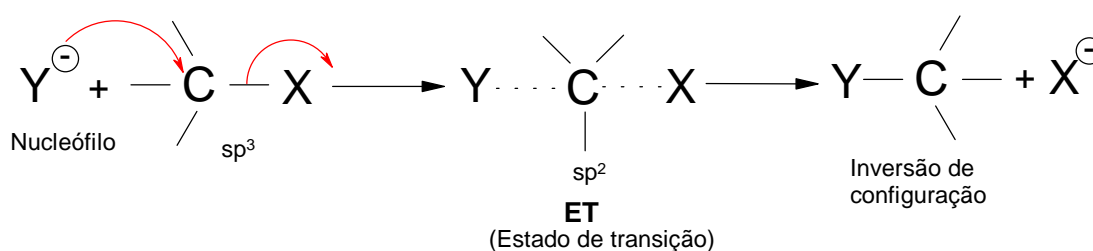
### Substituições nucleofílicas no carbono saturado

Os mais comuns são os mecanismos  $SN_1$  e  $SN_2$

Diferem entre si no processo de formação de uma nova ligação e quebra da anterior.

### Mecanismo $SN_2$ (Mecanismo em 1 etapa)

O nucleófilo atacante se aproxima do substrato a  $180^\circ$  do grupo de saída.

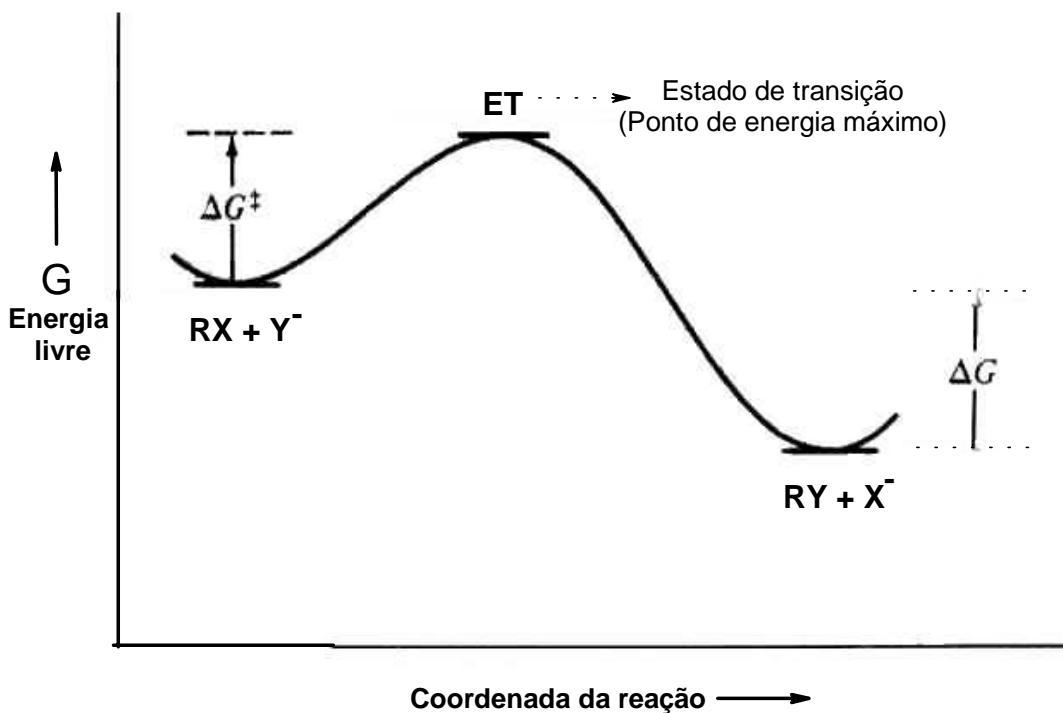


- No ET (Estado de Transição) Y e X estão parcialmente entrosados com o orbital p, aproximadamente perpendicular ao orbital  $sp^2$ .
- No ET os 3 substituíntes e o C central são aproximadamente coplanares.

\* *Existem muitas evidências experimentais para este mecanismo.*

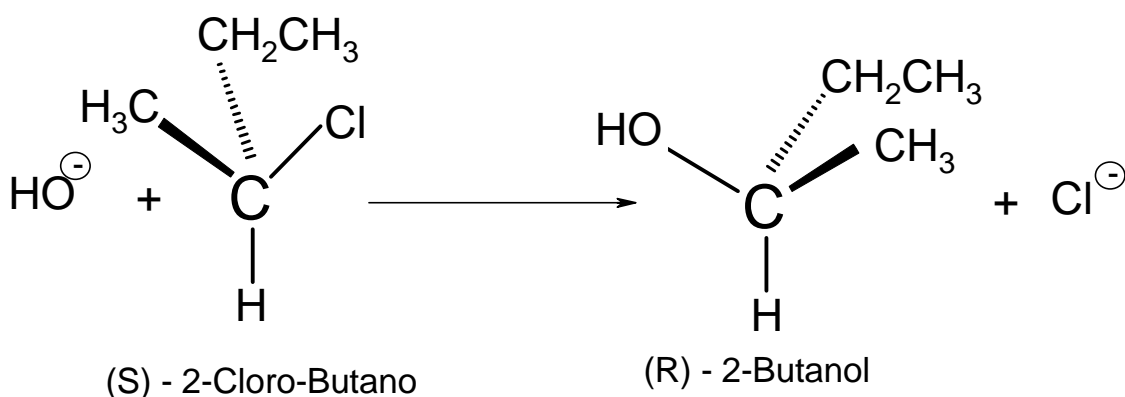
A formação da nova ligação ocorre simultaneamente com a quebra da antiga.

## Diagrama de energia-livre (SN<sub>2</sub> típica)



- O carbono no qual ocorre a substituição deve sofrer inversão de configuração.

Ex: Deslocamento SN<sub>2</sub> de um dos enantiômeros do 2-cloro-butano por hidróxido, dando 2-butanol com configuração oposta.

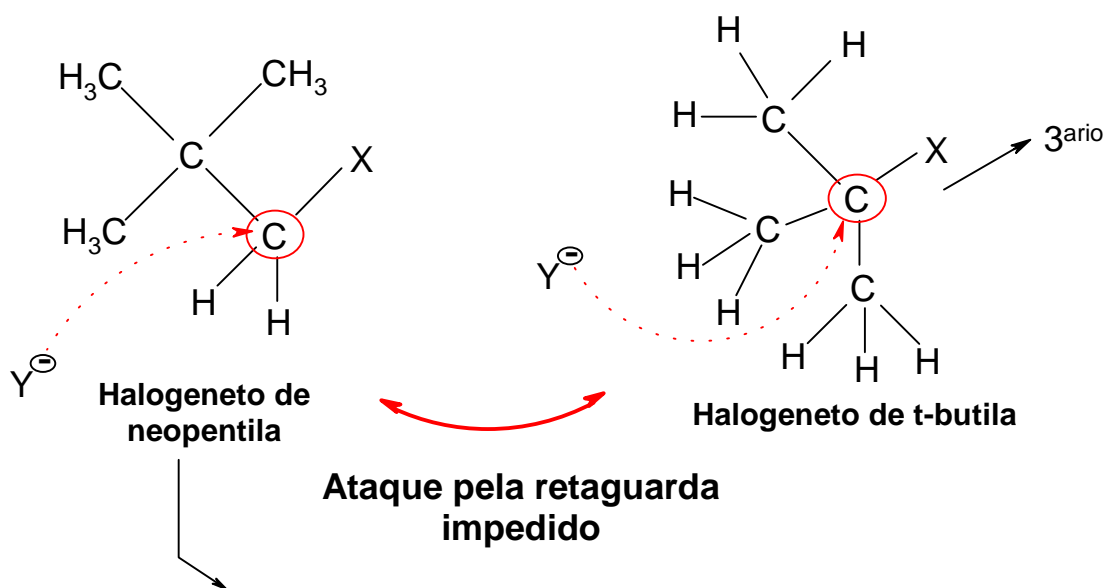


A velocidade de uma reação SN<sub>2</sub> depende da estrutura do composto alifático, já que o nucleófilo atacante deve empurrar o átomo de carbono pelo lado oposto ao do grupo “abandonador”.

Substituintes muito grandes ligados ao carbono atrapalham o ataque por ficar no caminho do nucleófilo.

Portanto, a ordem de reatividade para a reação  $S_N2$  é:

Metila > Primário > Secundário >> Neopentila > Terciário



Mesmo sendo primários, os halogenetos de neopentila reagem 100000 vezes mais lentamente do que os de metila.

### Características de mecanismo $S_N2$

1) A reação obedece a cinética de segunda ordem

$$\text{Velocidade} = [\text{RX}] [\text{Y}] \text{ (2ª ordem)}$$

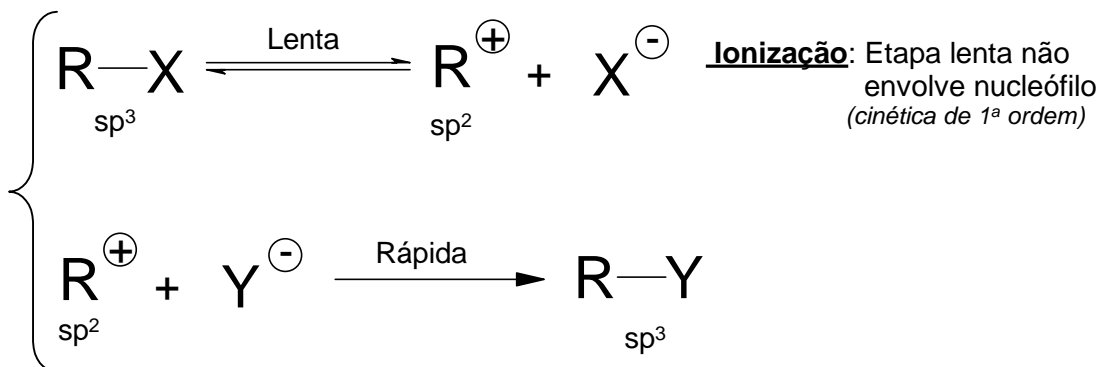
2) O carbono substituído sofre inversão de configuração.

3) A reação é bastante sensível ao impedimento estérico.

4) A reação é pouco sensível à polaridade do solvente.

## Mecanismo SN<sub>1</sub> (2 etapas)

Substituição nucleofílica de primeira ordem consiste de 2 etapas



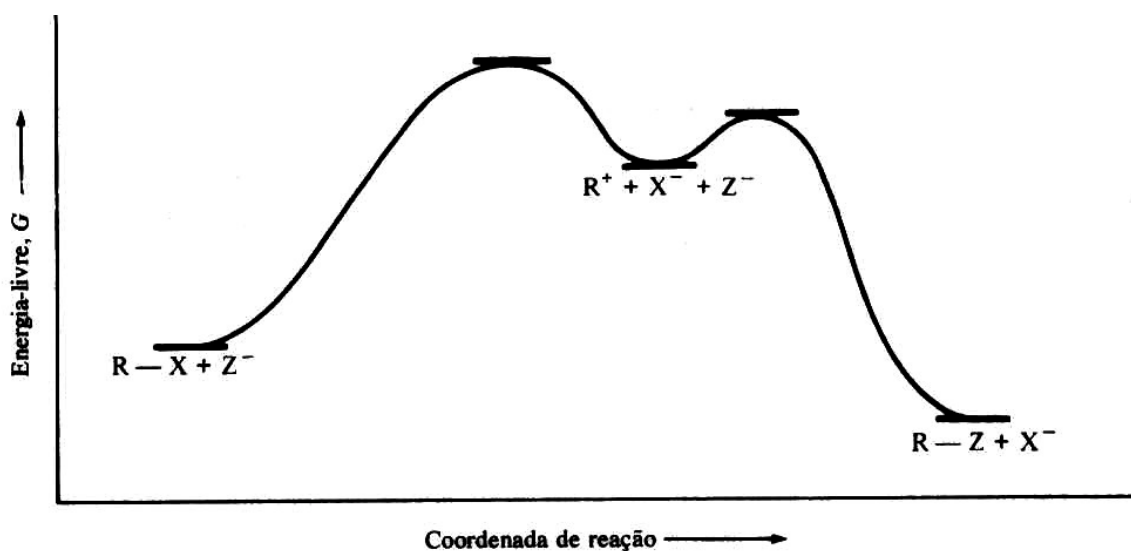
\* A ionização é ajudada pelo solvente, que supre a energia necessária (solvatação) para a quebra da ligação.

- Em muitos casos a reação SN<sub>1</sub> segue uma cinética de 1ª ordem

$$\text{Velocidade} = k [\text{RX}]$$

\* O solvente (embora participe) por estar em grande excesso não aparece na expressão de velocidade.

### Diagrama de energia-livre para uma reação SN<sub>1</sub> típica



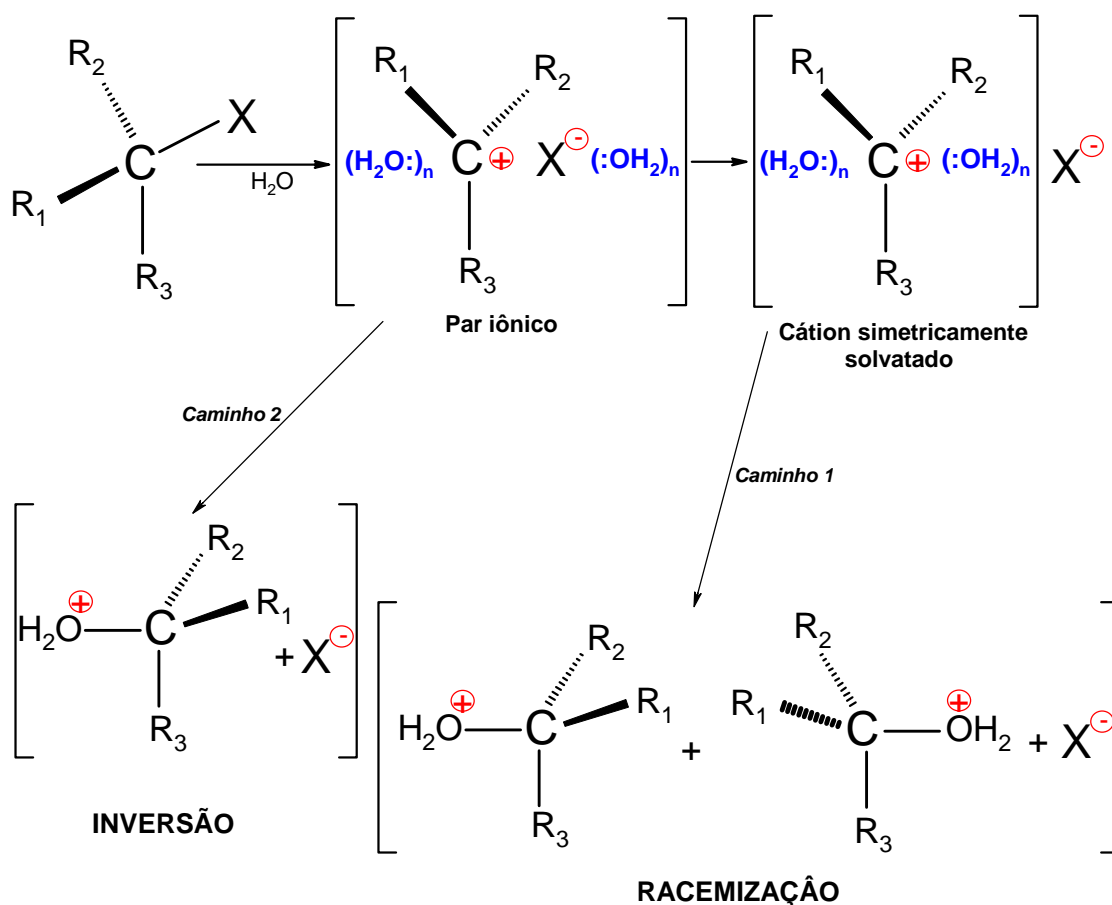


Se um carbocátion livre fosse formado (planar), deveria ser esperado racemização total.

Para muitas das reações  $S_N1$  isso acontece. Para muitas outras não.

- \* Muitos compostos sofrem inversão de configuração, não se racemizando completamente apesar de submetidos a condições  $S_N1$ . Esta anomalia pode ser entendida se levarmos em consideração que os íons em solução não estão livres, mas associados a moléculas de solvente e a íons de carga oposta.

Este fenômeno é conhecido pelo nome de “solvatação”.



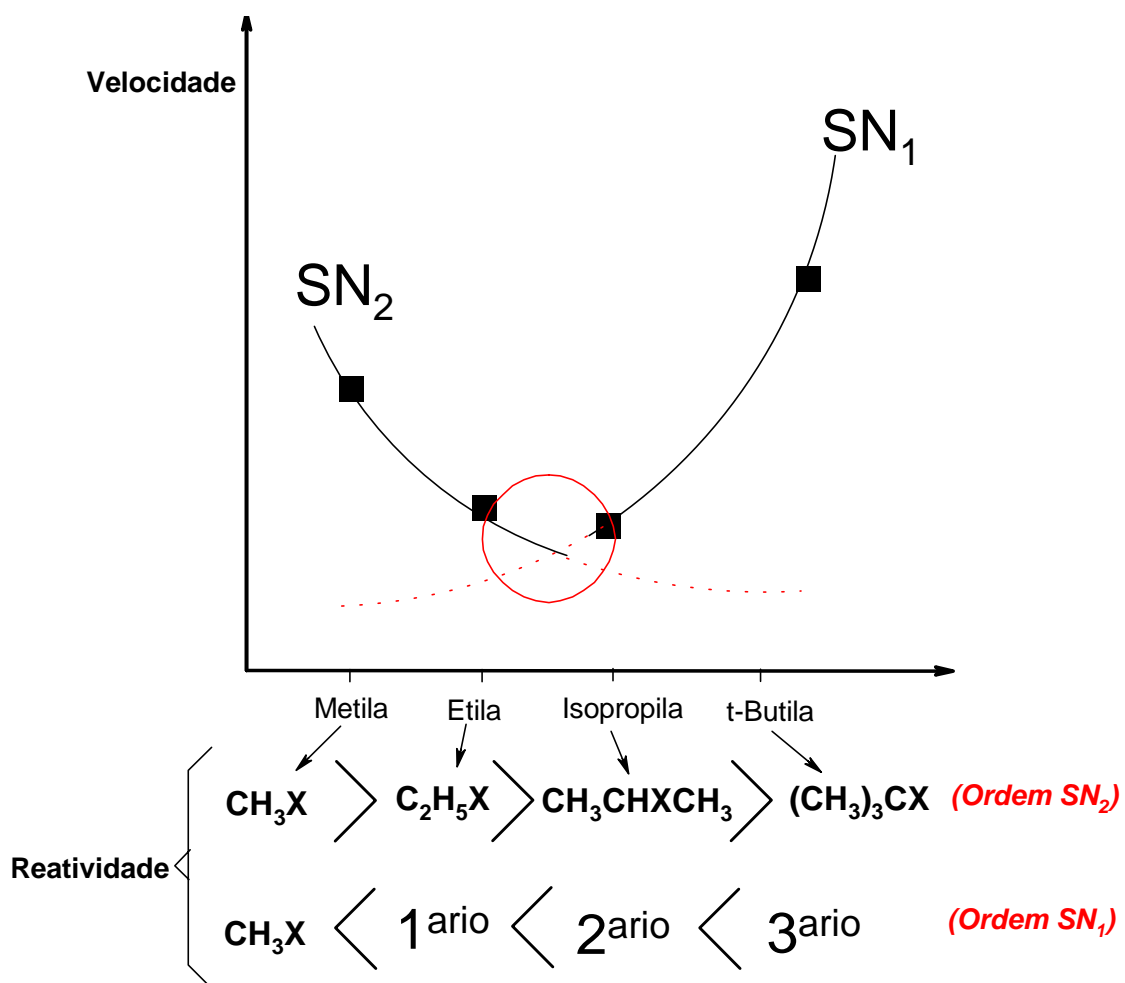
- \* No primeiro intermediário (par iônico), se o carbocátion tem vida relativamente longa (no meio em questão), o íon  $X^-$  pode se difundir e o cátion fica solvatado simetricamente, que dará um produto completamente racemizado.

- \* **Se o carbocátion não sobreviver tempo suficiente, reage em grande parte com o nucleófilo, antes que  $X^-$  possa se afastar.**

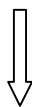
*Haverá um caminho competitivo (2), que leva a configuração invertida.*

- \* Quanto menos estável  $R^+$ , maior a porcentagem de inversão observada.

## SN<sub>1</sub> x SN<sub>2</sub>: A dualidade do mecanismo



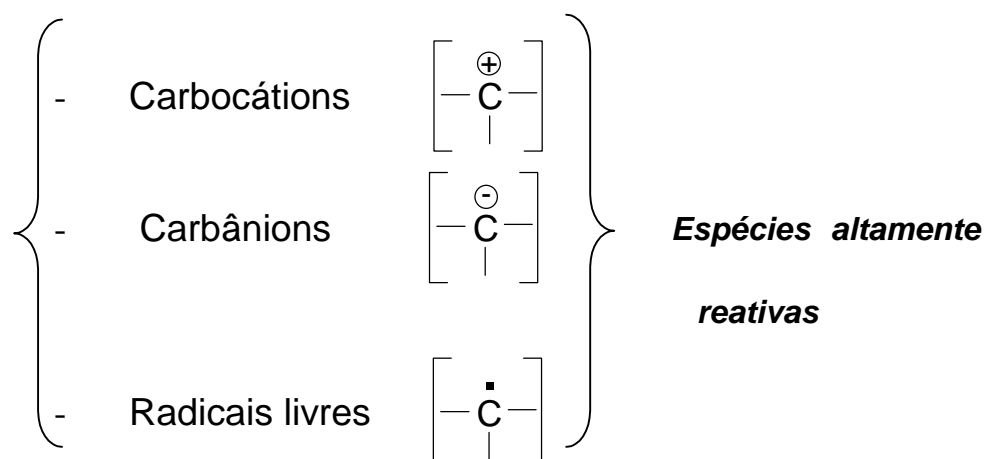
Reação SN<sub>2</sub> – Efeito principal sobre a reatividade



Impedimento estérico

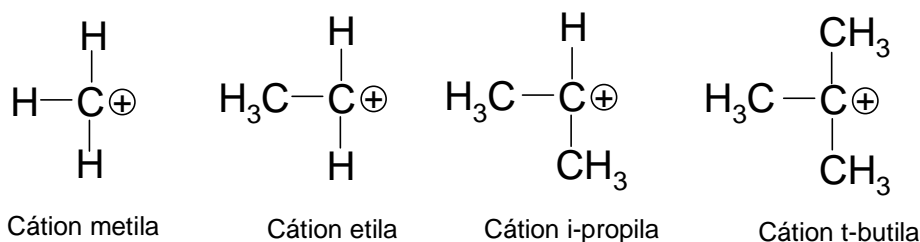
Reação SN<sub>1</sub> → A reatividade é facilitada pela formação de carbocátion.

## Intermediários Químicos



### Carbocátions

Classificam-se em primários, secundários ou terciários, dependendo da natureza do portador da carga positiva.

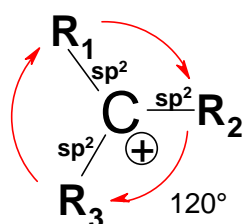


\* Os carbocátions são partículas extremamente reativas (instáveis).

**São considerados ácidos de Lewis (Ácidos muito fortes).**

### Estrutura dos carbocátions

- Num carbocátion, o C deficiente em  $e^{-}$  está ligado aos outros átomos, por meio de orbitais  $sp^2$ . (Eixos coplanares com o núcleo do átomo de C e orientado do centro para os vértices de um triângulo equilátero).

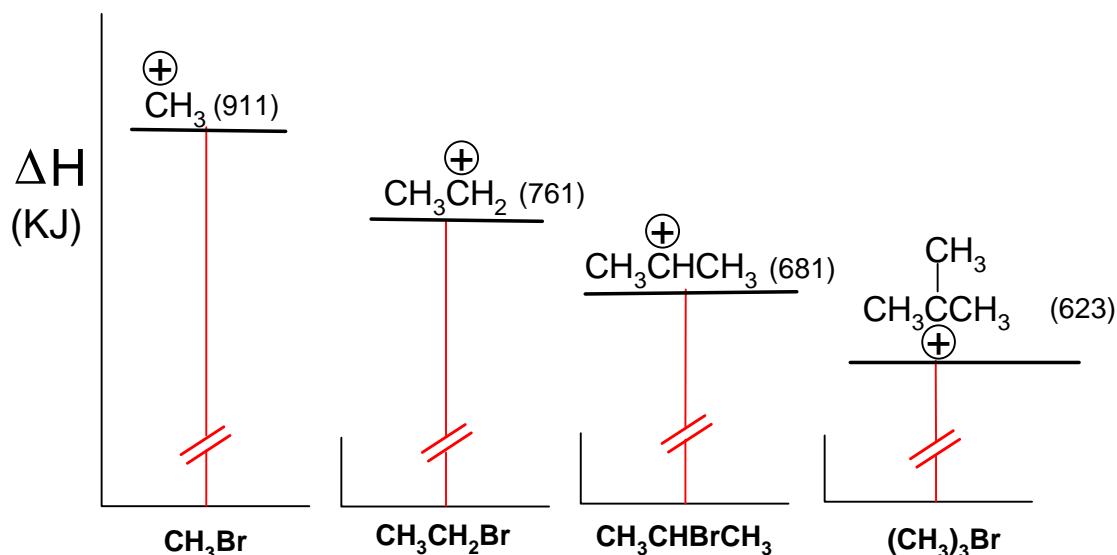


$R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  situados no mesmo plano.

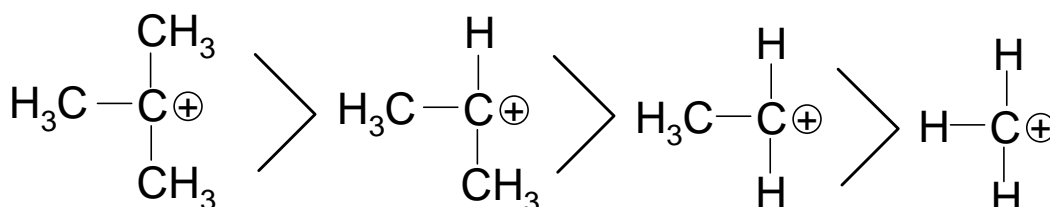
\* O orbital  $p$  vazio desempenha um papel importante, determinando a estabilidade destas partículas, como aos diferentes estados de transição que a elas conduzem.

## Estabilidade relativa dos carbocátions

A partir de medidas de energias de dissociação heterolítica (de brometos de alquila), foi verificado que a energia necessária para formar as várias classes de carbocátions, diminui segundo a ordem:



\* A ordem de estabilidade dos carbocátions simples em relação ao substrato do qual se formou, portanto é:

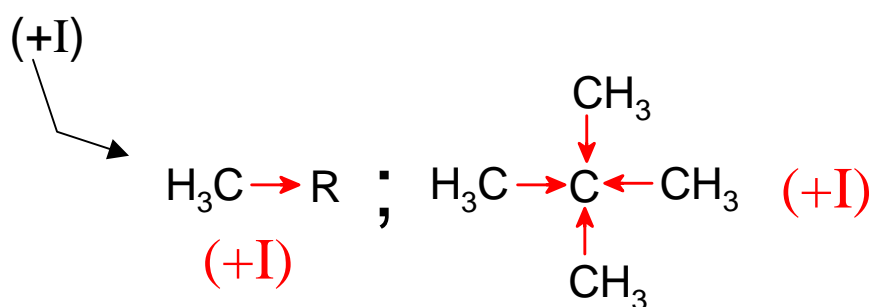


\* Estabilização por efeitos indutivos e de hiperconjugação.

**Efeito indutivo:** *Depende da tendência "intrínseca" de um substituinte para doar ou retirar elétrons (por definição a sua eletronegatividade), agindo através da cadeia molecular ou através do espaço.*

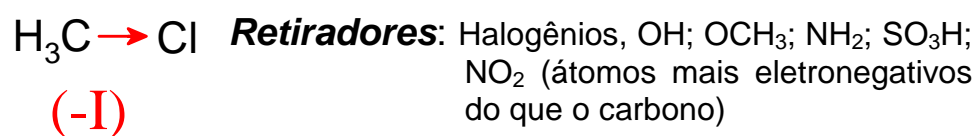
(+I) → Doador de e<sup>-</sup>      O efeito diminui progressivamente com o aumento da distância em que se encontra o substituinte.  
 (-I) → Retirador de e<sup>-</sup>

\* O efeito se perde ao longo da cadeia.



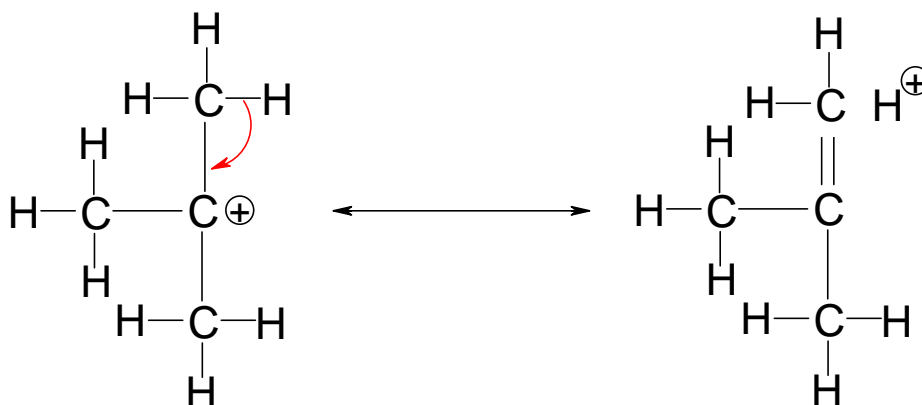
- *Grupos alquila* → Doadores de  $e^-$ , aumentam a disponibilidade eletrônica sobre o núcleo.

(-I) Efeito indutivo retirador de  $e^-$ .

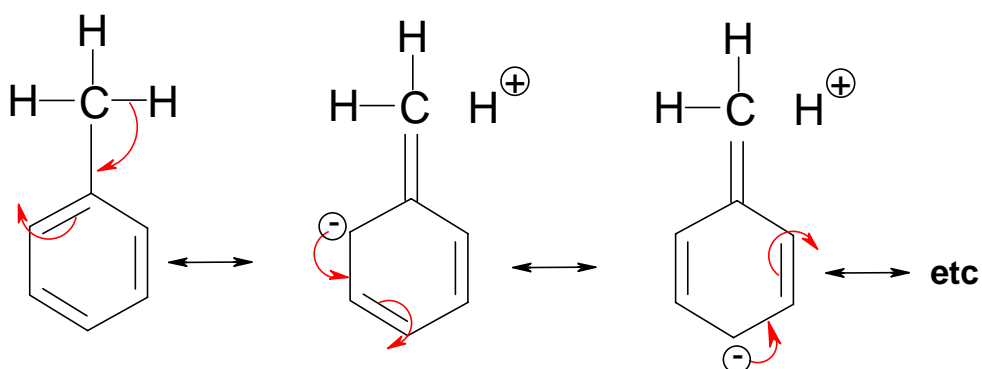


**Hiperconjugação:** *Espécie de deslocalização, em que participam orbitais de ligação  $\sigma$ .*

Ex:



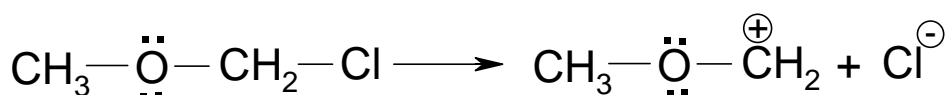
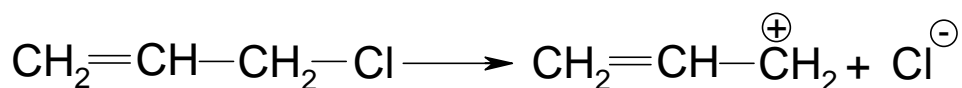
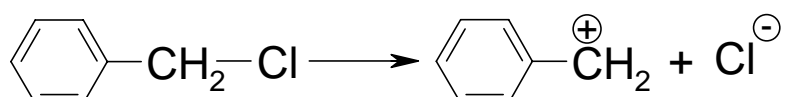
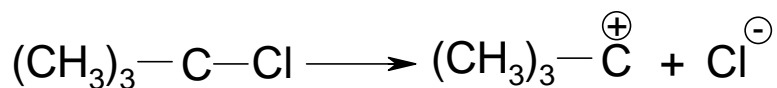
Ex:



## Métodos de formação de carbocátions

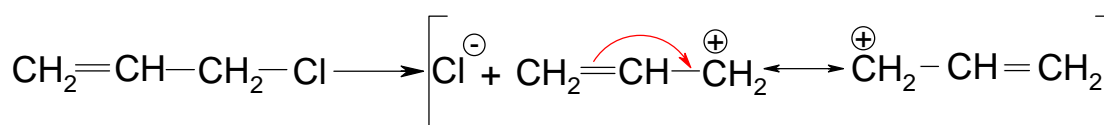
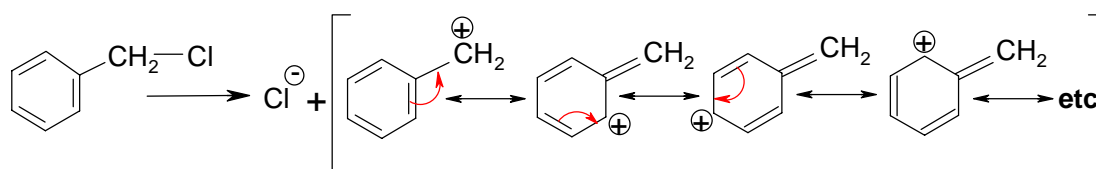
### 1) Dissociação direta

\* Necessário um meio altamente polar e solvatante de íons. Em vez da ionização (formação de um par iônico) poderá verificar-se a dissociação.



\* A facilidade de dissociação está relacionada com a estabilidade dos carbocátions formados. Quanto maior a possibilidade de distribuição da carga positiva entre os átomos vizinhos, maior a estabilidade do íon.

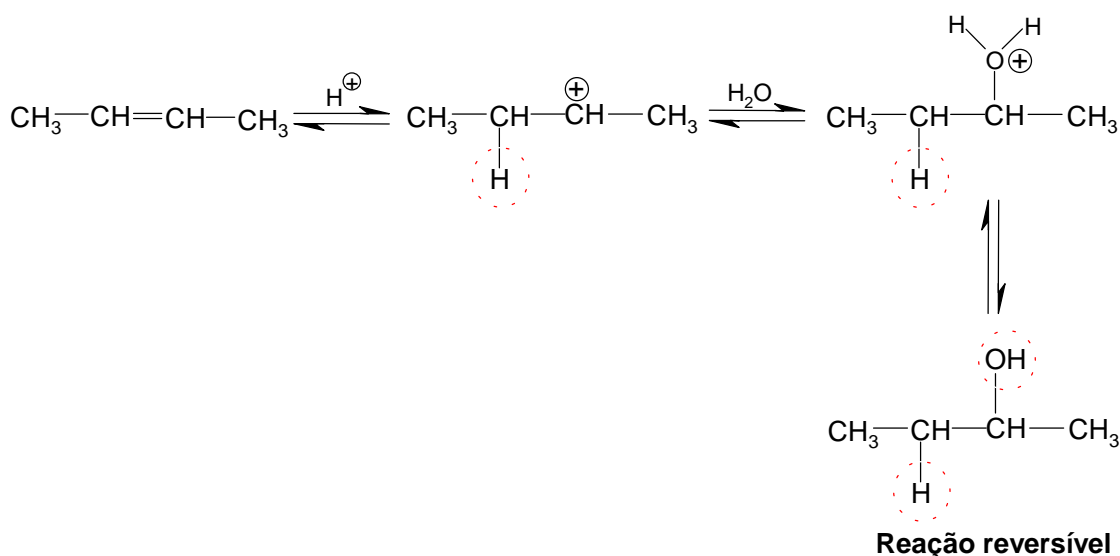
- Este efeito é mais acentuado quando a distribuição da carga pode efetuar-se através de orbitais  $\pi$  convenientemente dispostos.



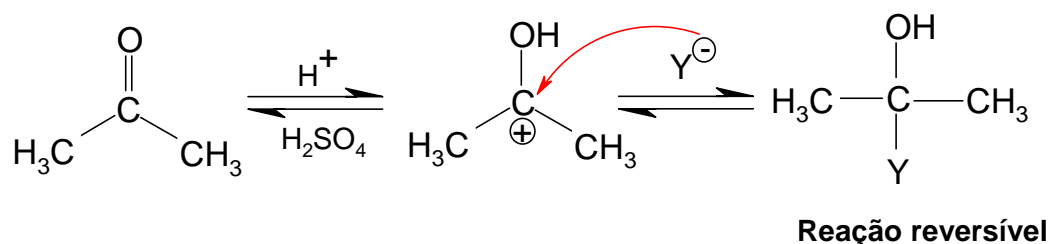
\* Carbocátions estabilizados por deslocalização.

## 2) Protonação

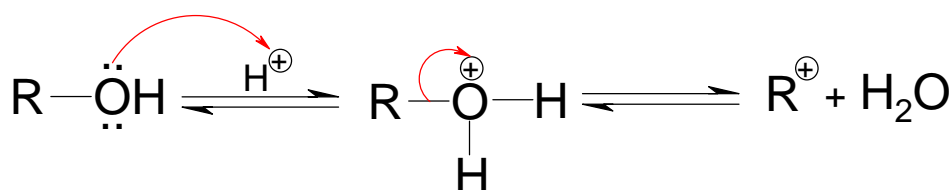
- Pode ocorrer, por exemplo, pela adição direta a uma ligação insaturada, como na hidratação de olefinas catalisada por ácidos.



- O próton pode também adicionar-se à ligação dupla (C=O).

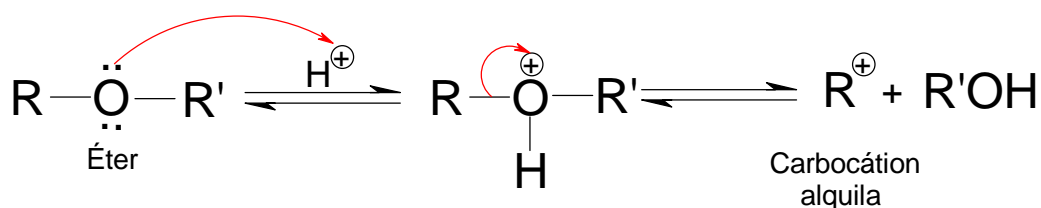


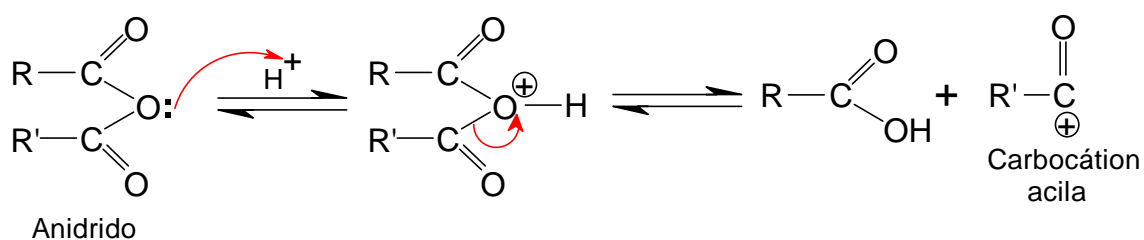
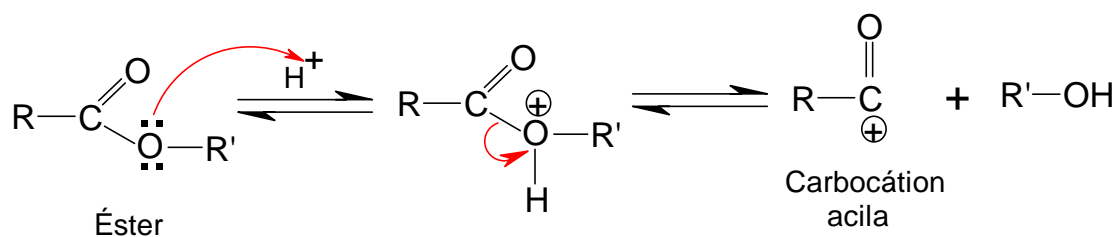
- Carbocátions também podem ser gerados protonando 1 átomo que contenha 1 par de  $e^-$  não compartilhados.



*(Este é um dos passos da desidratação de álcoois catalisada por ácido).*

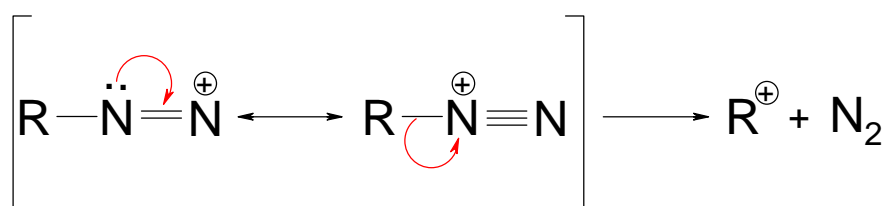
- O carbocátion também pode ser formado pela decomposição de éteres, ésteres, anidridos, etc.





### 3) Decomposição

- O exemplo mais comum é a decomposição de um sal de diazônio.



\* *Não são lista definitiva, existem outros mecanismos de formação de  $R^{\oplus}$ .*

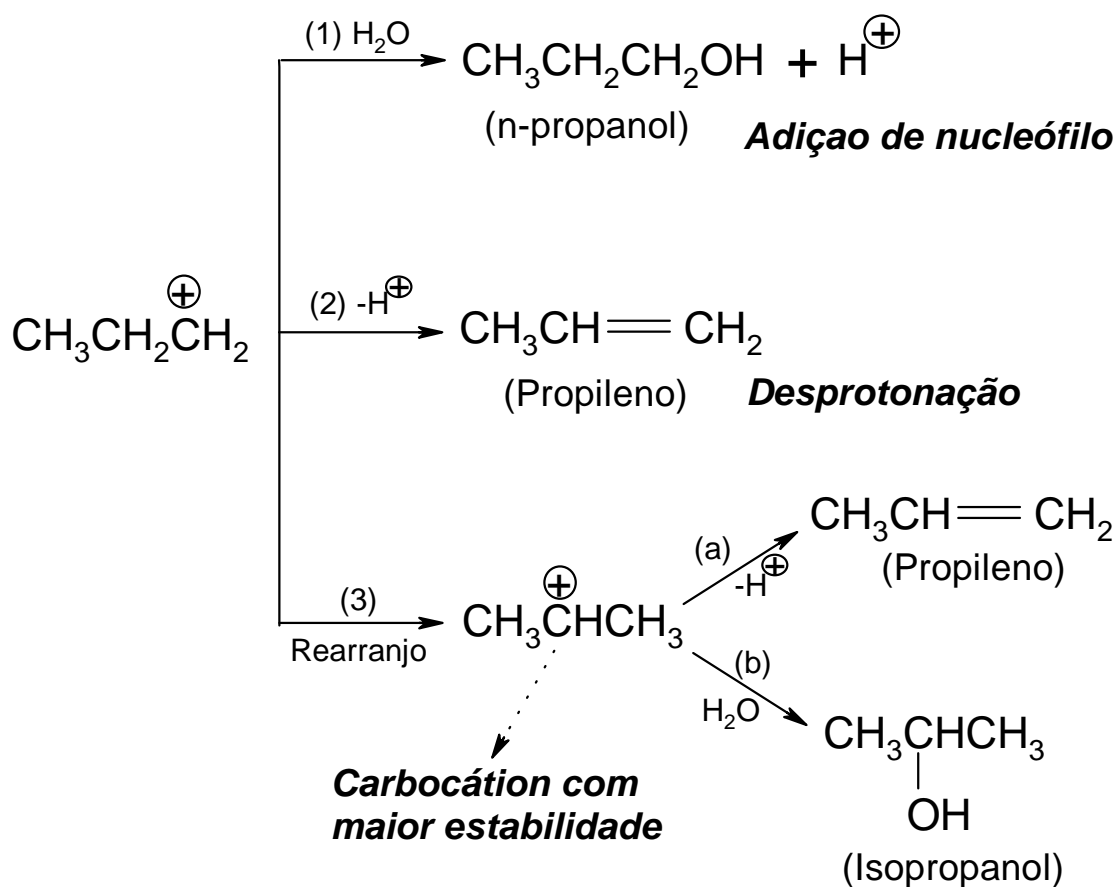
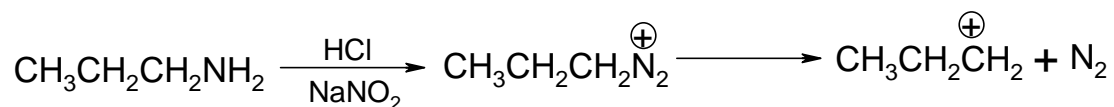
### Tipos de reações sofridas por carbocátions

- Essencialmente, os carbocátions podem sofrer 3 tipos principais de reação:
  - a) Combinação com um nucleófilo
  - b) Eliminação de um próton
  - c) Rearranjo de estrutura (pode passar por 2 etapas)

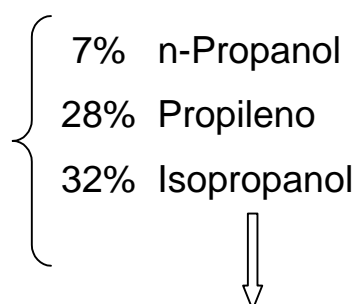


- Todas estas possibilidades são bem ilustradas na reação do ácido nitroso com a n-propilamina.

Formação do carbocátion:



\* Experiência típica:



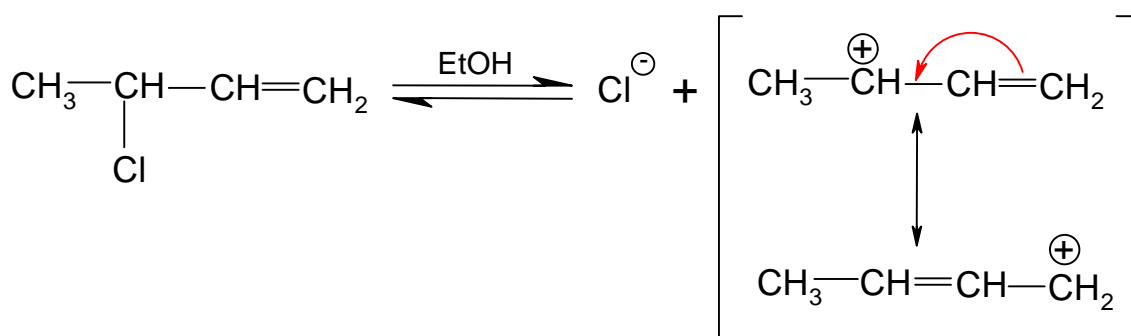
**Maior estabilidade do álcool secundário produzido.**

## - Rearranjo dos carbocátions

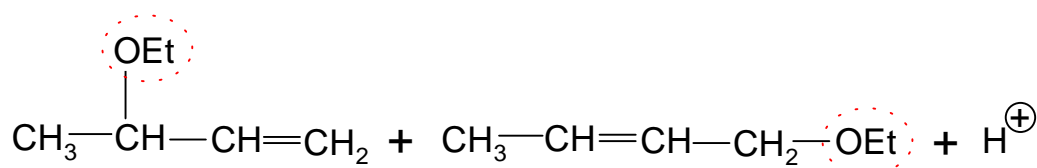
\* Podem ocorrer ou não com alteração do esqueleto carbônico

### 1) Sem alteração do esqueleto carbônico

Ex: 3-cloro-1-buteno em etanol (EtOH)

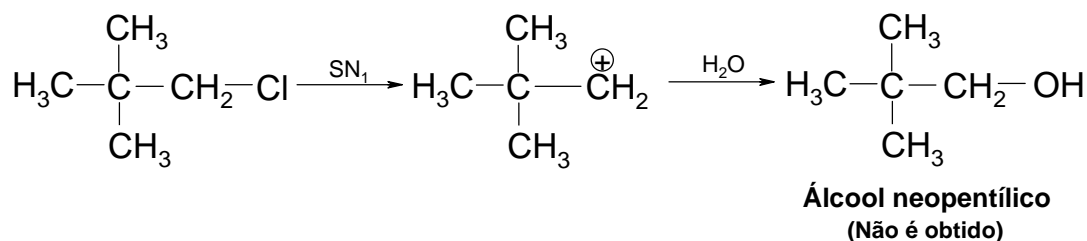


\* Após a formação do carbocátion, o ataque pelo EtOH pode acontecer no C<sub>1</sub> ou no C<sub>3</sub>, obtendo-se efetivamente uma mistura dos dois éteres possíveis:

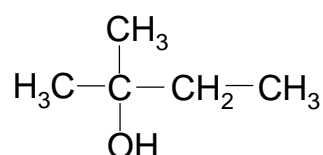


SN<sub>1</sub>

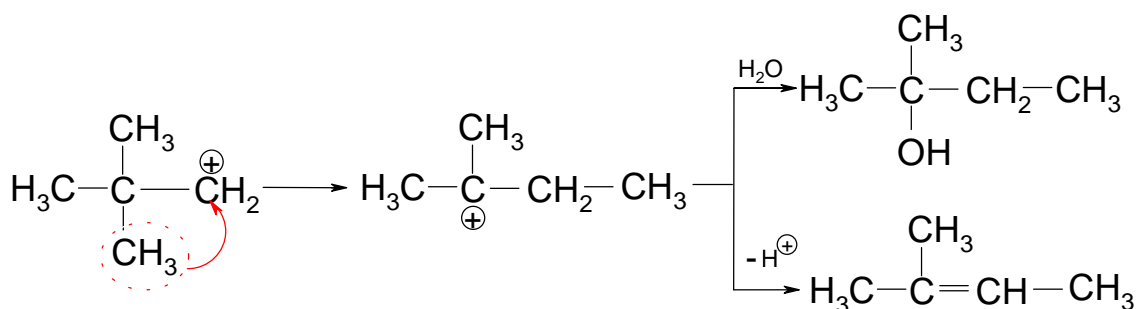
### 2) Com alteração do esqueleto carbônico



- O único produto obtido é o álcool t-amílico



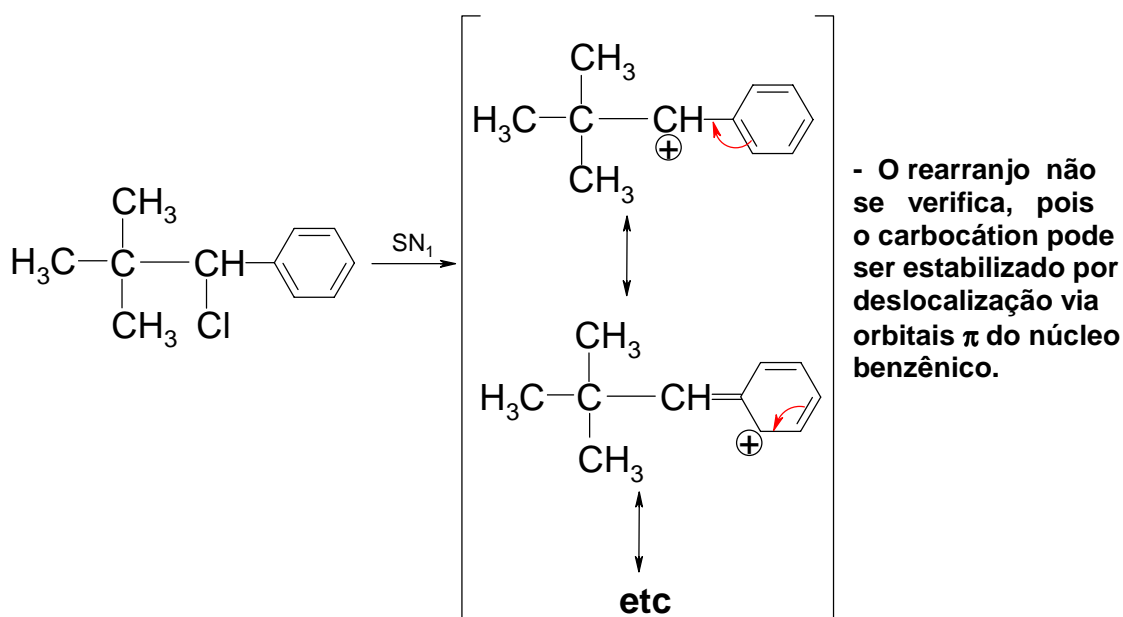
Acontece o seguinte rearranjo:



- Os rearranjos e suas conseqüências podem ser evitados quando o deslocamento se processa sob condições em que o mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$  seja favorecido, mas a reação será muito lenta.

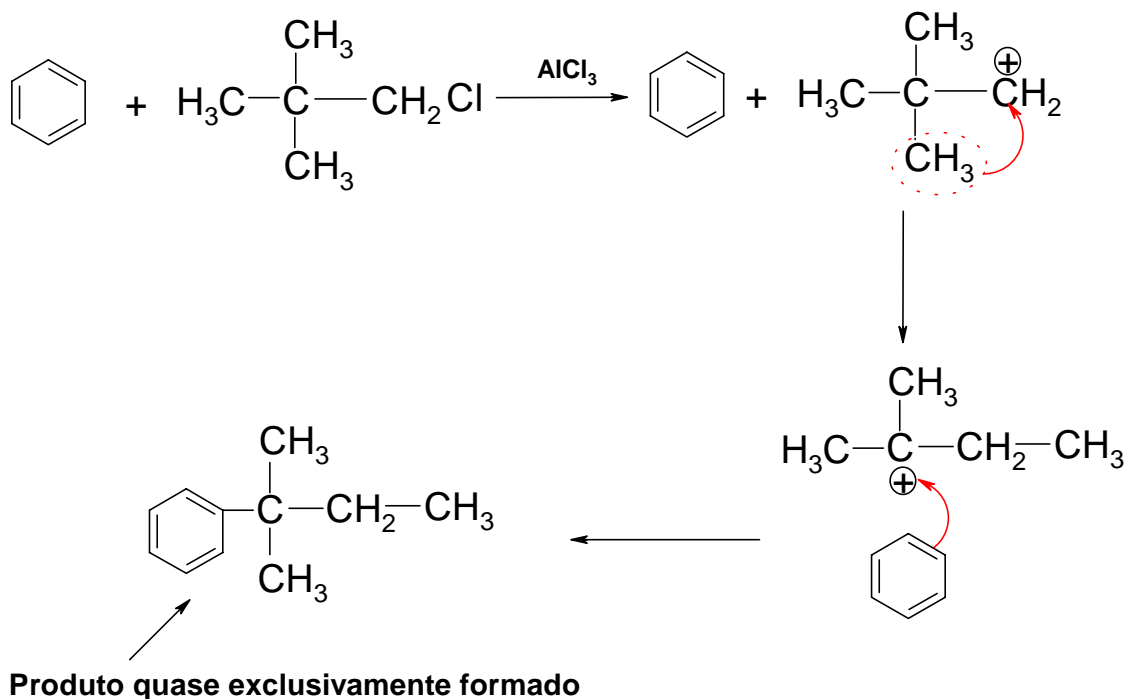
\* Alguns rearranjos deste tipo são altamente complexos, como por exemplo, no campo dos produtos naturais como os terpenos, sendo difícil atribuir uma estrutura química precisa do composto em estudo.

Se tivéssemos:



- A natureza do catalisador usado e o tipo de halogênio influenciam no tipo de reação (ocorrência de rearranjo ou não).

Ex: Substituição eletrofílica do benzeno (reação com haleto de alquila).



\* No entanto, na presença de  $\text{FeCl}_3$   $\rightarrow$  Não ocorre isomerização (Não rearranja)

