Modulo 1 – Química Orgânica

3. Reações e mecanismos reacionais das moléculas orgânicas

Tipos de reações: reações de substituição, adição, eliminação e rearranjo (transposição)
Reações heterolíticas
Reações homolíticas
Eletrófilos e nucleófilos
Efeito indutor (atrativo e repulsivo)
Propagação do efeito indutor
Formação de carbocatiões e carboaniões, estabilidade

© Luisa Louro Martins, ISA

Tipos de reações:

- substituição,
- adição,
- eliminação,
- reorganização (rearranjo ou transposição)

Classificação das reações em termos de balanço global

-comparação entre as estruturas de reagentes e de produtos

As reações ocorrem por mecanismos reacionais diferentes

© Luisa Louro Martins, ISA

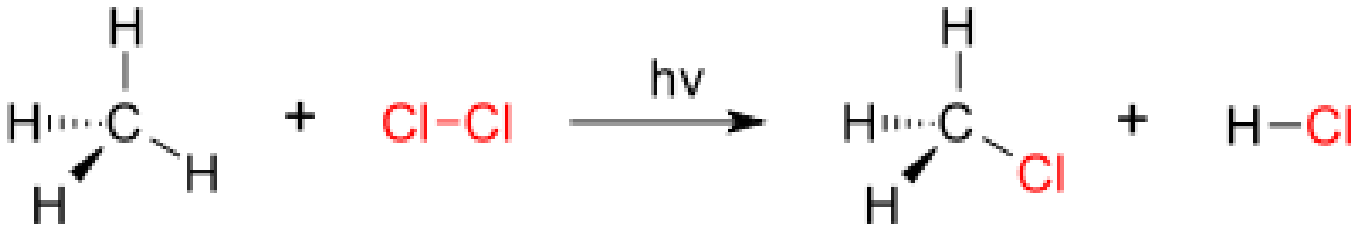
Reações de substituição:

Substituição de 1 átomo, ou grupos substituintes por outro na molécula inicial

Reações características de compostos saturados

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3\text{-}Cl + HCl$$

$$CH_3\text{-}Cl + NaOH \rightarrow CH_3\text{-}OH + NaCl$$



© Luisa Louro Martins, ISA

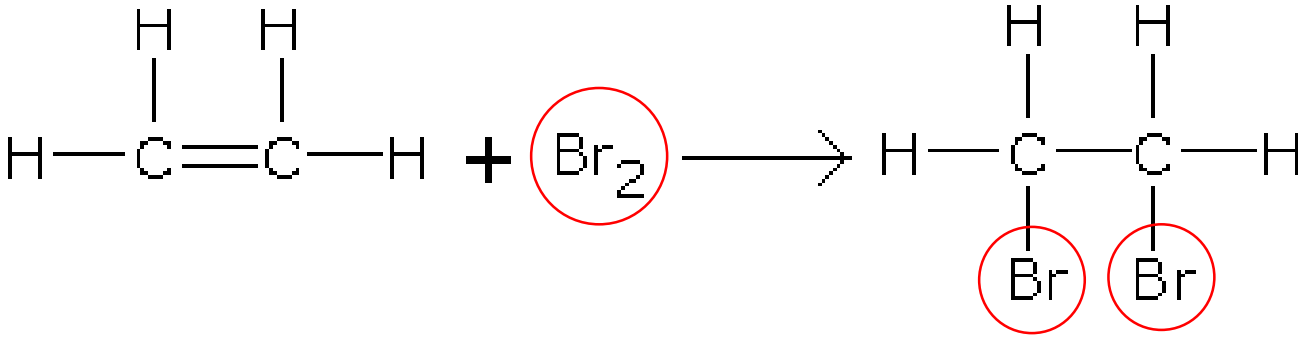
Reações de Adição:

Uma molécula de um composto é incorporada noutra molécula

Reações caraterísticas de compostos com ligações duplas e triplas (alcenos, alcinos)

$$H_2C = CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C - CH_3$$

$$H_2C = CH_2 + Br_2 \rightarrow BrH_2C - CH_2Br$$



© Luisa Louro Martins, ISA

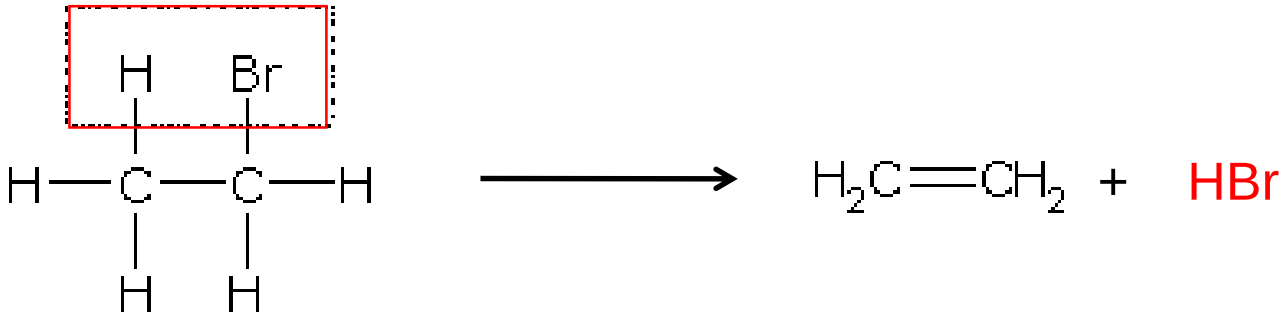
Reações de Eliminação:

Uma molécula perde alguns dos seus átomos, resultando uma ligação múltipla (oposto à adição)

Método de síntese de compostos insaturados por desidrogenação

$H_3C - CH_2OH \rightarrow H_2C = CH_2 + H_2O$

$H_3C — CH_2Br \rightarrow H_2C = CH_2 + HBr$



© Luisa Louro Martins, ISA

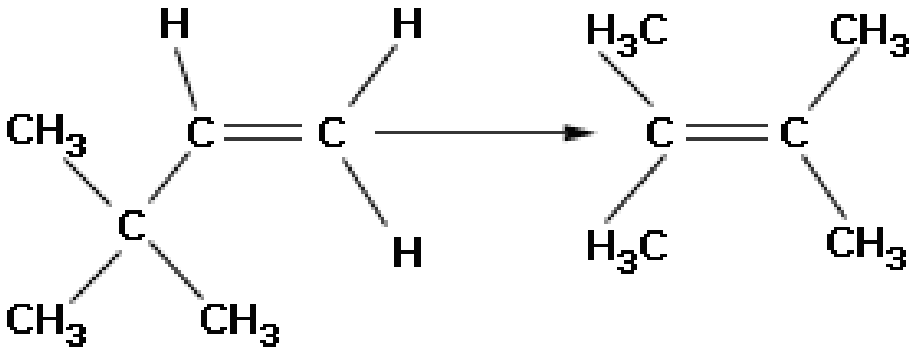
Reações de Reorganização (rearranjo, transposição):

Uma molécula sofre reorganização de alguns dos seus átomos ou grupos constituintes, que mudam de posição na molécula

Obtêm-se isómeros estruturais de posição

$H_2C{=}CHOH \rightarrow H_3C{-}CH{=}O$

$(H_3C)_3C{-}CH{=}CH_2 \rightarrow (H_3C)_2C{=}C(CH_3)_2$



© Luisa Louro Martins, ISA

Rupturas homoliticas (ou radicalares)

Formação de radicais: (XY → X• + Y•)

Rutura da ligação com partilha simétrica do par de eletrões

$CH_3 – CH_3 \rightarrow {}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CH_3$

$Cl – Cl \rightarrow {}^{\bullet}Cl + {}^{\bullet}Cl$

Radical livre

Ocorre em ligações covalentes não polarizadas (ou muito pouco polarizadas)

Formação de 2 radicais livres: **grupo com um eletrão ímpar, e sem carga elétrica**

As ligações quebradas são essencialmente ligações sigma (C-C e C-H)

Os átomos com um eletrão têm défice eletrónico, são pouco estáveis.

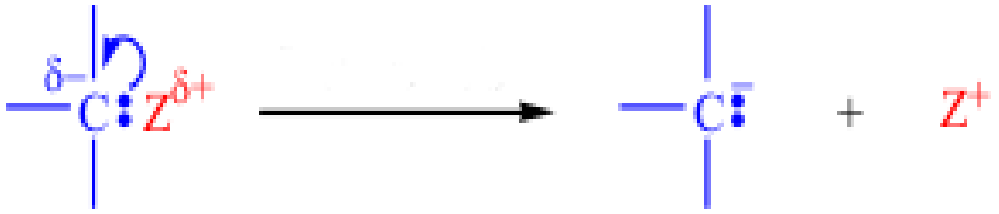
© Luisa Louro Martins, ISA

Ruturas heteroliticas
Formação de **carboaniões:**

- Ocorrem entre especies com eletronegatividade diferente numa ligação covalente polarizada
- Ligação tipo C-Z (em que Z é átomo diferente de C)
- Se Z é **menos** eletronegativo que C forma-se um **carboanião**:

Formação de carboaniões:

Exemplo: $H_3C - Na$



Exemplo:

alcinos terminais

$CH_3C{\equiv}C^-$

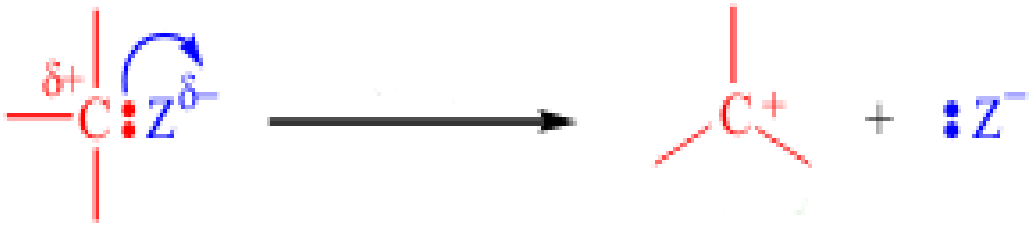
(resulta de $CH_3C{\equiv}C{-}Na$)

© Luisa Louro Martins, ISA

Ruturas heteroliticas
Formação de **carbocatiões**:

- Ocorrem entre especies com eletronegatividade diferente numa ligação covalente polarizada
- Ligação tipo C–Z (em que Z é átomo diferente de C)
- Se Z é **mais** eletronegativo que C forma-se um carbocatião

Exemplo: derivado halogenado



$CH_3—CH_2—CH_2^+$
resulta de
$CH_3—CH_2—CH_2—OH$

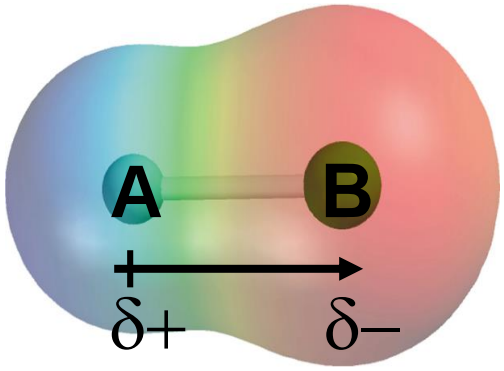
$CH_3—CH_2^+$
resulta de
$CH_3—CH_2—Cl$

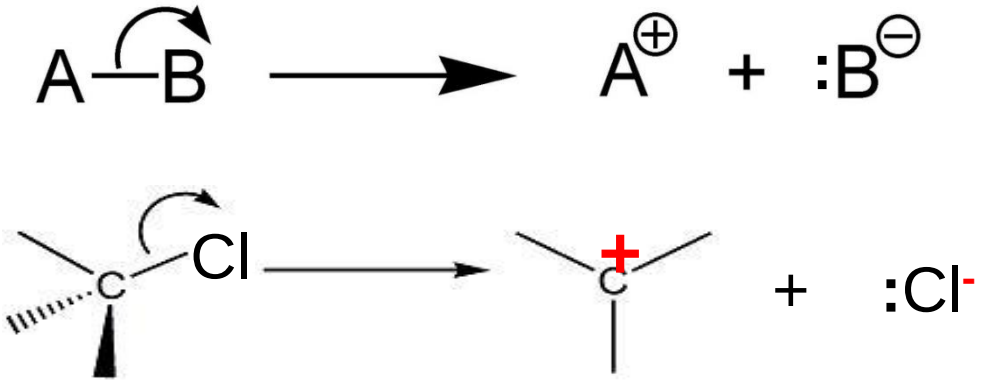
© Luisa Louro Martins, ISA

Carboaniões e carbocatiões

são formas reativas intermédias que resultam de **ruturas heteroliticas** ou polares:

- São iões, com carga elétrica positiva e negativa localizada no C (catiões e aniões)
- Ocorre em ligações covalentes polarizadas do tipo C-X, com partilha não simétrica do par de eletrões
- Rutura heterolítica é tanto mais fácil quanto maior o momento dipolar **(μ)** da ligação.



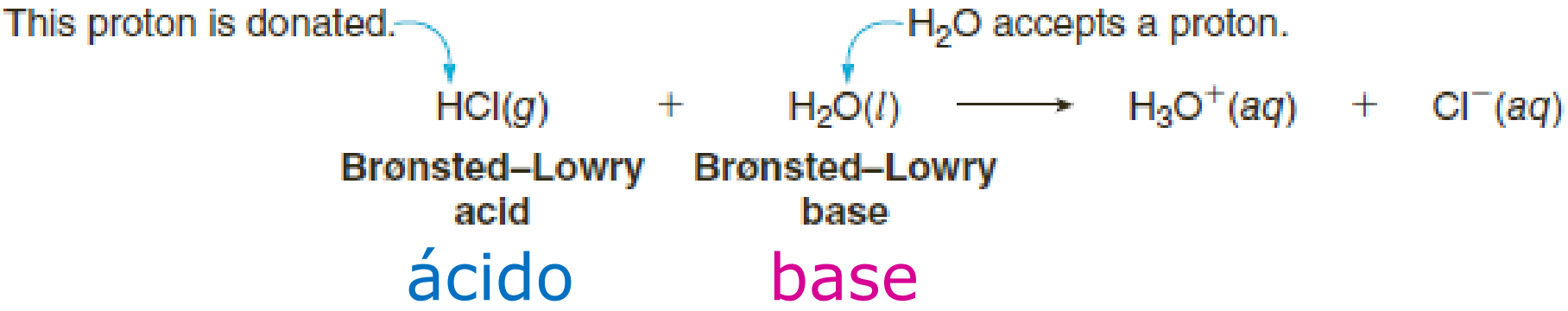


© Luisa Louro Martins, ISA

Ácidos e bases, teoria de Bronsted-Lowry

Um ácido de Bronsted-Lowry é um dador de protões, (tem que conter H^+)

Uma base de Bronsted-Lowry é um aceitador de protões (tem que conseguir ligar-se ao H^+)

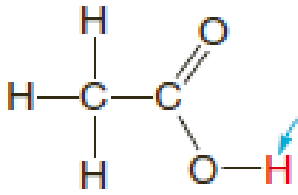


© Luisa Louro Martins, ISA

Common Brønsted–Lowry Acids

HCl
hydrochloric acid

H_2SO_4
sulfuric acid



HBr
hydrobromic acid

HNO_3
nitric acid

acetic acid
a carboxylic acid

Common Brønsted–Lowry Bases

$\ddot{N}H_3$
ammonia

NaOH
sodium hydroxide

$Mg(OH)_2$
magnesium hydroxide

$H_2\ddot{O}:$
water

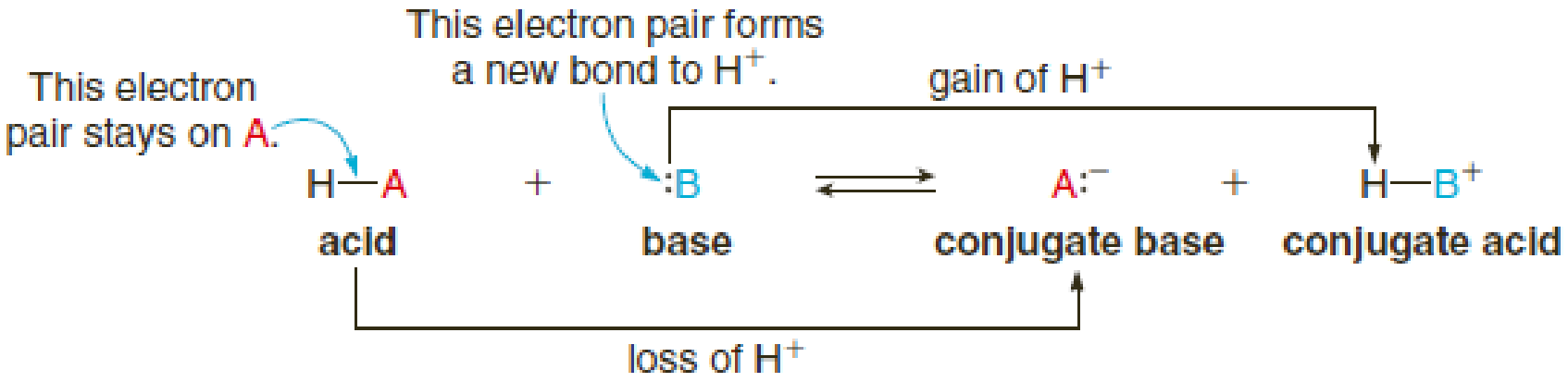
KOH
potassium hydroxide

$Ca(OH)_2$
calcium hydroxide

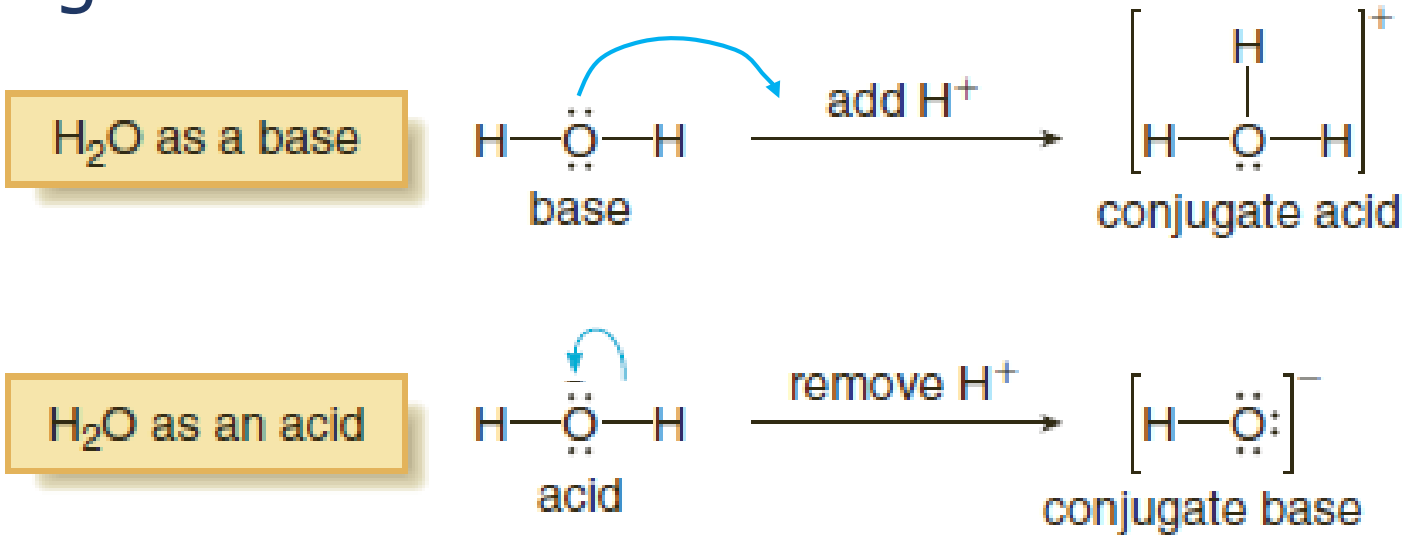
Lone pairs make these neutral compounds bases.

^-OH is the base in each metal salt.

© Luisa Louro Martins, ISA



A água é uma substância anfotérica:



K_w $H_2O = 10^{-14}$, isto é , $[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$

© Luisa Louro Martins, ISA

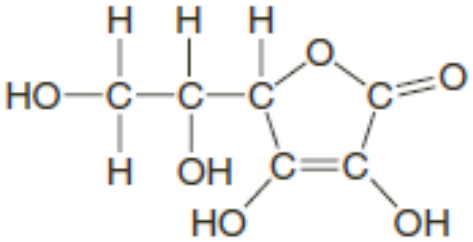
O ácido acético é um ácido fraco
-não se dissocia totalmente como ácido

- Use unequal reaction arrows.
- The reactants are favored at equilibrium.

$$CH_3COOH(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

weak acid — conjugate base

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$



vitamin C
ascorbic acid
$C_6H_8O_6$

$$C_6H_8O_6(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons C_6H_7O_6^-(aq) + NH_4^+(aq)$$

vitamin C — conjugate base of vitamin C

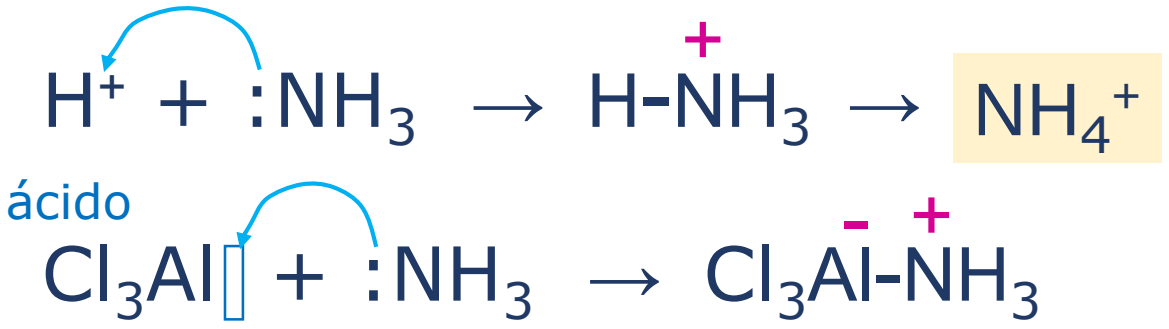
© Luisa Louro Martins, ISA

Ácidos e bases, teoria de Lewis

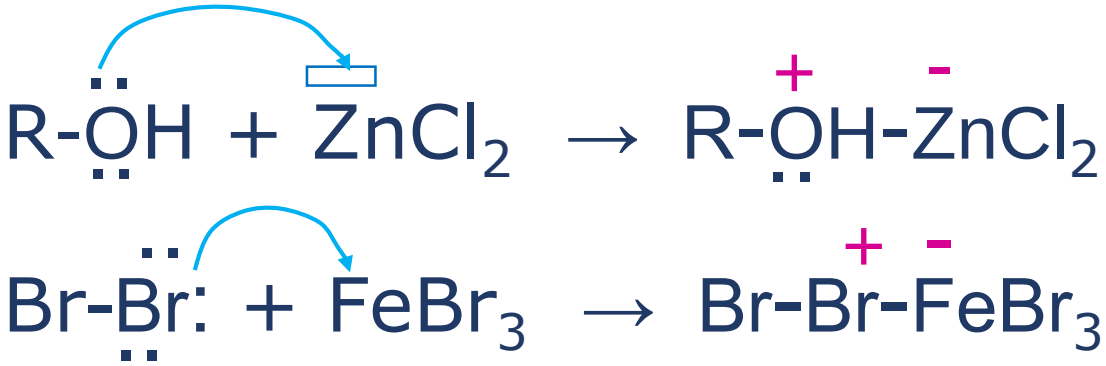
Um ácido de Lewis é um aceitador de eletrões

Uma base de Lewis é um dador de eletrões

São ácidos de Lewis:
- Catiões
- Elementos com uma orbital vazia



São bases de Lewis:
- aniões
- Elementos com pares de eletrões livres

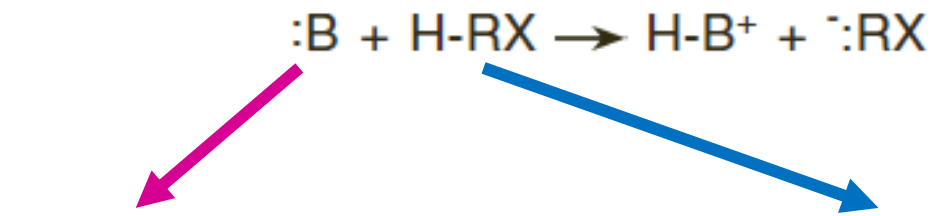


© Luisa Louro Martins, ISA

As duas teorias são coincidentes:

A espécie que recebe protões (base de Bronsted-Lowry) é a mesma de cede electrões (base de Lewis)

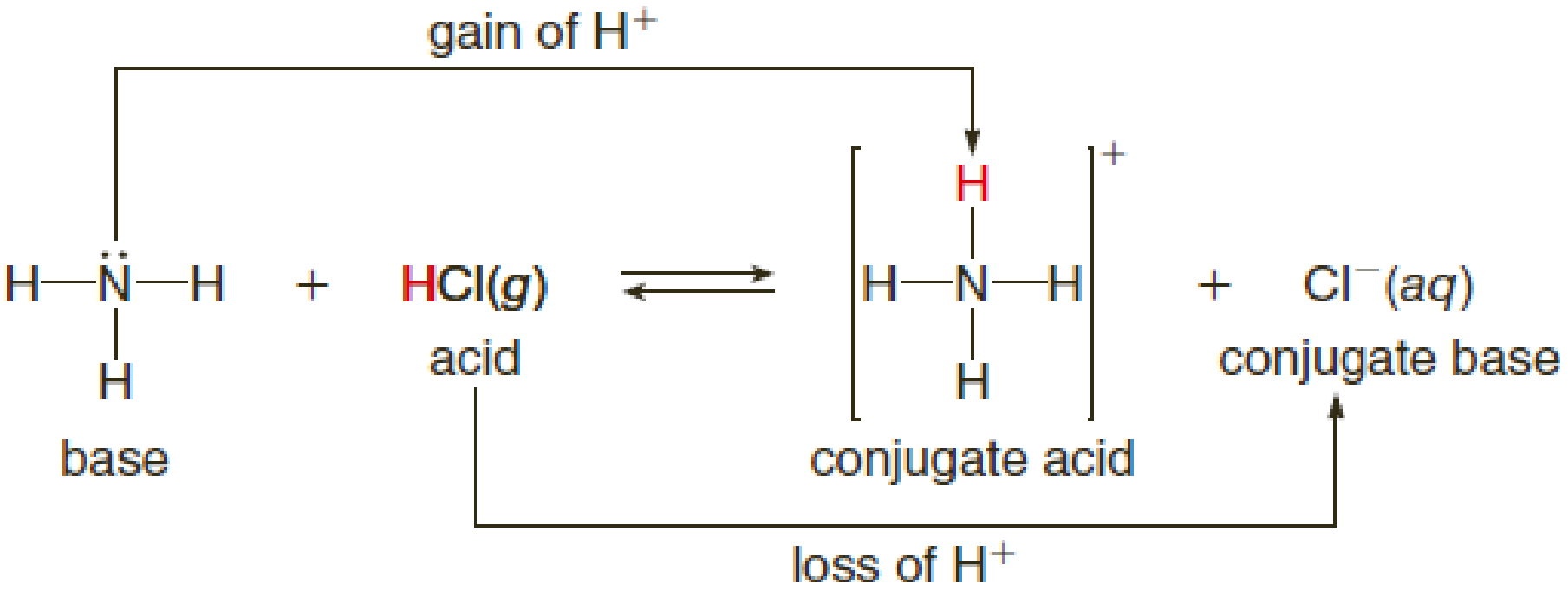
Se captar o protão, reage como base (:B):



Base:
-porque capta H^+
-porque cede e-

Ácido:
-porque dá H^+
-porque recebe e-

© Luisa Louro Martins, ISA



© Luisa Louro Martins, ISA

Caráter ácido é influenciado pela polarização da ligação:

A posição dos elementos na Tabela Periodica determina a força dos ácidos

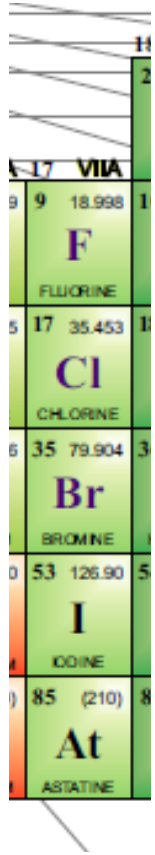
Em colunas:

HF	HCl	HBr	HI
$K_a = 10^{-3,2}$	$K_a = 10^{7}$	$K_a = 10^{9}$	$K_a = 10^{10}$

Aumento da acidez →

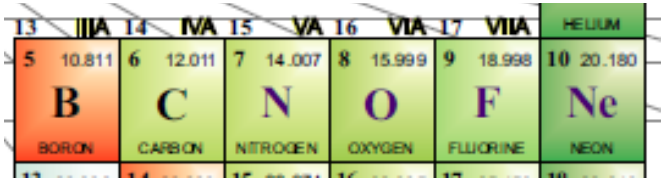
F^-	Cl^-	Br^-	I^-

← ***Aumento da basicidade***



© Luisa Louro Martins, ISA

A posição na Tabela Periodica determina a força dos ácidos:



Em linhas:

CH_4	NH_3	H_2O	HF
δ- δ+	δ- δ+	δ- δ+	δ- δ+
$H_3C—H$	$H_2N—H$	$OH—H$	$F—H$
$K_a = 10^{-48}$	$K_a = 10^{-38}$	$K_a = 10^{-15,7}$	$K_a = 10^{-3,2}$

Aumento da electronegatividade

aumento da acidez

→

CH_3^-	NH_2^-	OH^-	F^-

carbanião

Aumento da basicidade

←

Força dos ácidos:

CH_3COOH < CF_3COOH < HCl

$K_a = 1{,}8\times10^{-5}$ $K_a = 1$ $K_a = 10^7$

Ácido fraco **Ácido forte**

Aumento da força do ácido →

CH_3COO^- Cl^-

Base conjugada forte **Base conjugada fraca**

← ***Aumento da força da base conjugada***

Ácidos fracos e bases fracas são mais estáveis

© Luisa Louro Martins, ISA

Influência da hibridação na força dos ácidos:

$H—C\equiv C—H$	$H_2C=CH_2$	$H_3C—CH_3$
Etino	*Eteno*	*etano*
$K_a = 10^{-25}$	$K_a = 10^{-44}$	$K_a = 10^{-50}$

Aumento da força do ácido

$H—C\equiv C:^-$	$H_2C=CH:^-$	$H_3C—CH_2:^-$

Aumento da basicidade dos carbaniões

A estabilidade do carbanião ***formado é maior no etino*** *porque as orbitais hibridas têm maior caracter "**s**"*

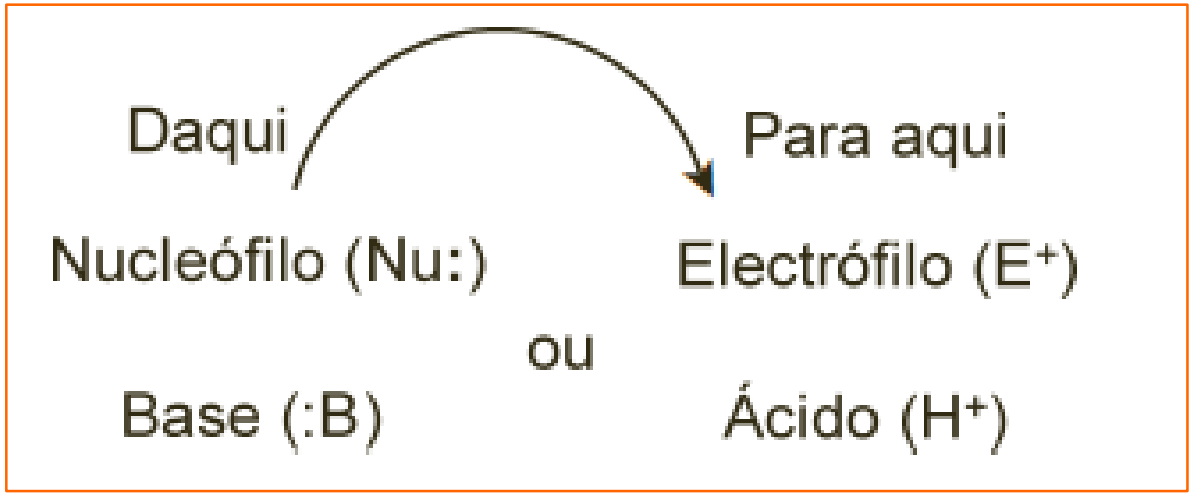
© Luisa Louro Martins, ISA

Representação dos mecanismos reacionais

Indica o movimento de eletrões nas reações orgânicas:

A formação e/ou ruptura de ligações envolve o movimento de 1 par de electrões, do centro nucleófilo (ou base) para o centro electrófilo (ou ácido)

As reações envolvem ataques de nucleófilos (bases) a eletrófilos (ácidos):



- Elementos positivos atacam zonas de carga parcial negativa
- Reagentes negativos atacam zonas de carga parcial positiva

© Luisa Louro Martins, ISA

Representação do caracter ácido:

De ácidos organicos:

De alcoóis:

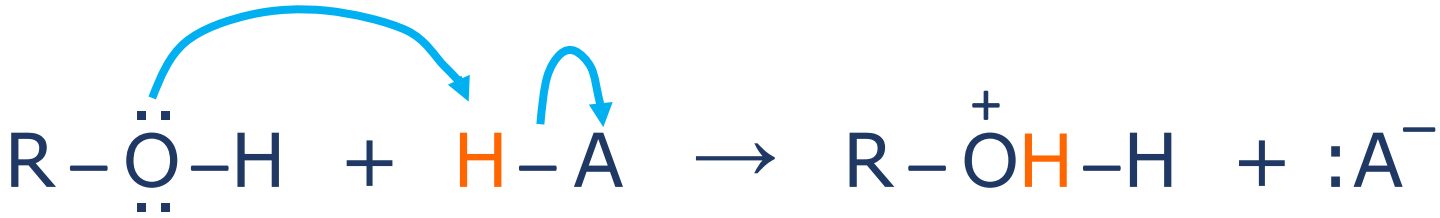
Representação do caracter básico:

De alcoóis:

carbocatião

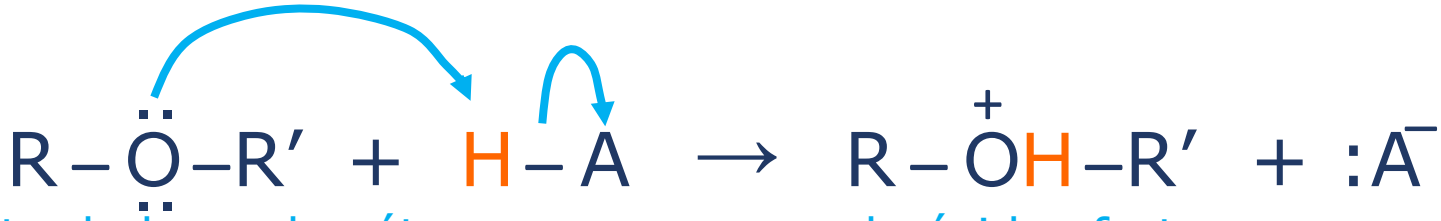
© Luisa Louro Martins, ISA

Mecanismo ácido-base:

De alcoóis: 

Oxigénio é nucleófilo

Alcoois comportam-se como bases na presença de ácidos fortes

De éteres: 

Comportamento de base dos éteres na presença de ácidos fortes

De alcenos:

Alcenos fazem ataque nucleófilo

carbocatião

Carbocatiões são electrófilos

© Luisa Louro Martins, ISA

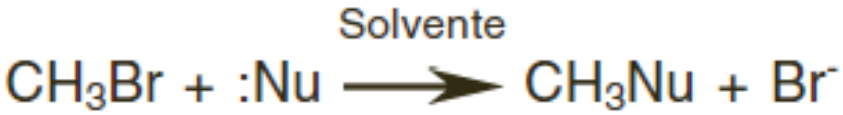
Mecanismo ácido-base:

Compostos com o grupo carbonilo comportam-se como bases na presença de ácidos fortes:

© Luisa Louro Martins, ISA

Eletrófilos e Nucleófilos (:Nu)

Bases de Lewis são **Nucleófilos**
-espécies que cedem eletrões
-extremidade δ^- de uma ligação polarizada



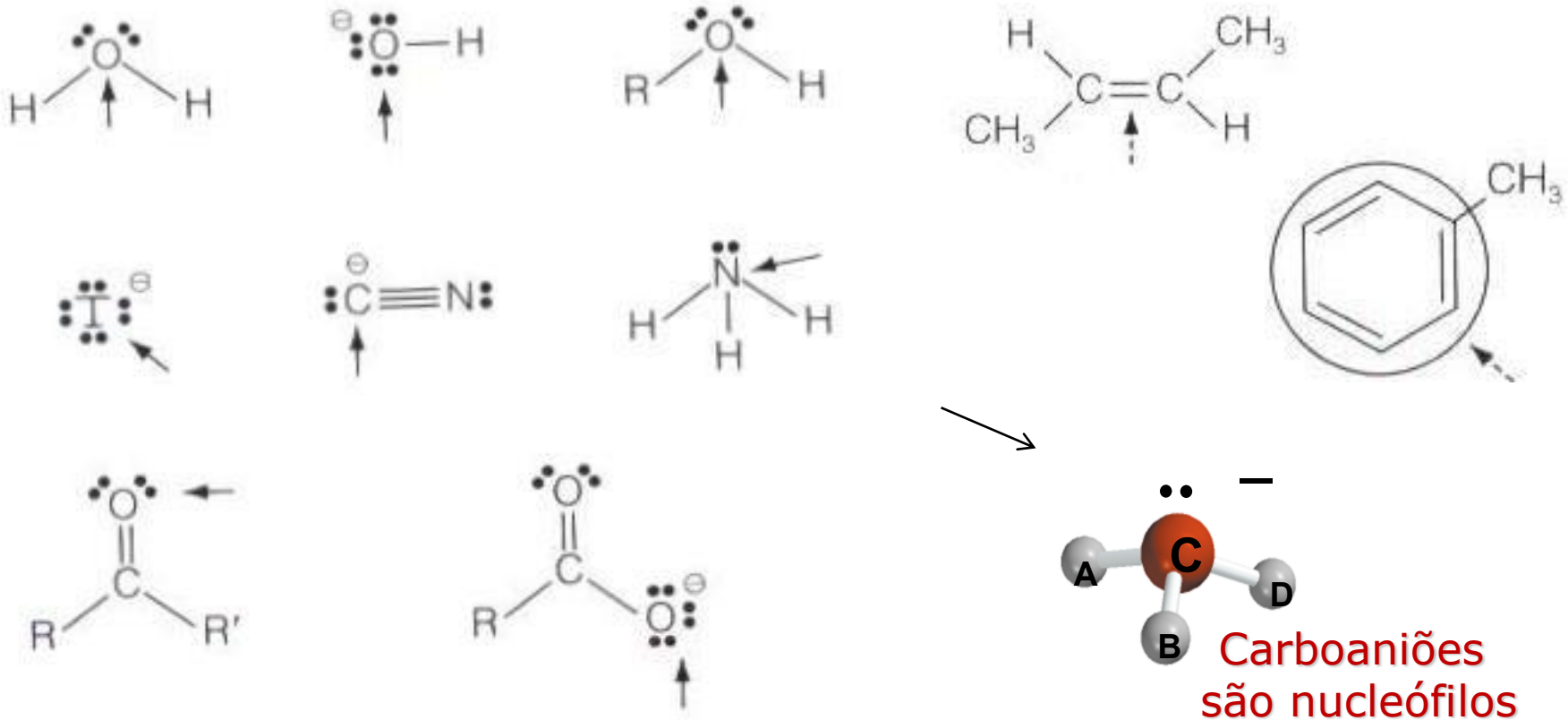
Ácidos de Lewis são **Eletrófilos**
-espécies que captam eletrões
-extremidade δ^+ de uma ligação polarizada

© Luisa Louro Martins, ISA

Exemplos de Nucleófilos

Espécie ou uma zona de uma molécula, com uma elevada densidade eletrónica

Numa reação, estes eletrões são cedidos (a um eletrófilo) para estabelecer uma ligação covalente

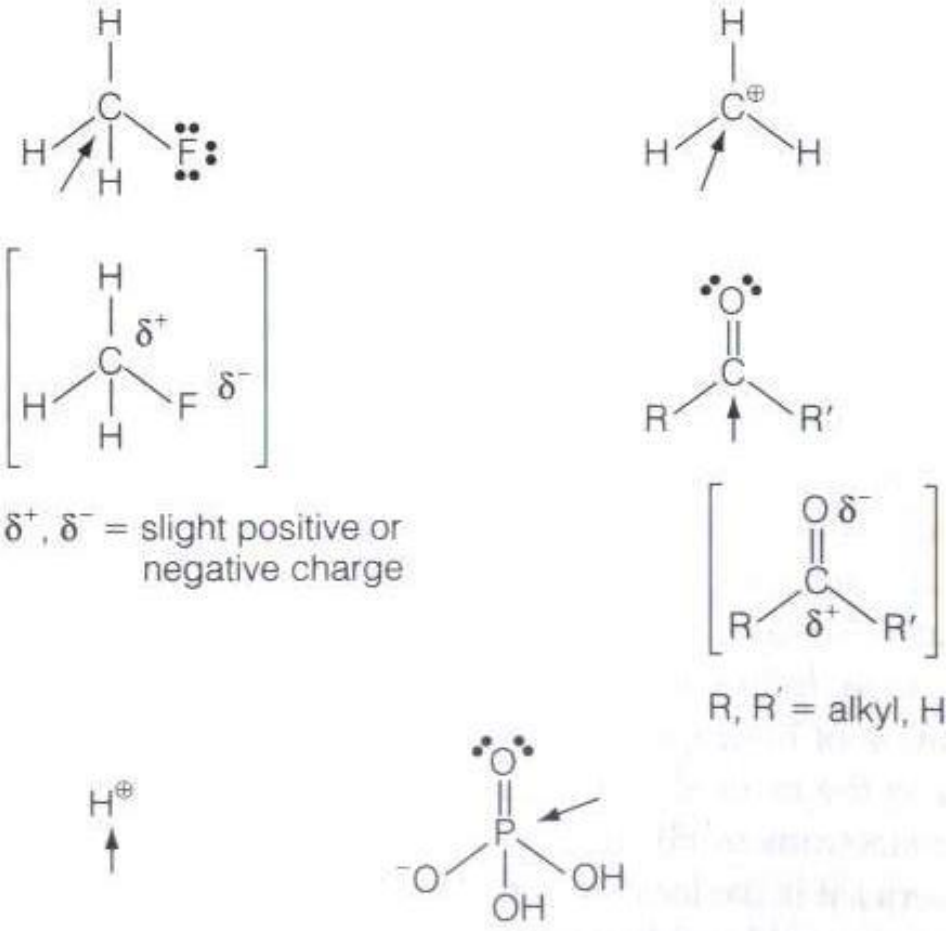


Carboaniões são nucleófilos

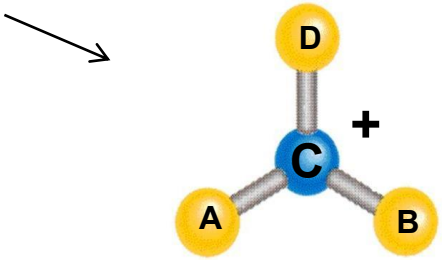
© Luisa Louro Martins, ISA

Exemplos de **Eletrófilos**

Espécie ou uma zona de uma molécula, com um défice de eletrões (baixa densidade eletrónica)



Numa reacção, os **eletrófilos** recebem eletrões (de um nucleófilo) para estabelecer uma ligação covalente.



Carbocatiões são eletrófilos

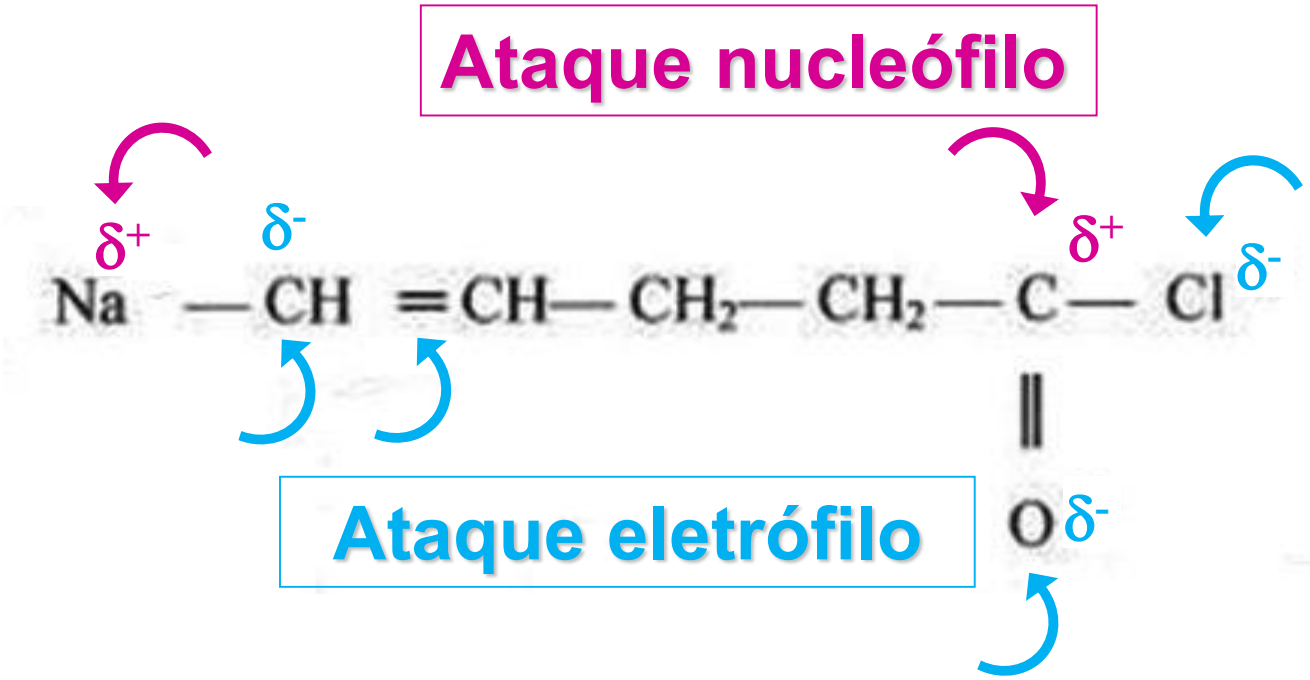
© Luisa Louro Martins, ISA

Reações envolvendo eletrófilos e nucleófilos:

É possível que na mesma molécula existam:
- centros (zonas) nucleófilos sujeitos a ataques de eletrófilos
- centros (zonas) eletrófilos sujeitos a ataques de nucleófilos

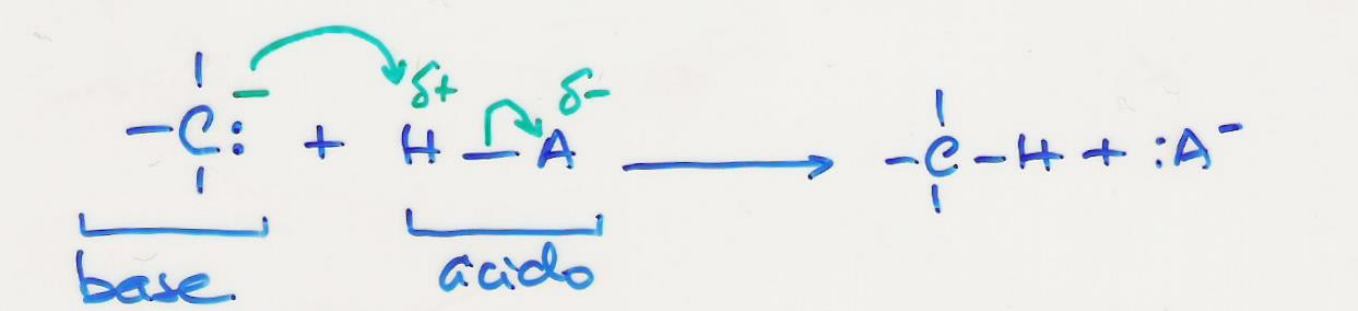
Ataque nucleófilo: ataque por uma entidade com excesso de eletrões (procura zonas positivas)

Ataque eletrófilo: ataque por uma entidade com falta de electrões (que procura eletrões).

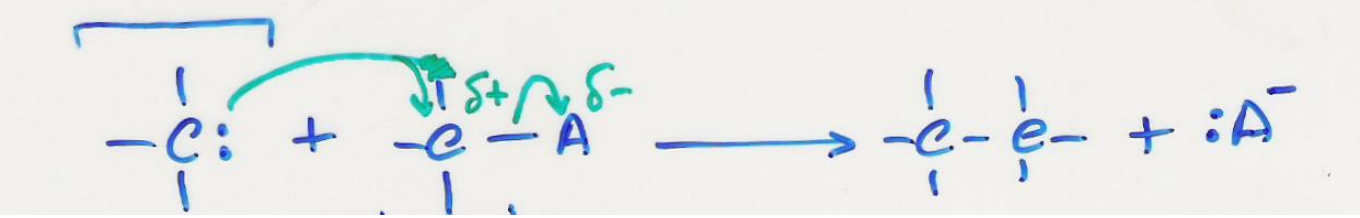


© Luisa Louro Martins, ISA

Ataque nucleófilo por um carboanião:



Ataque nucleófilo por uma base:

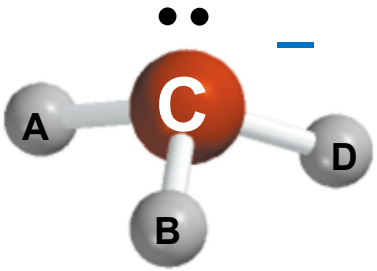


Ataque eletrófilo por um carbocatião:

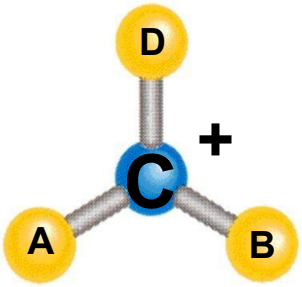
© Luisa Louro Martins, ISA

Em resumo:

Carboaniões e Carbocatiões:

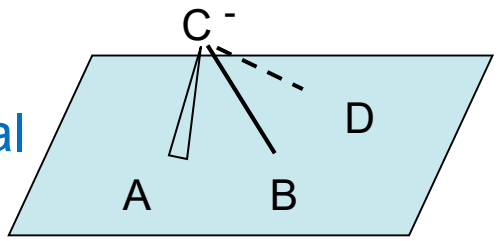


3 ligações
1 par eletrões livres

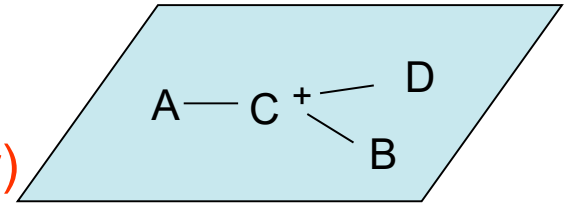


3 ligações
1 orbital vazia

Estrutura tridimensional (pirâmide triangular)



Estrutura plana (triangular)



Carboaniões
São nucleófilos
São bases (Lewis)

Carbocatiões
São eletrófilos
São ácidos (Lewis)

© Luisa Louro Martins, ISA

Efeito indutor:

A polarização das ligações propaga-se nas moléculas ao longo das ligações existentes

- Propagação do efeito indutor depende:
  - Comprimento da cadeia → Alcance limitado
  - Natureza dos substituintes → Atrativo / repulsivo
  - Presença de eletrões π deslocalizados → Favorece o efeito indutor

- Efeito indutor dos grupos substituintes influencia a reatividade e a estabilidade relativa dos iões formados
- Pode explicar a força dos ácidos organicos

© Luisa Louro Martins, ISA

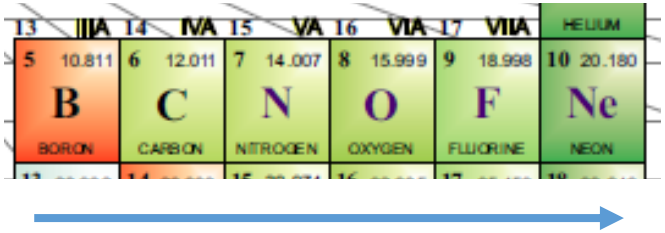
Propagação do efeito indutor

Natureza dos substituintes:

Efeito indutor atrativo | **Efeito indutor nulo** | **Efeito indutor repulsivo**

F, Cl, Br, I, OH, NH_2…… | **H** | **$-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C(CH_3)_3$, metais (ex: Na)**

Elementos mais eletronegativos exercem efeito indutor atrativo proporcional à sua eletronegatividade



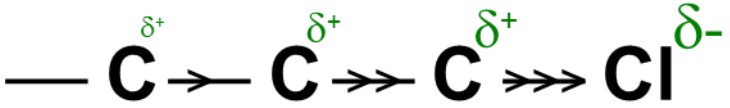
© Luisa Louro Martins, ISA

Propagação do efeito indutor

Comprimento da cadeia:

Intensidade das cargas parciais depende da **distância** da ligação ao elemento polarizador da ligação

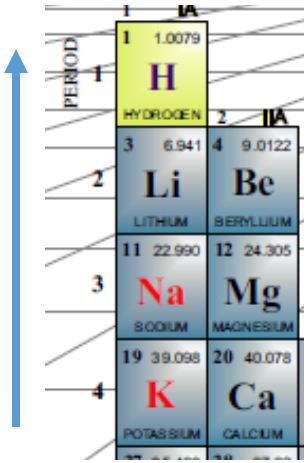
Efeito indutor atrativo (do Cl)



O efeito **decresce** com a distância e é praticamente nulo para além de 3 ou 4 ligações

Efeito indutor repulsivo (do Na)

Elementos mais eletropositivos exercem maior efeito indutor repulsivo



© Luisa Louro Martins, ISA

Propagação do efeito indutor

Presença de eletrões π deslocalizados:

As ligações π, em ligações duplas e triplas, facilitam a propagação do efeito indutor

- Os eletrões π são mais móveis e são mais polarizáveis que os eletrões das ligações σ

Força dos ácidos:

Ácido clorobutírico	Ácido 4-cloro-2-butenol
$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	$ClCH_2CH{=}CHCOOH$
$K_a = 3{,}2 \times 10^{-5}$	$K_a = 126 \times 10^{-5}$

© Luisa Louro Martins, ISA

Ex:
influência do efeito indutor na força dos ácidos orgânicos

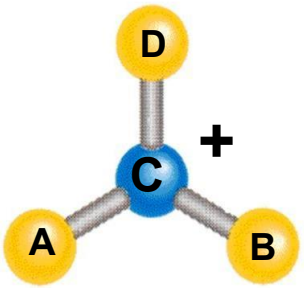
		Efeito do Cl?
Ácido acético	CH_3COOH	$K_a=1,8\times10^{-5}$
Ácido cloroacético	$ClCH_2COOH$	$K_a=155\times10^{-5}$
Ácido propiónico	CH_3CH_2COOH	$K_a=1,6\times10^{-5}$
Ácido clorobutírico	$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	$K_a=3,2\times10^{-5}$
Ácido 4-cloro-2-butenol	$ClCH_2CH=CHCOOH$	$K_a=126\times10^{-5}$
		Efeito da ligação dupla?

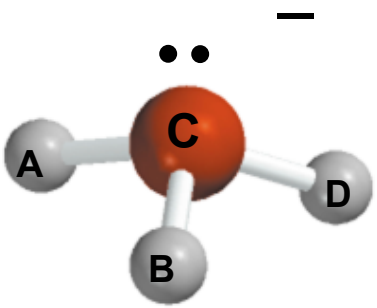
© Luisa Louro Martins, ISA

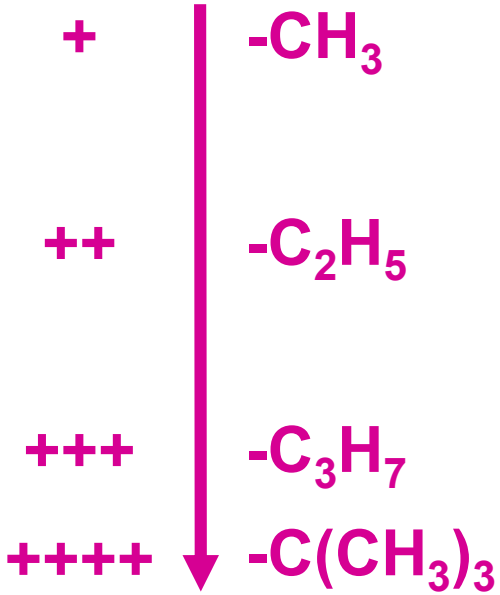
O efeito indutor determina a estabilidade relativa dos iões formados:

Grupos substituintes alquilo apresentam carácter indutor repulsivo

- A capacidade indutora repulsiva aumenta com a complexidade do substituinte;
- A carga total do carboanião ou do carbocatião, permanece constante





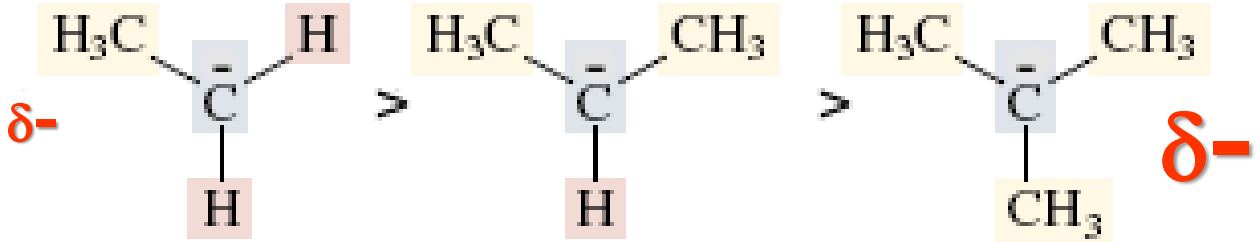


© Luisa Louro Martins, ISA

O efeito indutor determina a estabilidade relativa dos iões formados:

-estabilidade/reactividade dos carboaniões (-)

Substituintes com efeito indutor repulsivo intensificam a carga negativa do carbono, diminuindo a sua estabilidade.
A reatividade aumenta à medida que aumenta o número e a complexidade de grupos substituintes alquilo ligados ao C



Carga menos acentuada

Maior estabilidade

Maior reatividade

Carga mais acentuada

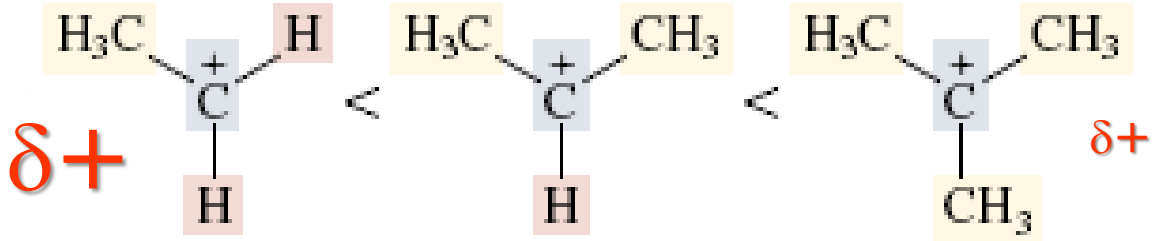
• a presença de substituintes com **efeito indutor atrativo atenuam** a carga negativa do carbono, aumentando a sua estabilidade

© Luisa Louro Martins, ISA

O efeito indutor determina a estabilidade relativa dos iões formados:

-estabilidade/reatividade dos carbocatiões (+)

Substituintes com efeito indutor repulsivo estabilizam o défice eletrónico do carbono, aumentando a sua estabilidade.
A reatividade diminui à medida que aumenta o número e a complexidade dos grupos substituintes alquilo ligados ao C



Primário Secundário Terciário

Carga mais acentuada

Maior estabilidade

Maior reatividade

Carga menos acentuada

• a presença de substituintes com **efeito indutor atrativo acentuam** a carga positiva do carbono, diminuindo a sua estabilidade.

Em resumo:

Grupos substituintes com Efeito indutor atrativo

F Cl Br I OH NH_2

Efeito indutor nulo

H

Grupos substituintes com Efeito indutor repulsivo

$-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C(CH_3)_3$, metais

Menor estabilidade dos carbocatiões

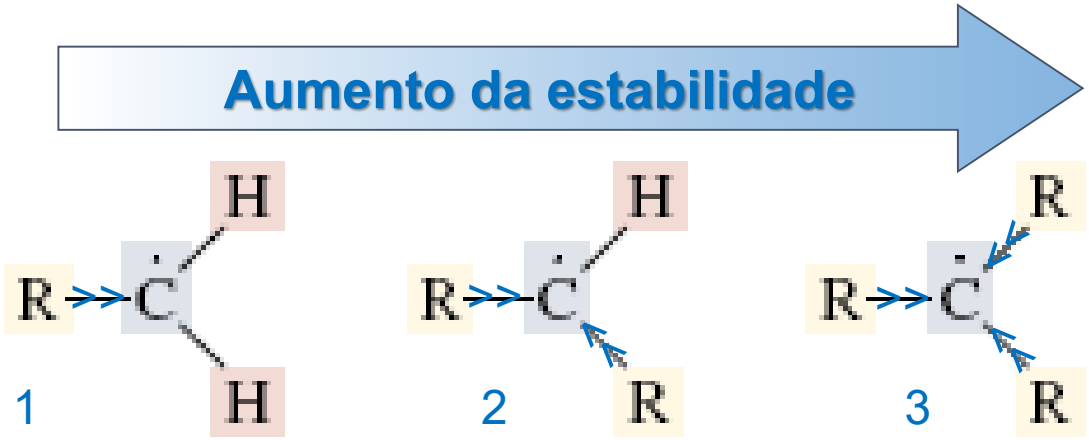
Maior caráter eletrófilo dos carbocatiões

Menor estabilidade dos carboaniões

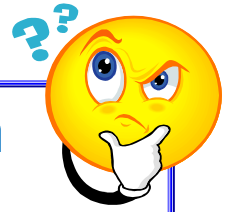
Maior caráter nucleófilo dos carboaniões

Influência do efeito indutor na estabilidade dos radicais

Os grupos substituintes com efeito **indutor repulsivo** (R) atenuam o défice eletrónico do carbono do "radical livre"



Maior número de grupos alquilo R dá maior estabilidade do "radical livre"



© Luisa Louro Martins, ISA