

CURSO: QUÍMICA

QUÍMICA ORGÂNICA TEÓRICA 1

Analisando Reações Orgânicas e seus Intermediários



Prof. Gustavo Pozza Silveira
gustavo.silveira@iq.ufrgs.br



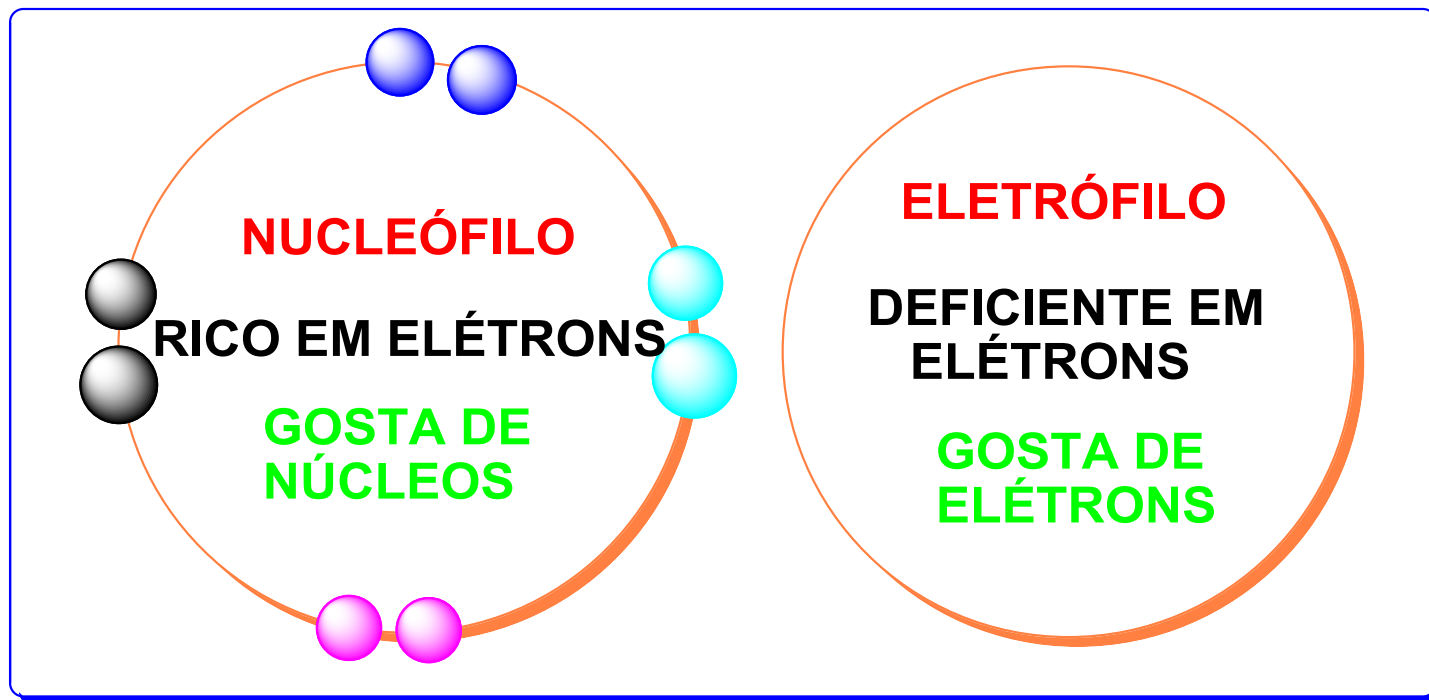
biolab

Intermediários de Reações

Mecanismos de Reações

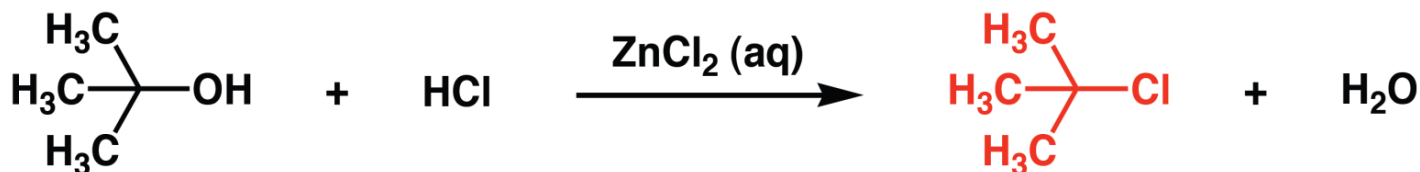
Intermediários de Reações

(Nucleófilos e Eletrófilos)

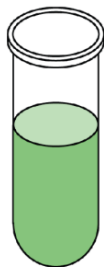


Reações Orgânicas sempre envolvem movimento de elétrons

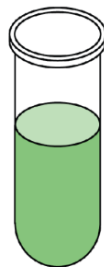
Teste de Lucas (Reagente de Lucas)



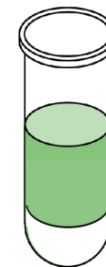
water soluble
H-bond



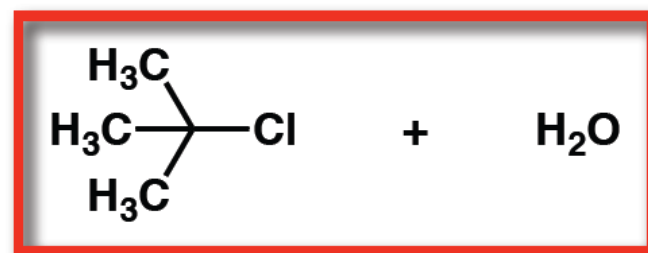
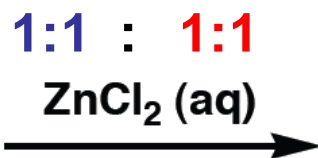
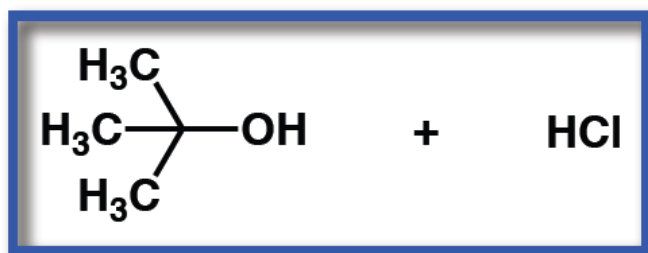
water soluble
ion-dipole



water insoluble
two layers



Devemos prestar atenção na Estequiometria
Proporção de compostos envolvidos na reação

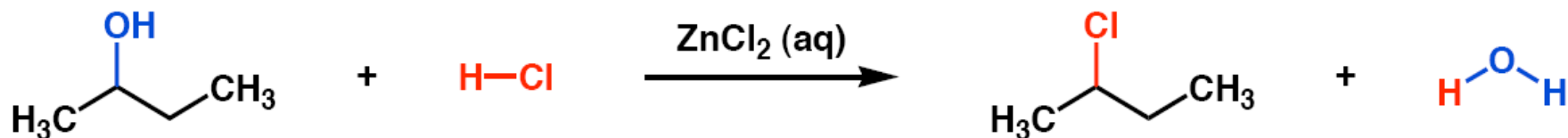


Reagentes colocados na reação

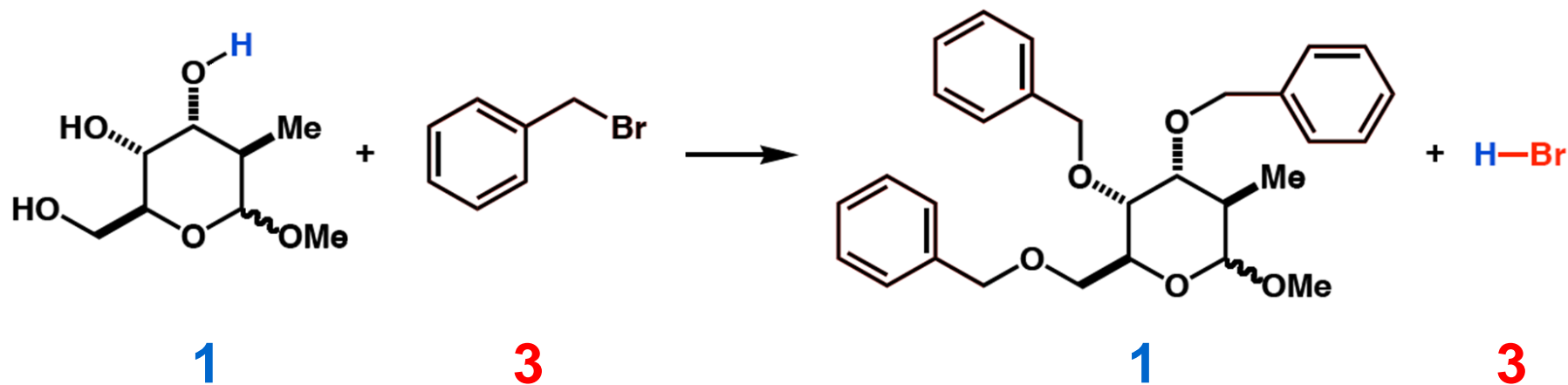
Compostos formados na reação

Reações Simples

(exemplos)



- Devemos começar a seguir os átomos para entender as reações.
- Nma reação eles não são criados nem destruídos: apenas movimentados.
- Estequiometria é importante: devemos ser capazes de equilibrar as equações.
- Deve haver o mesmo número de átomos em ambos os lados da seta.

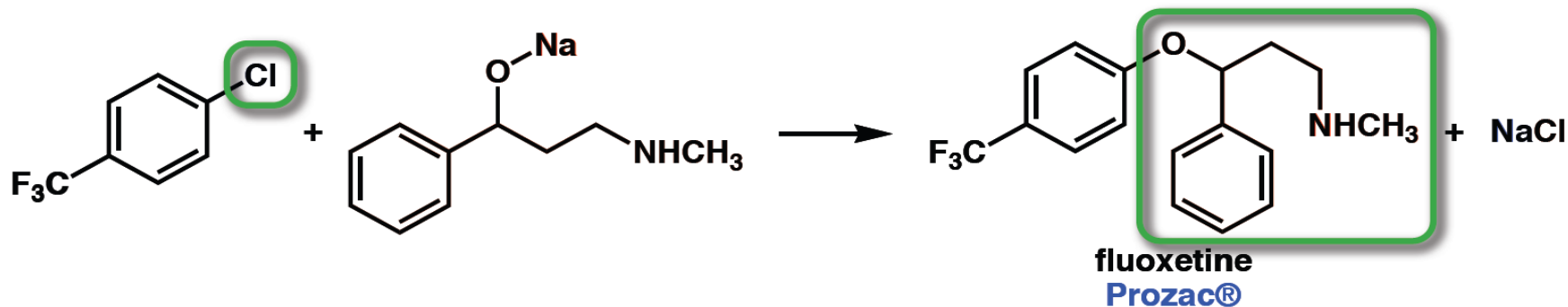
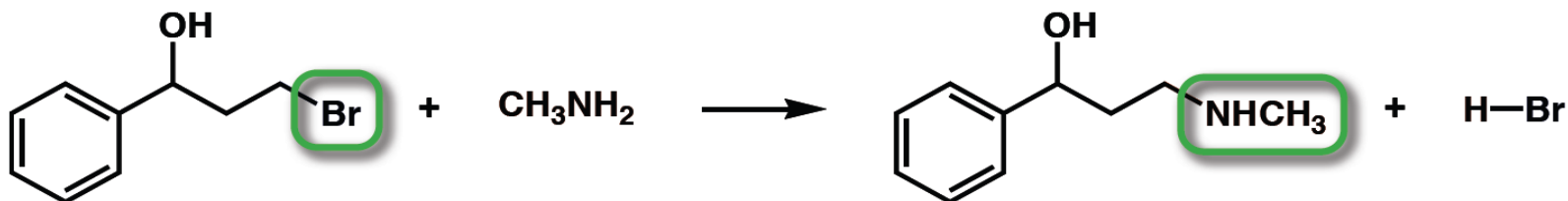


Tipos de Reações

Reações de Substituição: um átomo ou grupo é trocado por outro



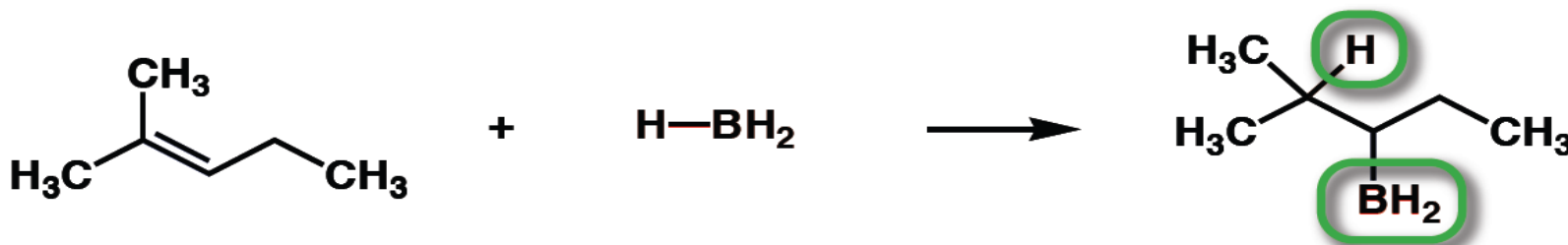
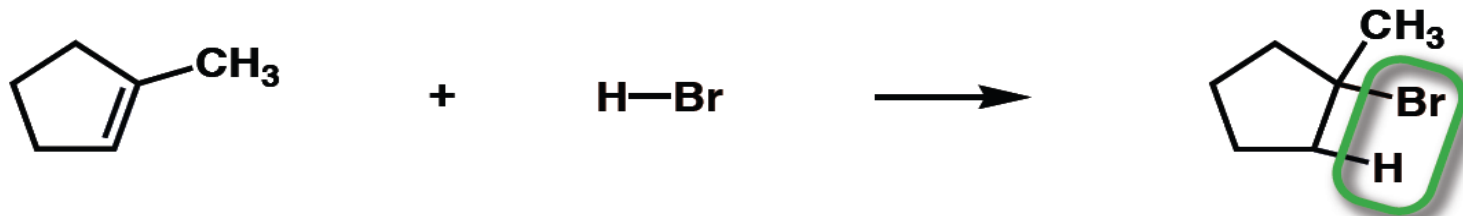
- A reação de Lucas é uma reação de substituição.
- identificar as ligações quebradas e formadas para observar substituição.



Reações de Adição:



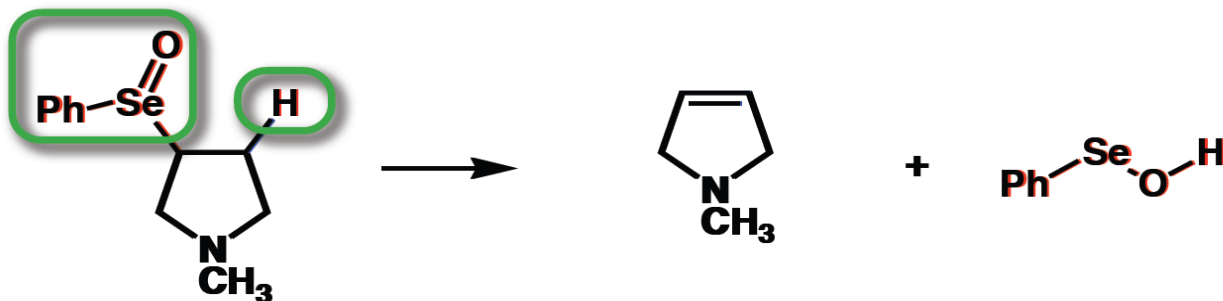
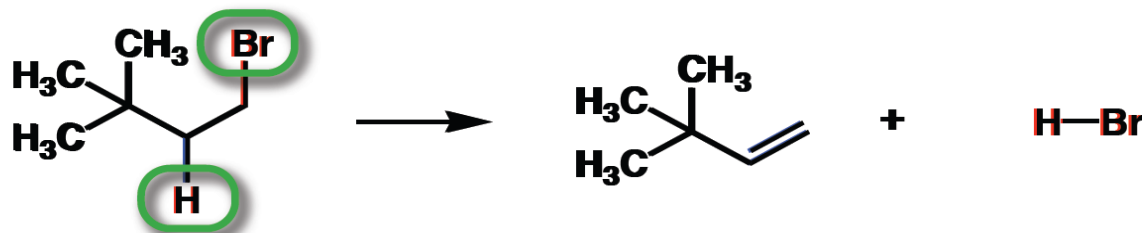
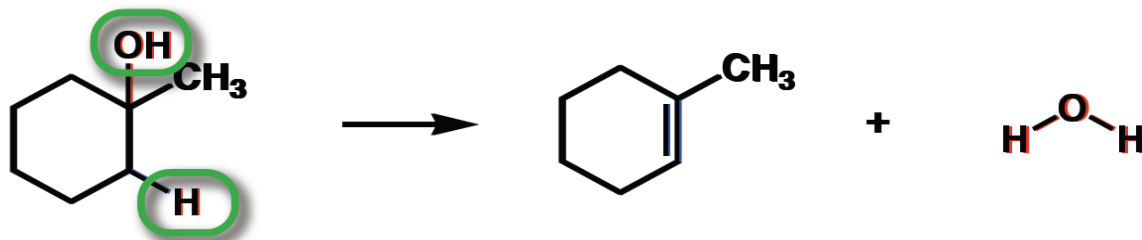
- Envolve a adição de um novo átomo ou grupo (sem perda de átomos).
- Mais comumente ocorre em ligações duplas ...



Reações de Eliminação

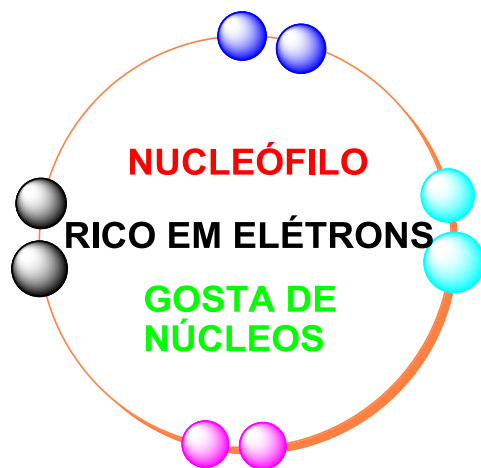


- Envolve a perda de átomos ou grupos de átomos de uma molécula.
- Muitas vezes ela é uma reação inversa à reação de adição (nem sempre).



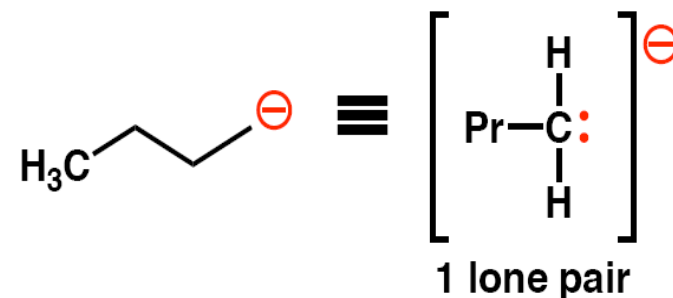
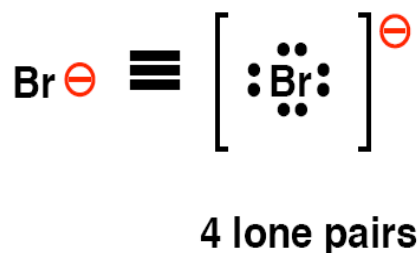
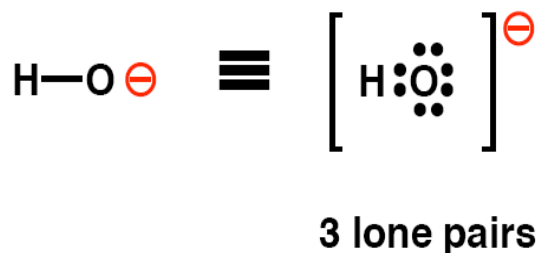
Reagentes

(Nucleófilos)



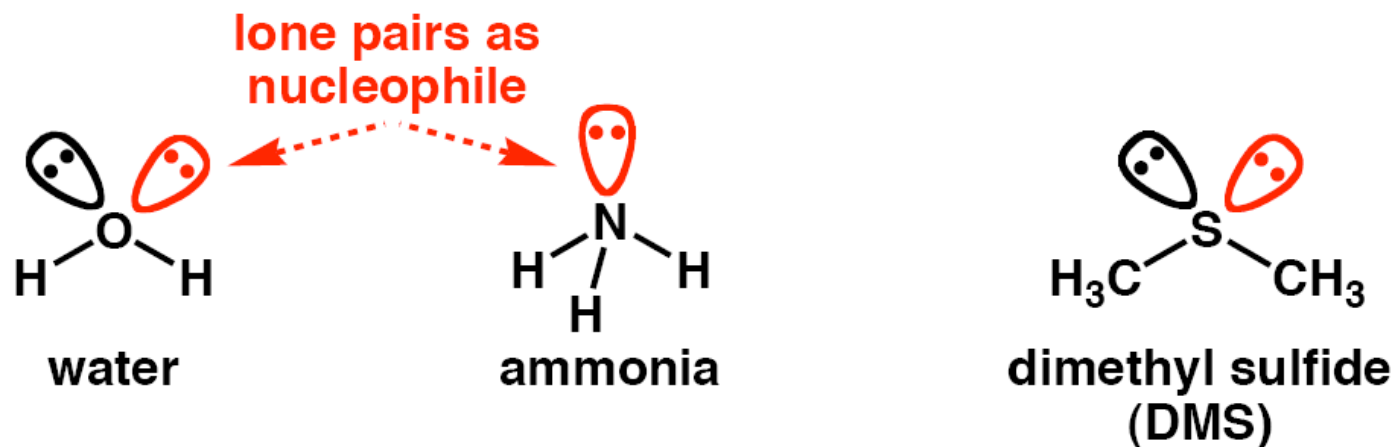
- nucleófilos : átomos ou grupos ricos em elétrons que gostam de cargas +.
- Forma ligações covalentes doando 2 elétrons.
- anions e pares de elétrons livres podem ser bons nucleófilos;

Ânions

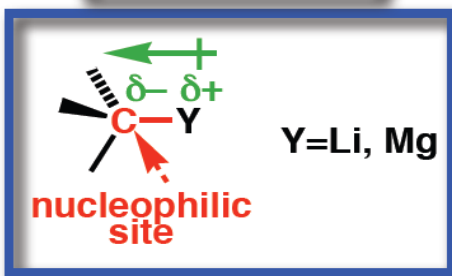
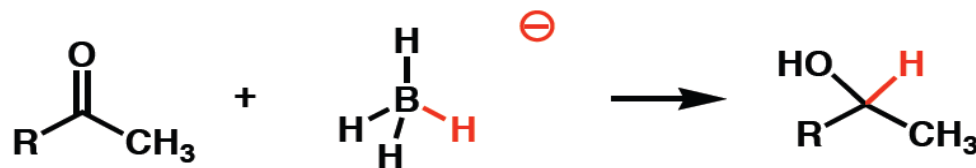
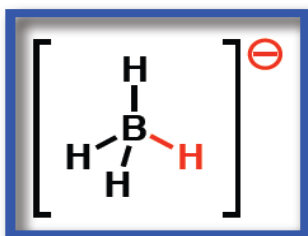


Qual a diferença entre um nucleófilo e uma base?

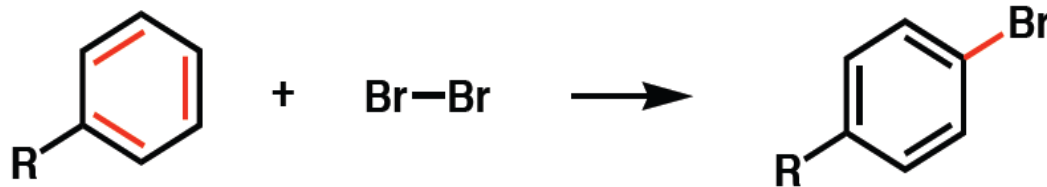
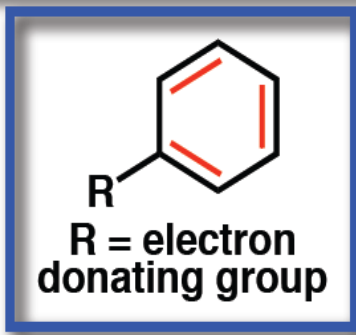
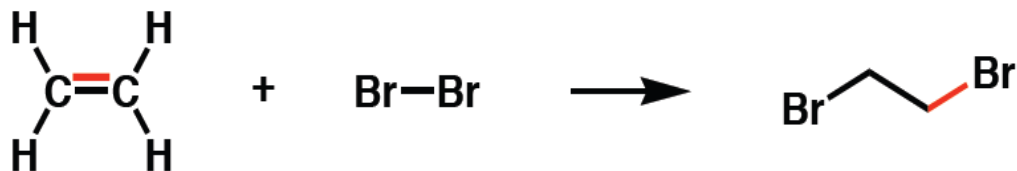
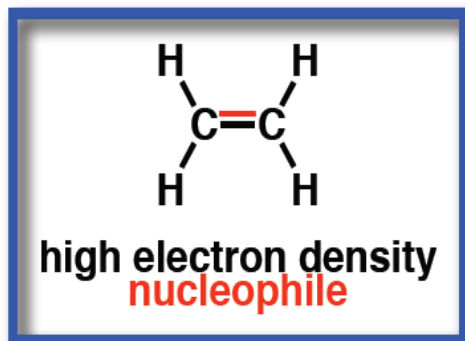
Nucleófilos: pares de elétrons livres



Nucleófilos: ligações simples σ nucleofílicas



Ligações Duplas π Nucleofílicas



Qual dos dois substratos deve ser mais reativo?

Quanto maior a estabilidade, menor a reatividade.

Reagentes

(Eletrófilos)

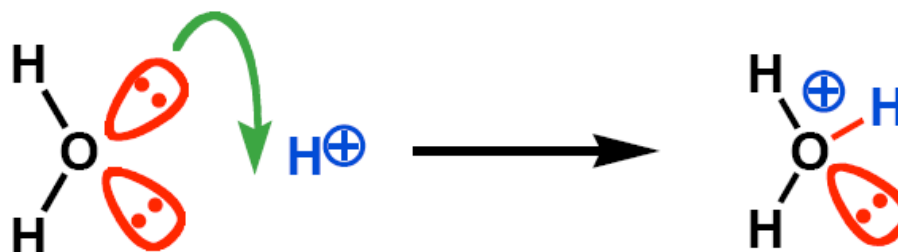
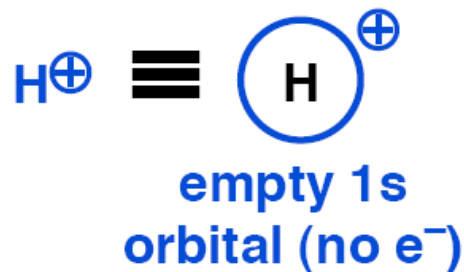
ELETRÓFILO

**DEFICIENTE EM
ELÉTRONS**

**GOSTA DE
ELÉTRONS**

- Eletrófilos – átomos ou grupos elétron-deficientes que gostam de carga \ominus
- Forma ligações covalentes aceitando 2 elétrons.
- Cátions (carga positiva) e grupos polares podem ser bons eletrófilos.

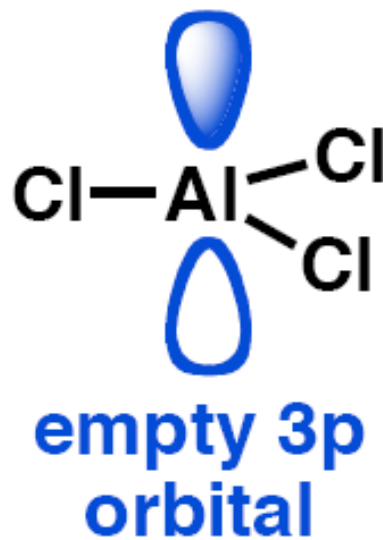
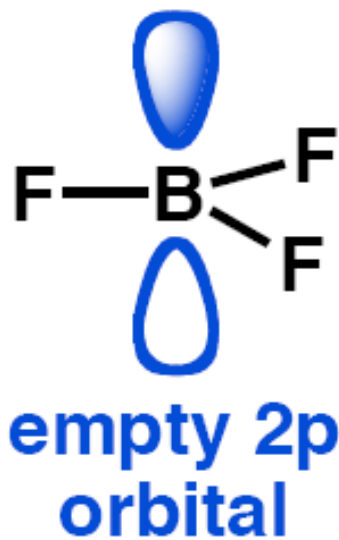
Cátions:



Reagentes

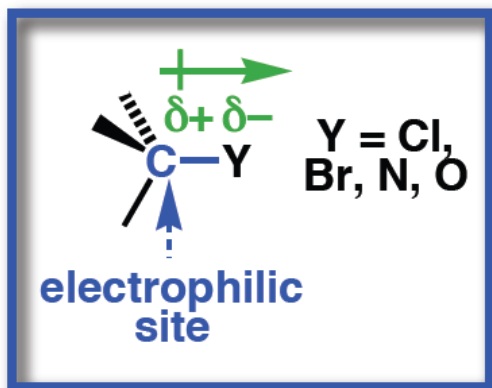
(Eletrófilos)

Moléculas Neutras

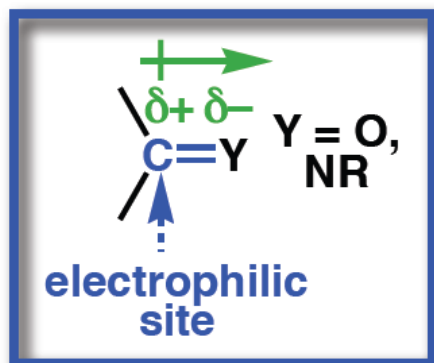


Eletrófilos

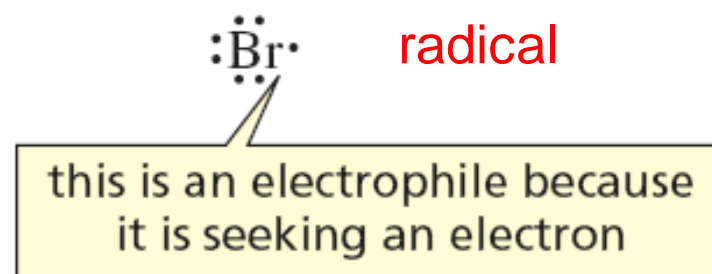
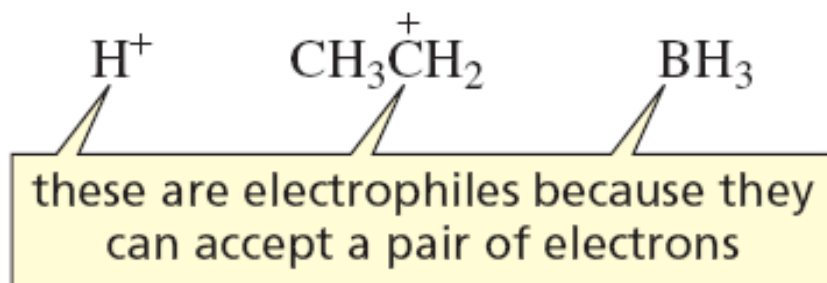
Moléculas Neutras – com ligações altamente polarizadas



Resultantes ($\delta+$): aceitam elétrons facilmente



Exemplo de Eletrófilos



Exercício:

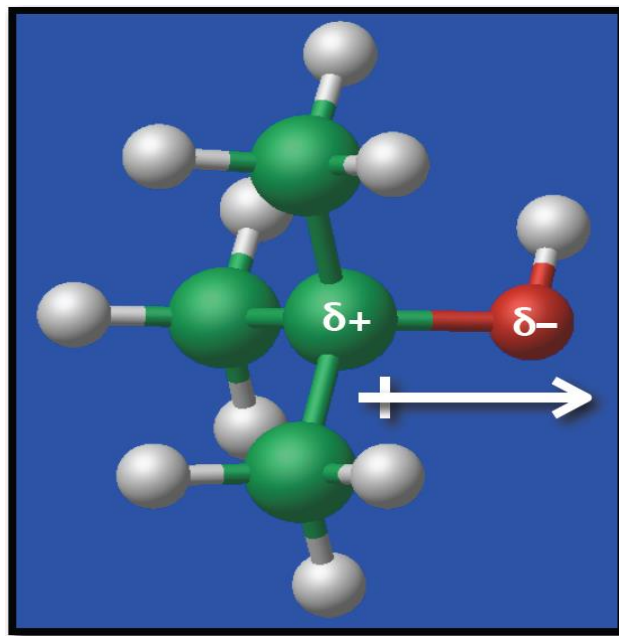
Which of the following are electrophiles, and which are nucleophiles?



Será tudo tão fácil.....

A grande maioria das reações orgânicas são simplesmente:

nucleófilo + electrophile → produto

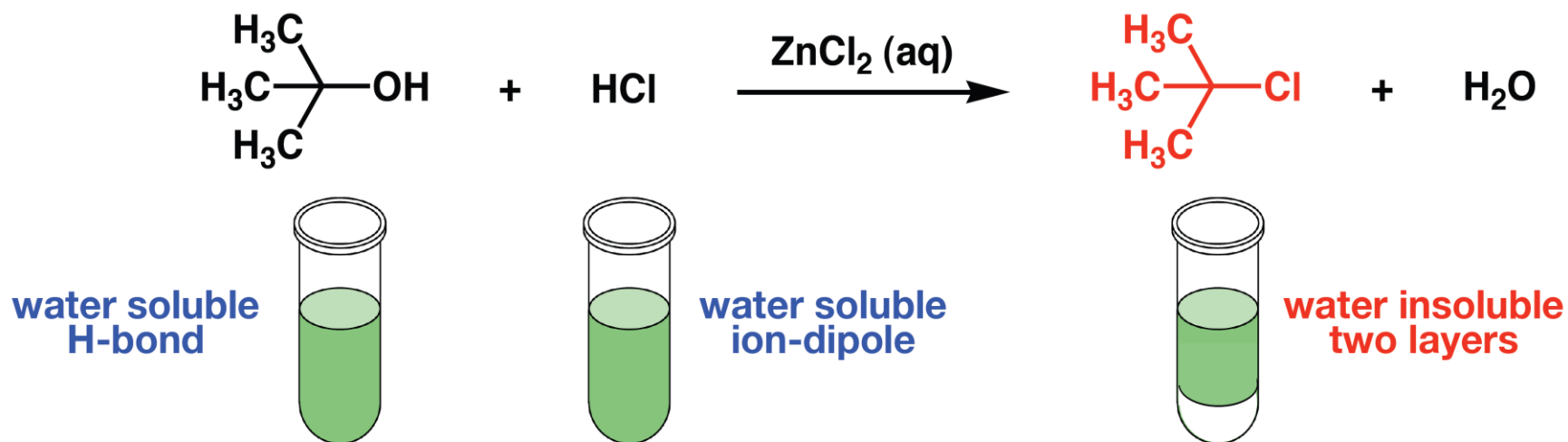


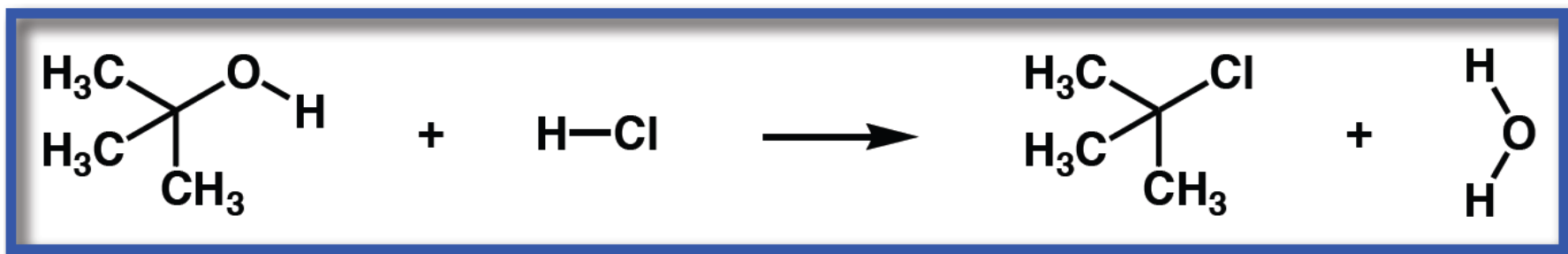
- As ligações polares em *t*-BuOH sugerem que ele é possa ser um nucleófilo ou um eletrófilo.
- Na reação de Lucas o *t*-BuOH é um nucleófilo que ataca um proton (H^+).
- O produto dessa reação é uma eletrófilo.

Mecanismo de Reações

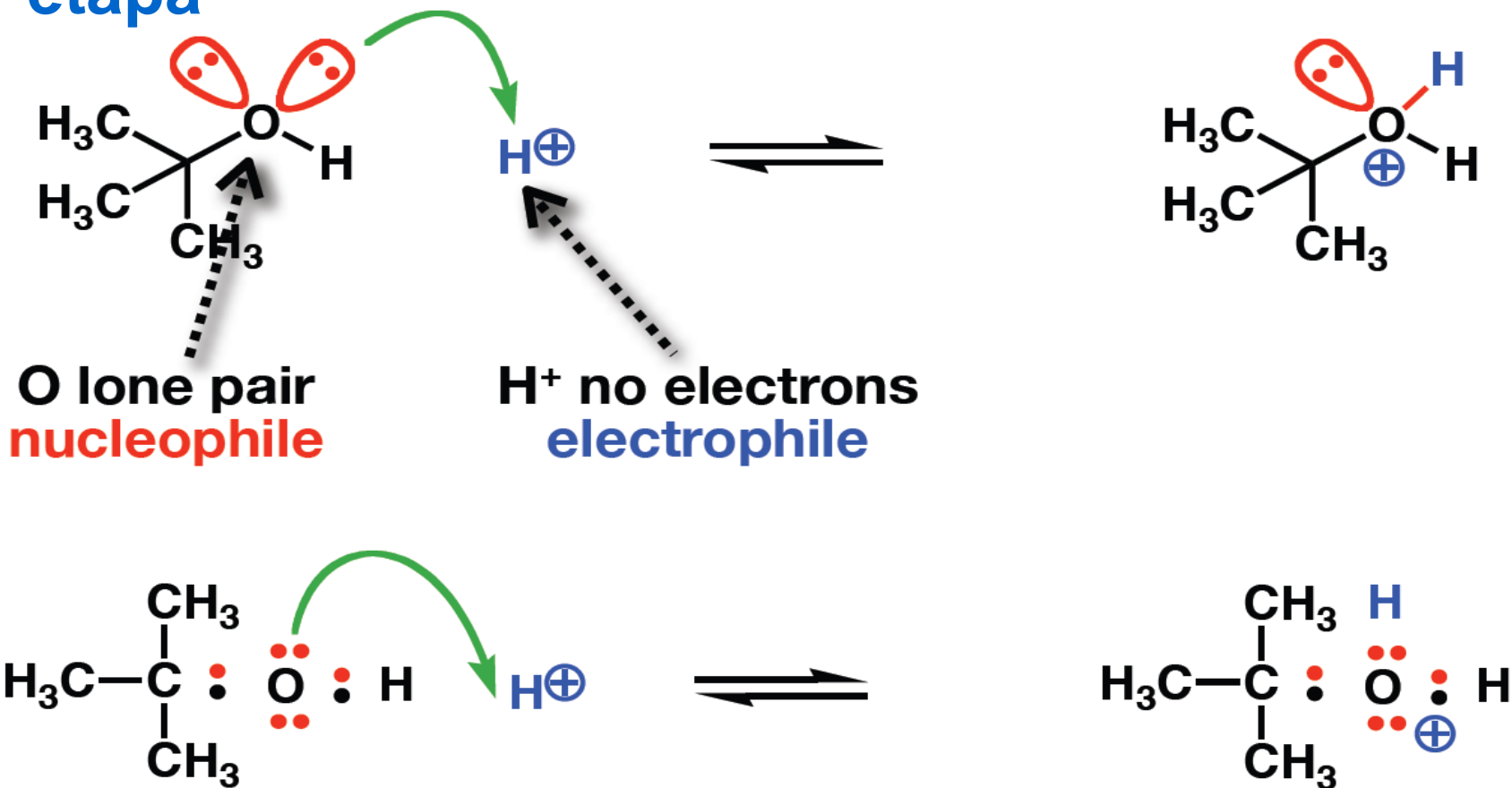
Teste de Lucas

- Ligações são quebradas e formadas.
- Nem todas as reações ocorrem em um único passo.

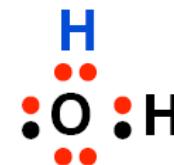
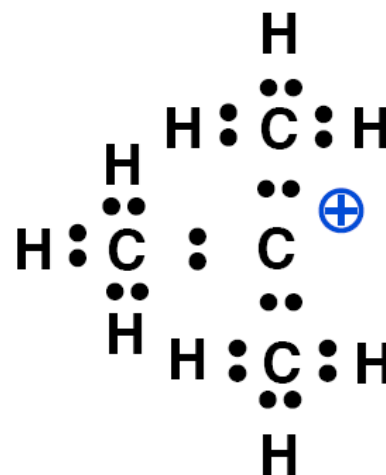
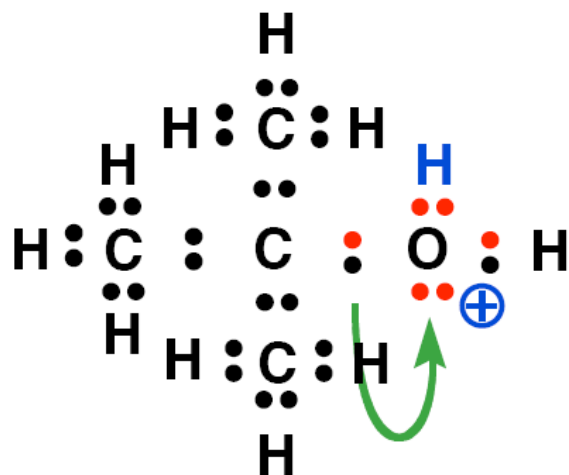
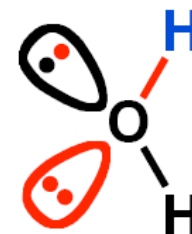
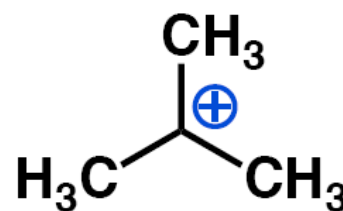
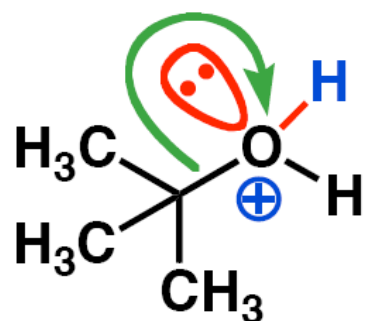




1ª etapa



2ª Etapa



3ª Etapa

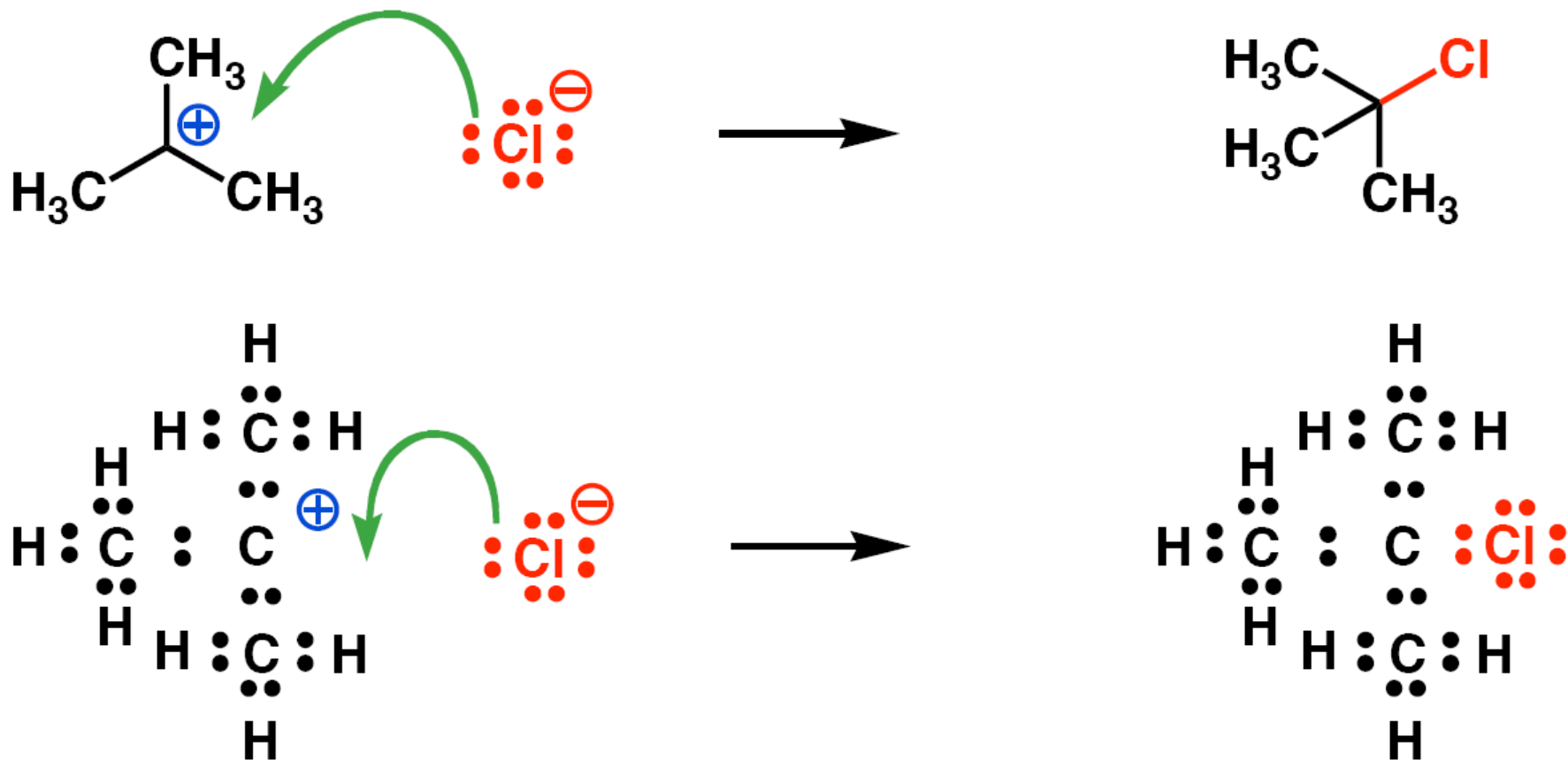
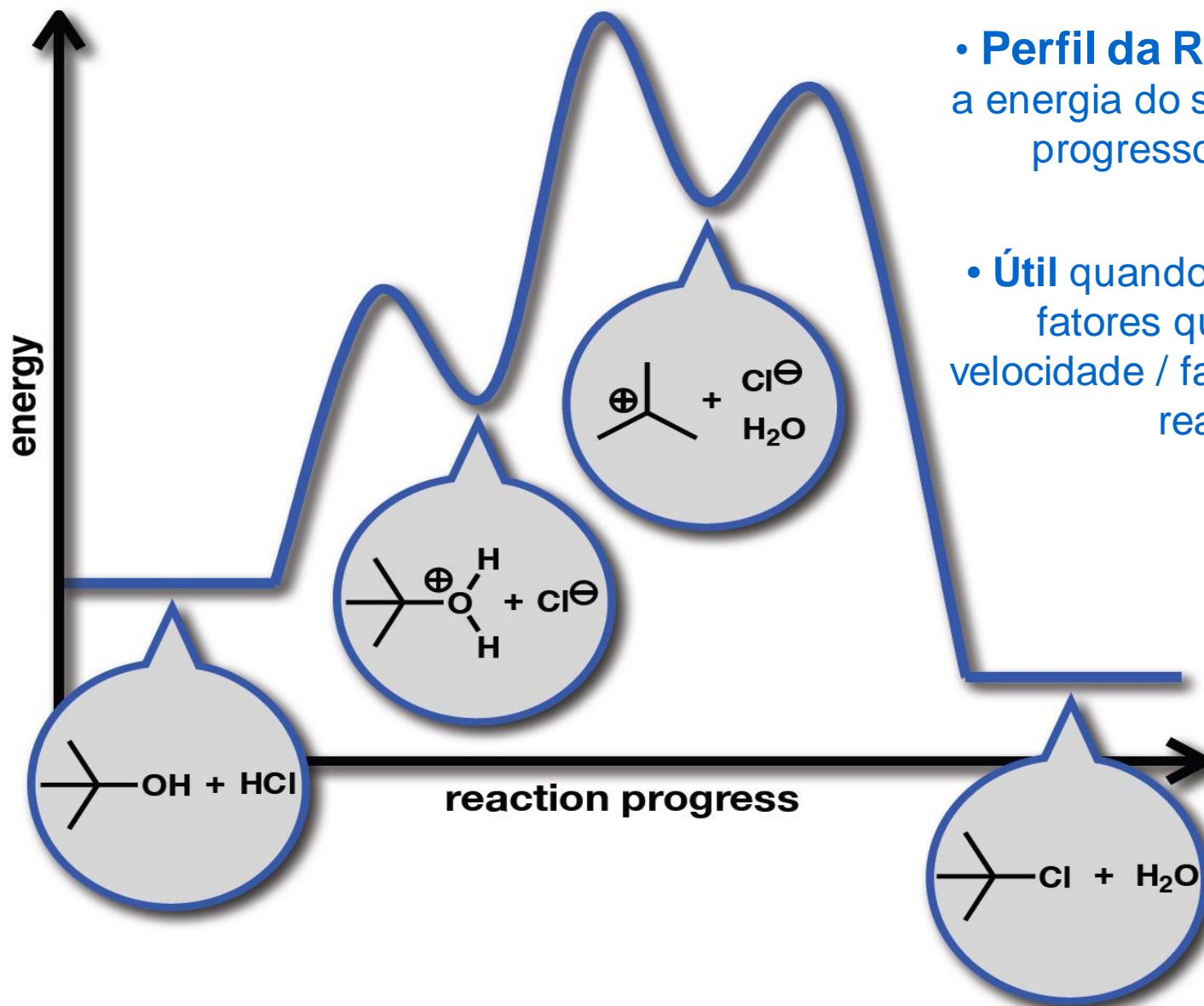
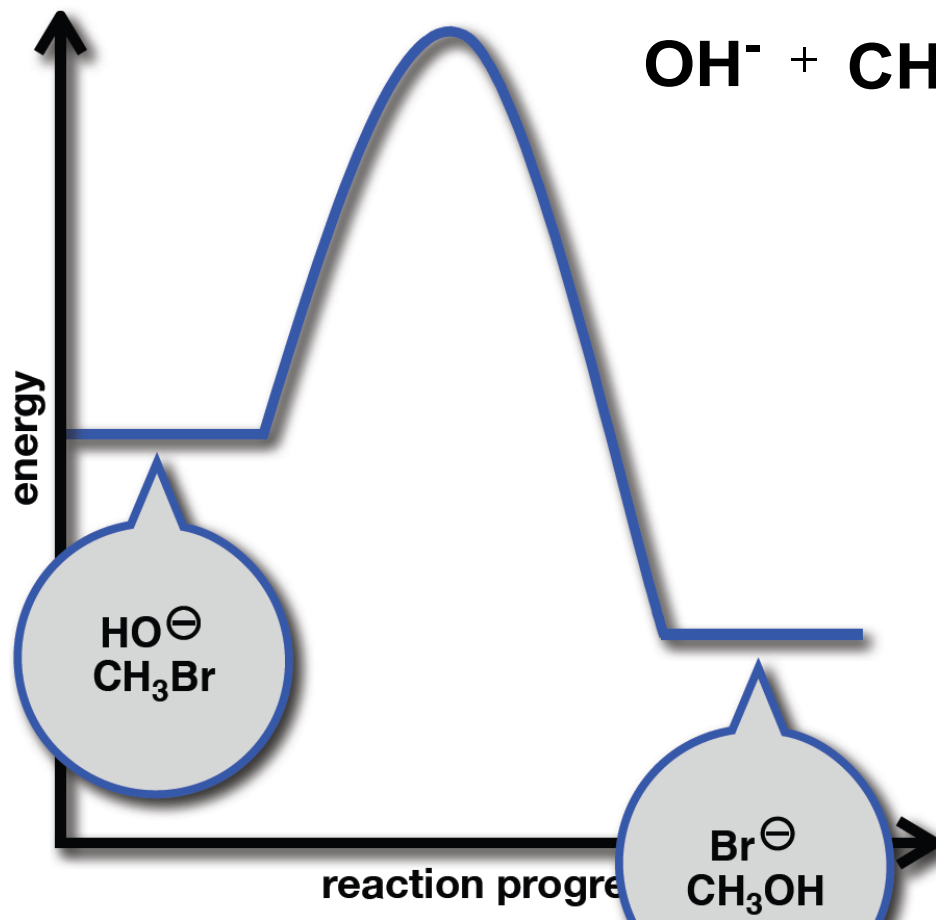
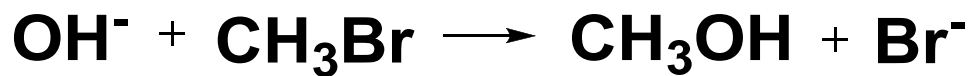


Diagrama de Coordenada de Reação

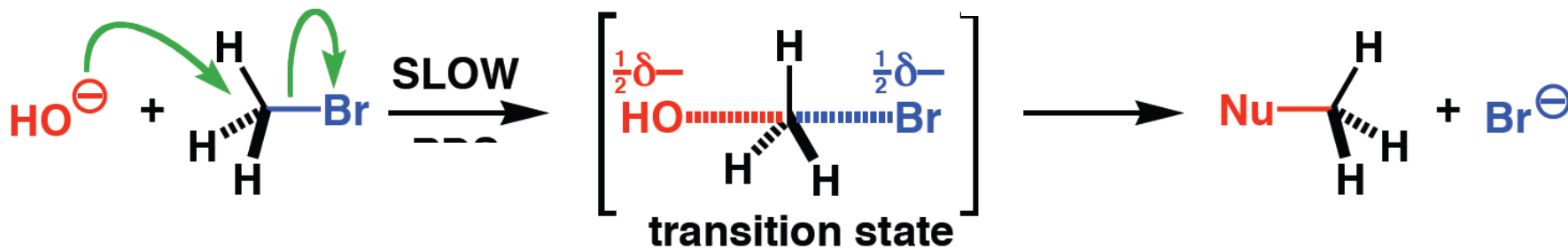


- **Perfil da Reação** - mostra a energia do sistema *versus* o progresso da reação.

- **Útil** quando pensamos nos fatores que afetam a velocidade / facilidade de uma reação.



Reação em uma única etapa



Termodinâmica e Cinética

Para a avaliação da energia do sistema e progresso da reação ...

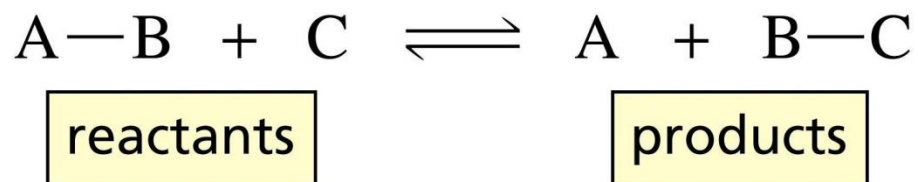
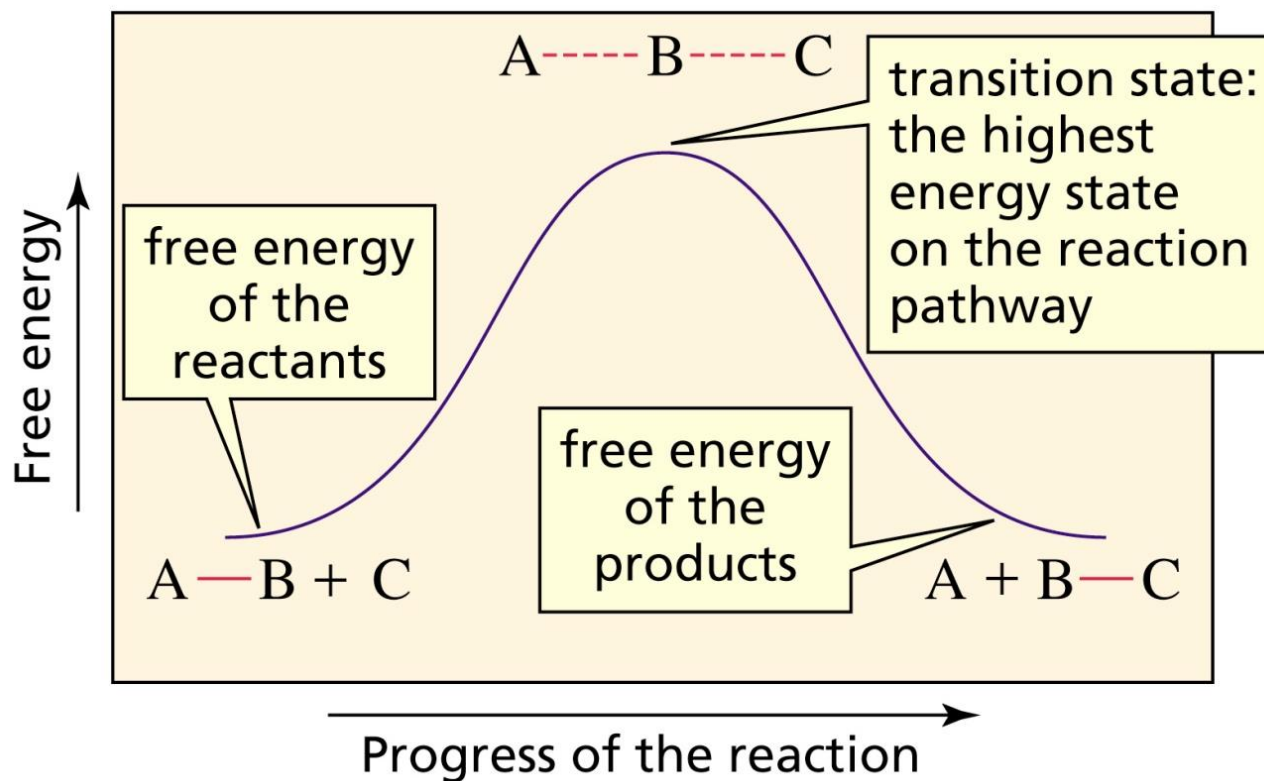
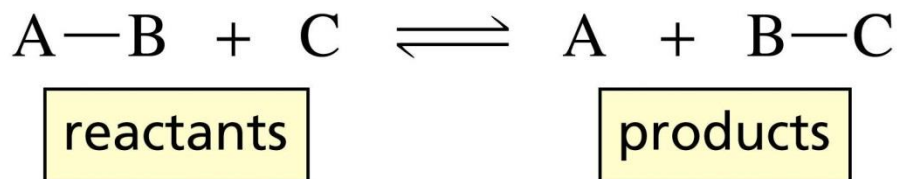


Diagrama de Coordenadas de Reações: mostra as mudanças de energia que acontecem em cada uma das etapas de um mecanismo.

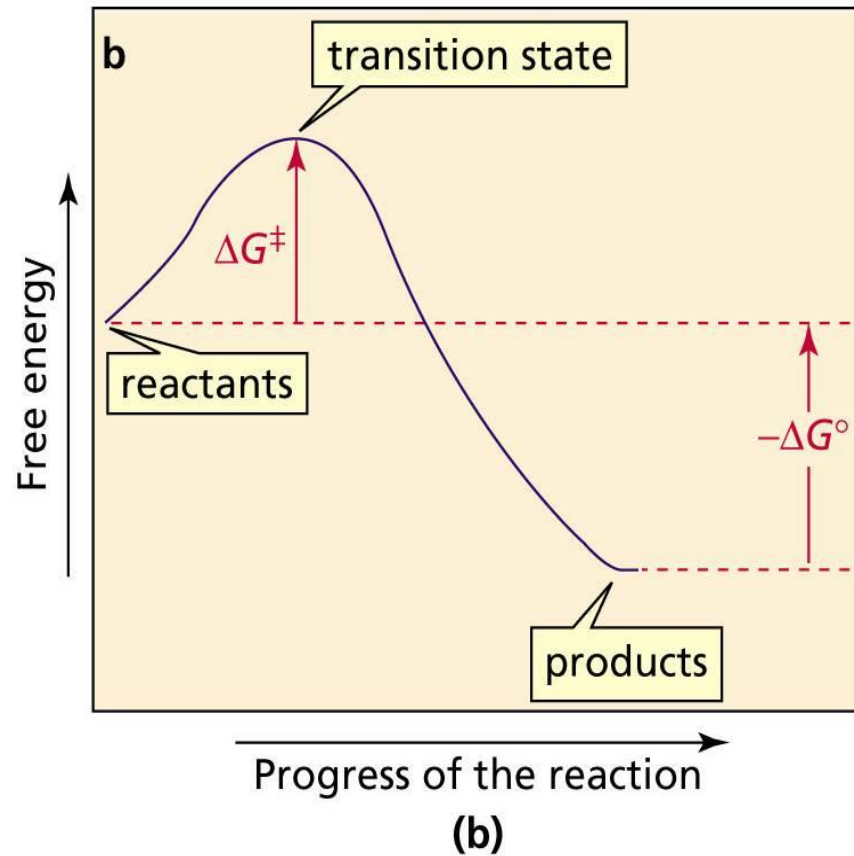
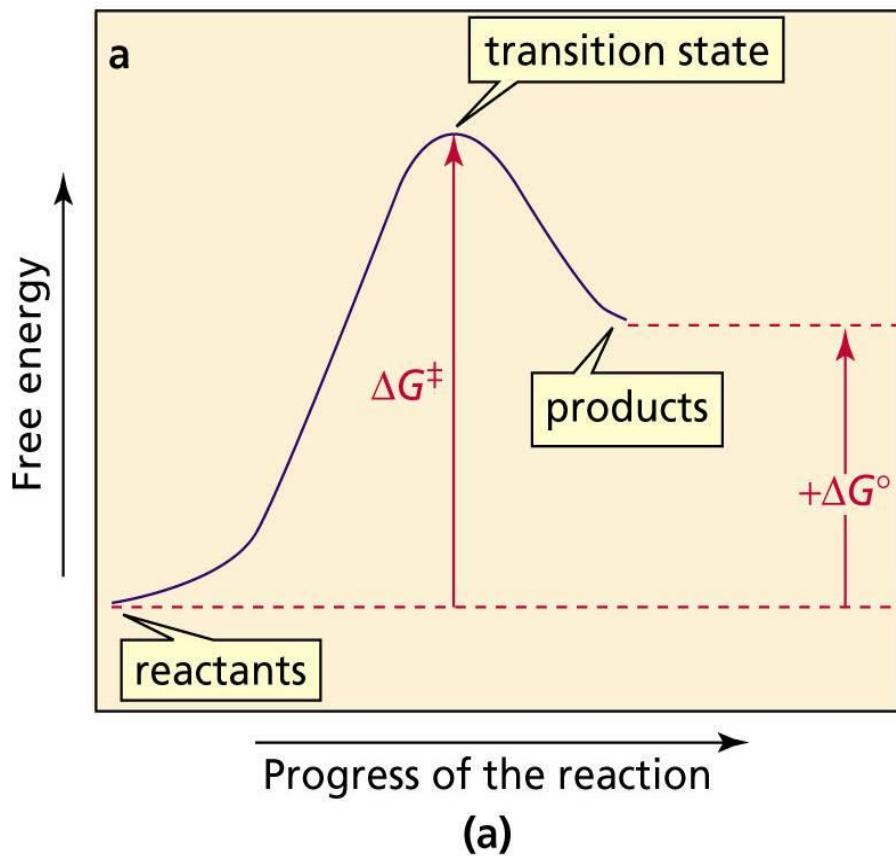
O mecanismo de uma reação: descreve as várias etapas que se acreditam ocorrer quando reagentes são convertidos em produtos.

Diagrama de Coordenada de Reação



As linhas pontilhadas no estado de transição indicam ligações que são parcialmente formadas e parcialmente quebradas.

O ΔG° pode ser positivo ou negativo indicando se a reação vai ser espontânea ou não espontânea (energia).



Qual das reações indicadas acima é espontânea?

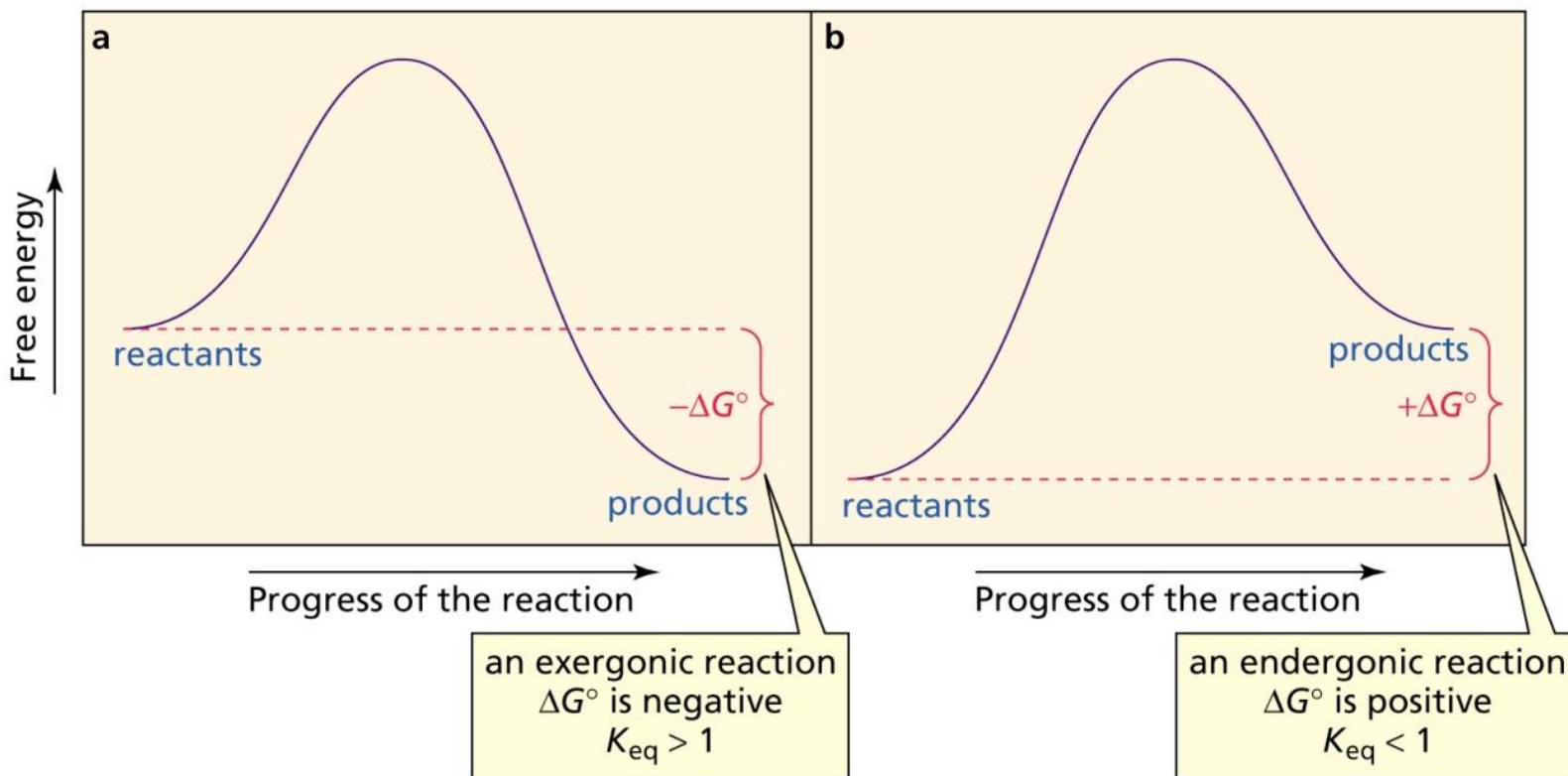
Termodinâmica

A termodinâmica: propriedades de um sistema em equilíbrio



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{products}]}{[\text{reactants}]} = \frac{[\text{C}]^s [\text{D}]^t}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n}$$

Quanto mais estável é a substância, maior sua concentração no equilíbrio.



Parâmetros Termodinâmicos

Variação da energia livre de Gibbs (ΔG°)

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{produtos}} - G^\circ_{\text{reagentes}}$$

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

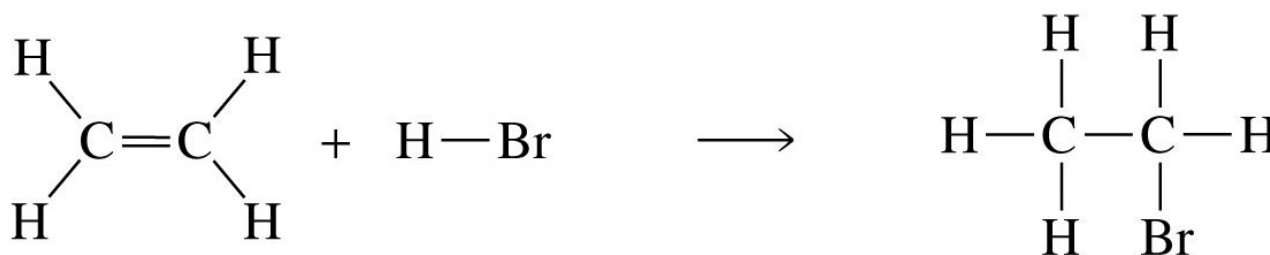
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

Variação da entalpia (ΔH°): o calor absorvido ou liberado de uma reação. Também é uma medida da energia “armazenada”

Variação da entropia (ΔS°): uma medida da liberdade de movimento

O ΔH° pode ser calculado utilizando valores tabelados de entalpia de ligação (entalpia de Dissociação de ligação) DH°

$\Delta H^\circ = (\text{energy of the bonds being broken}) - (\text{energy of the bonds being formed})$



bonds being broken

bonds being formed

π bond of ethene $DH^\circ = 63 \text{ kcal/mol}$

$\text{C}-\text{H}$ $DH^\circ = 101 \text{ kcal/mol}$

$\text{H}-\text{Br}$ $DH^\circ = 87 \text{ kcal/mol}$

$\text{C}-\text{Br}$ $DH^\circ = 69 \text{ kcal/mol}$

$DH^\circ_{\text{total}} = 150 \text{ kcal/mol}$

$DH^\circ_{\text{total}} = 170 \text{ kcal/mol}$

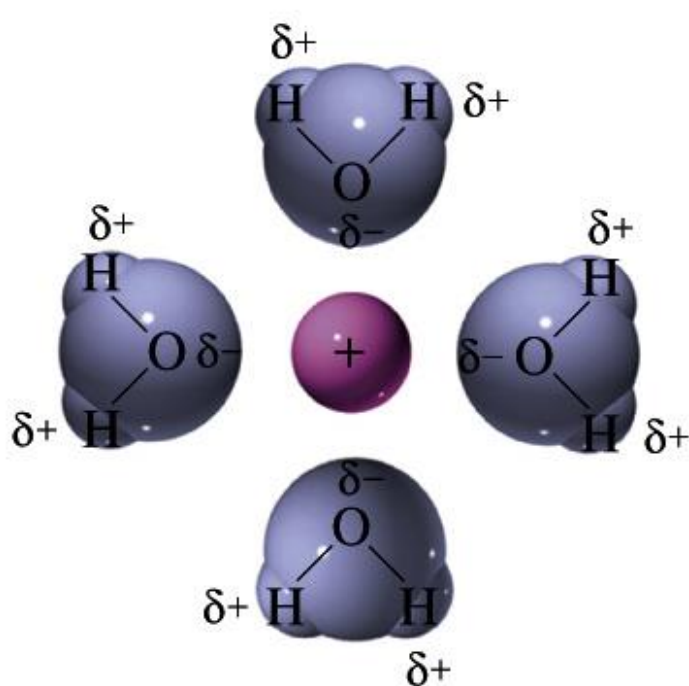
ΔH° for the reaction = DH° for bonds being broken – DH° for bonds being formed

= $150 \text{ kcal/mol} - 170 \text{ kcal/mol}$

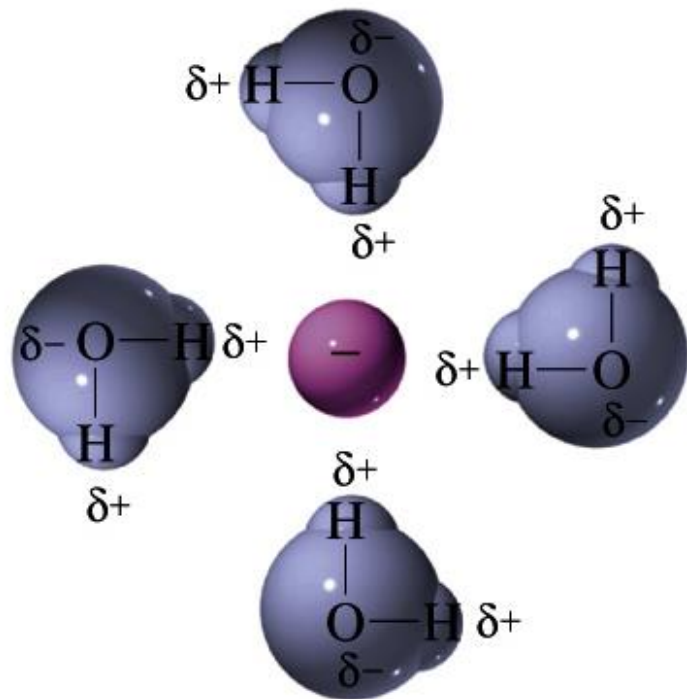
= -20 kcal/mol

DH° = Energia de dissociação

Solvatação: interação entre o solvente e as moléculas (ou íon) em solução



solvation of a positive charge
by water

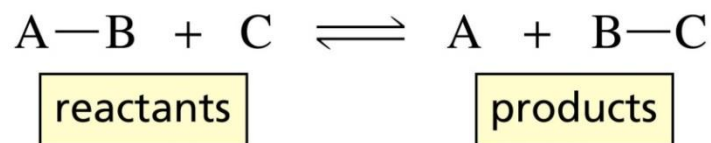


solvation of a negative charge
by water

A solvatação pode afetar ΔH° e/ou ΔS° , modificando, em última instância, o valor de ΔG°

Cinética

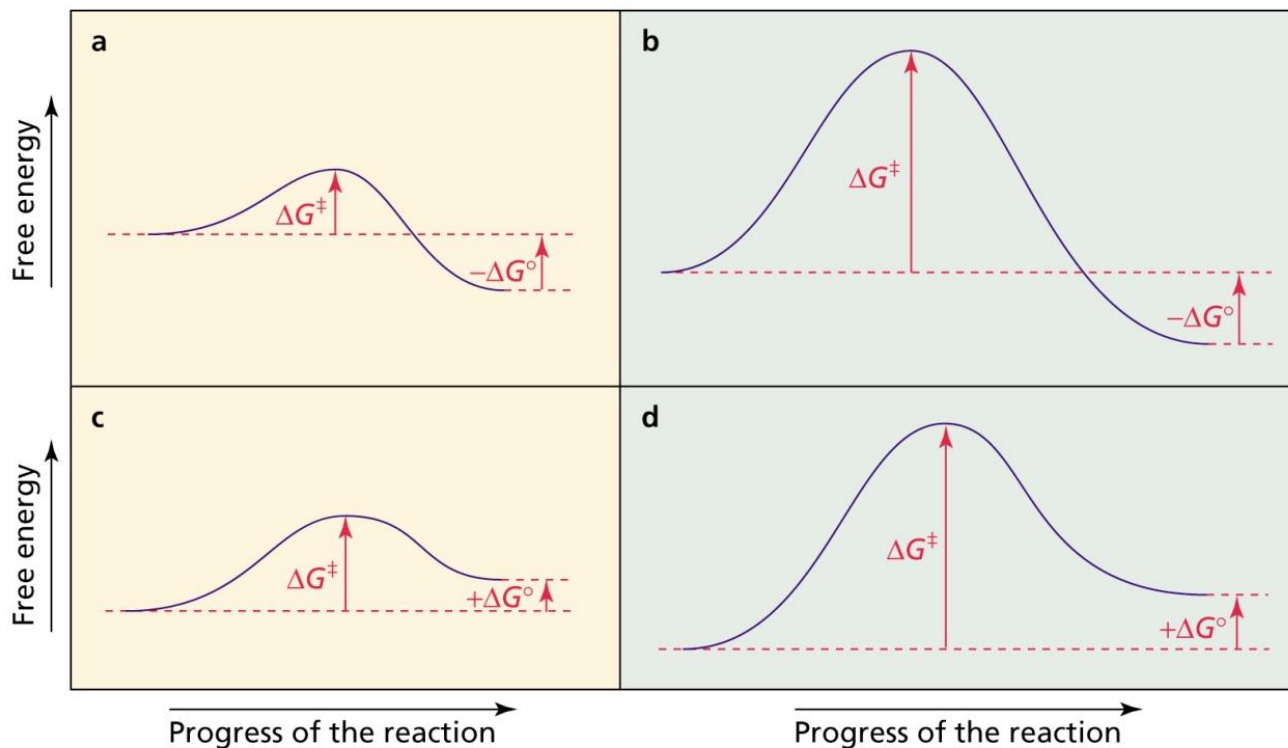
A cinética envolve o estudo das velocidades das reações Químicas e os fatores que as afetam.



A energia livre de ativação ΔG^\ddagger

Reação rápida

Reação lenta



Reação Exergônica
 $\Delta G^\circ < 0$

Reação Endergônica
 $\Delta G^\circ > 0$

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

Velocidade e Constantes de Velocidade

$$v = \left(\begin{array}{l} \text{número de colisões} \\ \text{por unidade de tempo} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{l} \text{fração com} \\ \text{energia suficiente} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{l} \text{fração com} \\ \text{orientação correta} \end{array} \right)$$

Reação de Primeira Ordem



$$v = k[A]$$

Reação de Segunda Ordem



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



$$v = k[A]^2$$