

# Introdução às Reações Orgânicas



Uma reação química consiste na quebra de ligações entre os átomos de uma ou mais moléculas e na formação de novas ligações, criando moléculas diferentes.

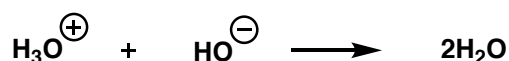
Normalmente, as reações acontecem porque a energia das moléculas formadas (produtos da reação) é menor do que a das moléculas do reagente. Ou seja, os produtos têm menor energia potencial do que os reagentes.



Para que uma reação ocorra, não basta somente colocar os reagentes perto, existe um caminho a ser percorrido. As ligações devem ser rompidas, processo que não é espontâneo e tem alta energia associada, para depois ocorrer a formação dos produtos. Portanto, para que ocorra quebra de ligações, energia deve ser fornecida ao sistema e, para ocorrer formação de ligações, energia é liberada.

As moléculas não são entidades estáticas. Elas estão em constante movimento, logo, possuem energia cinética associada. Imagine uma garrafa com um reagente qualquer: as moléculas estão se movimentando o tempo todo e nesse movimento se esbarram contra a parede da garrafa e entre elas.

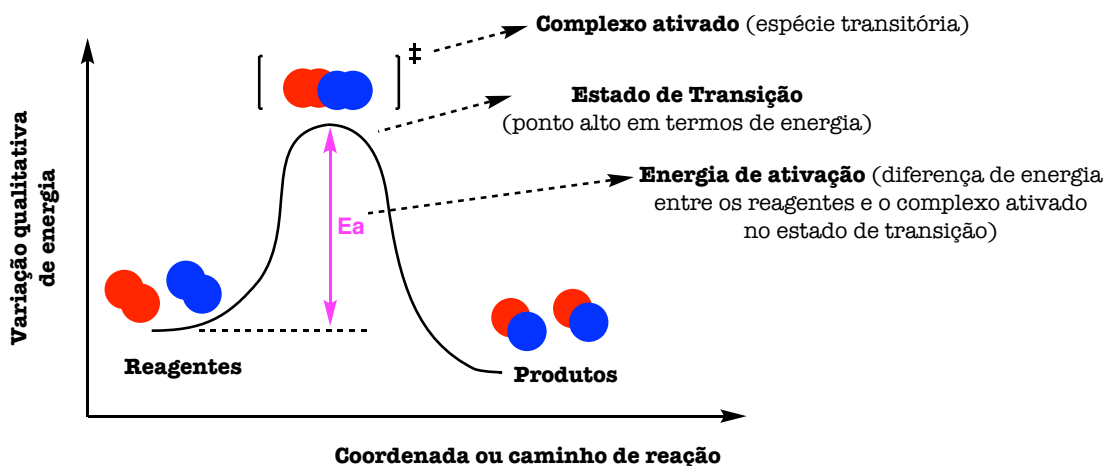
Só para ter uma ideia, cálculos já mostraram que em uma reação de neutralização de uma solução 0,1 mol/L de HCl com NaOH ocorrem pelo menos  $3 \times 10^{18}$  choques/segundo - só entre os íons de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



Esses choques que acontecem naturalmente, na maioria das vezes, não fornecem energia suficiente para que as reações ocorram. Pode-se aumentar a energia fornecendo, por exemplo, calor às moléculas. O calor aumenta a velocidade das moléculas e, conseqüentemente, e suas energias cinéticas, fazendo com que o número de colisões entre elas aumente.

Além disto, nem todas as colisões levam a mudanças na estrutura. As moléculas orgânicas tem uma camada externa com elétrons, com orbitais ligantes preenchidos (e com orbitais antiligantes claro, vazios em sua maioria). A repulsão carga-carga entre estes elétrons fazem com as moléculas tenham forças de repulsão entre elas. As reações somente ocorrem se houver energia suficiente para que as moléculas ultrapassem a barreira de repulsão e interajam quimicamente. Se duas moléculas não tem a energia necessária, elas vão simplesmente colidir, trocar energia, mas permanecer quimicamente inalteradas. A colisão ocorre como em uma mesa de sinuca (ou bilhar), as duas bolas colidem, ficam inalteradas, mas começam a se mover em direções e velocidades diferentes.

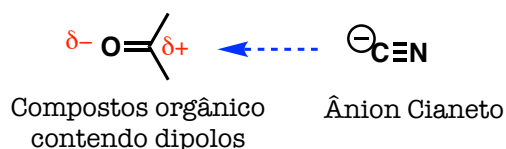
Uma reação acontece quando os reagentes se chocam e, convertem suas energias cinéticas em energia potencial com um valor tal que seja suficiente para quebrar e formar novas ligações. A energia necessária é chamada **Energia de Ativação ( $\Delta G^\ddagger$  ou  $E_a$ )**. Quando se atinge a energia de ativação, as ligações são quebradas para formar novas ligações e esse momento é conhecido como **Estado de Transição (ET)**. Esse processo todo pode ser representado em um gráfico qualitativo, onde a espécie presente no morro de energia, que é o ET, é chamada de **Complexo Ativado (CA)**. O complexo ativado é uma espécie transitória e é representado entre colchetes, conforme figura abaixo. Essa espécie, possui ligações sendo rompidas e/ou sendo formadas (ligações parciais). A figura abaixo mostra a variação qualitativa de energia potencial ao longo de uma reação química, ou seja, ao longo do caminho ou coordenada da reação.



Somada as forças de repulsão, há também forças de atração entre as moléculas, se elas estiverem carregadas ou parcialmente carregadas. Cátions e ânions se atraem eletrostaticamente e, isto pode ser suficiente para uma reação acontecer.

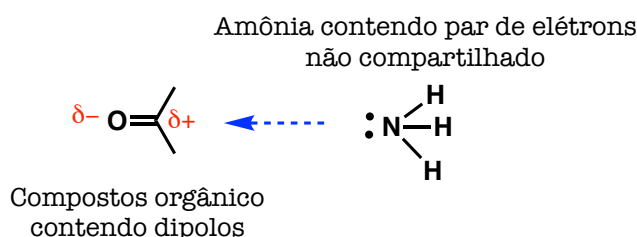
Quando cloretos de alquila (RCl) e iodeto de sódio (NaI) reagem em acetona, um precipitado de cloreto de sódio (NaCl) é formado. Os íons sódio (Na<sup>+</sup>) e os íons cloreto (Cl<sup>-</sup>) são atraídos e, se combinam para formar uma estrutura cristalina que alterna cátions e ânions.

Em química orgânica, o mais comum é a atração entre um reagente carregado (cátion ou ânion) e um composto orgânico que tem um dipolo. Por exemplo, reação entre cianeto de sódio (NaCN) e a acetona (composto carbonílico). O cianeto de sódio, em solução, libera Na<sup>+</sup> e CN<sup>-</sup> através de dissociação. O grupo carbonila, tem uma ligação C=O que é polarizada por causa do oxigênio, que é mais eletronegativo que o carbono. O cianeto negativo é atraído para a porção positiva do dipolo do grupo carbonila.



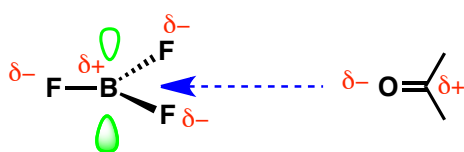
Não é nem preciso o reagente estar carregado. A amônia também reage com a acetona e, desta vez, é o par de elétrons do nitrogênio (par

que não está envolvido em ligação) que ataca a ponta positiva do dipolo do carbonila.



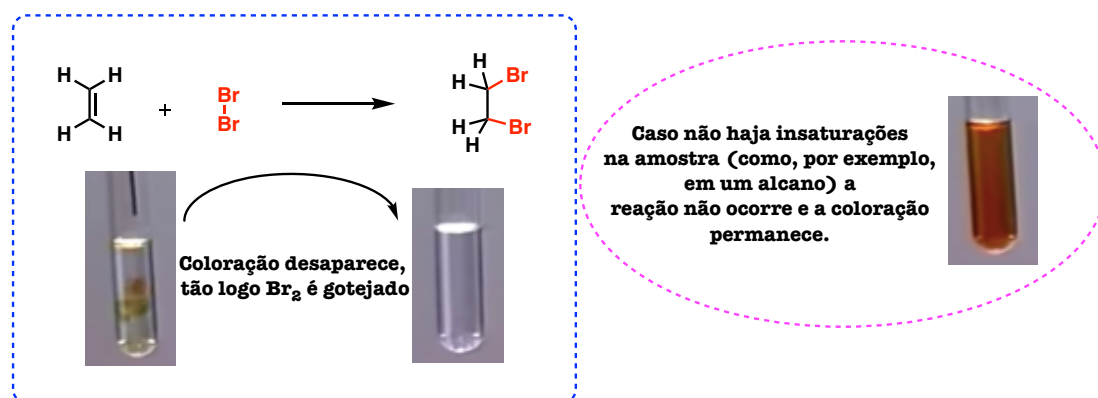
A polaridade pode ser observada também em ligações  $\sigma$ . O elemento mais eletronegativo da tabela periódica é o flúor e, três átomos de flúor ligados ao boro, que é eletropositivo, geram uma carga parcial positiva no átomo de boro, através de polarização da ligação  $\sigma$ . O lado negativo da carbonila (o átomo de oxigênio) é atraído pelo boro (dipolo positivo) do  $\text{BF}_3$ .

Porém, não é só isto. O átomo de boro tem somente seis elétrons em compostos trivalentes (com três ligações). A molécula de  $\text{BF}_3$  é planar e possui um orbital p vazio. Um orbital vazio não repele a área rica em elétrons e, por isto, o oxigênio é atraído pela carga parcial positiva. Um dos pares não compartilhados do oxigênio interagem com o orbital vazio do boro.



Outras reações orgânicas acontecem entre moléculas completamente não carregadas e sem momento de dipolo. Um exemplo clássico, é um antigo teste para checar a presença de insaturações em moléculas orgânicas. Esse teste, faz uso do composto a ser testado (amostra) e bromo ( $\text{Br}_2$ ). Coloca-se o composto orgânico em um frasco e coteja-se bromo, que contém coloração marrom avermelhada. Se a coloração marrom desaparecer, a molécula é insaturada (a molécula de

bromo reagiu com a insaturação). Caso a coloração se mantenha, não há insaturação na molécula. Claro que hoje em dia, com o advento das técnicas espectroscópicas, não há necessidade de fazer este tipo de teste. Mas a reação em si é ainda importante, um simples e simétrico alqueno pode se combinar com bromo em uma reação de adição.



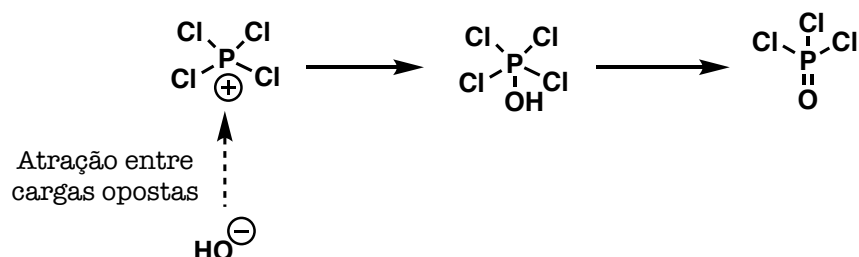
A atração, em uma reação desse tipo, não é eletrostática. A reação ocorre por que a molécula de bromo tem um orbital vazio que aceita elétrons. Esse orbital é o orbital molecular antiligante ( $\sigma^*$ ) da ligação Br-Br. Nesse caso ocorre uma interação entre um orbital cheio (orbital ligante da ligação  $\pi$ ) e um orbital vazio (orbital antiligante -  $\sigma^*$ - da ligação Br-Br). As moléculas se ligam, pois essa interação é entre um orbital vazio e um cheio e leva a uma ligação, mesmo com outras forças repulsivas entre os orbitais preenchidos.

Muitas reações orgânicas envolvem interações entre orbitais vazios e preenchidos.

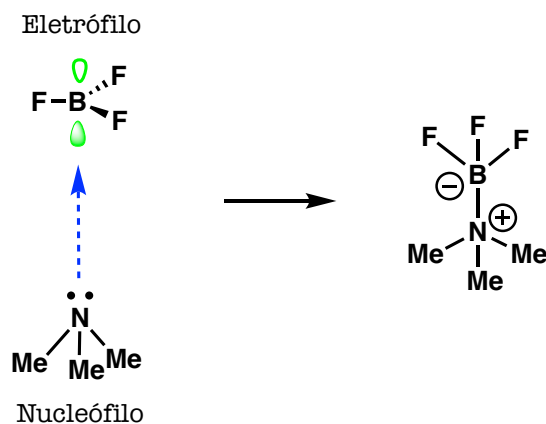
### 1. O fluxo de elétrons é a chave para a reatividade

A maioria das reações orgânicas tem natureza polar. Ou seja, fluxo de elétrons de um lugar para outro, de acordo com o proceder da reação. **O doador de elétrons é chamado NUCLEÓFILO** enquanto **o acceptor de elétrons é chamado ELETRÓFILO**. Estes termos vêm da ideia de atração por carga como força principal nas reações. O nucleófilo gosta de cargas positivas e o eletrófilo de cargas negativas. Porém, as reações não são somente controladas por cargas.

Exemplos de reações onde o nucleófilo é um ânion e o eletrófilo é um cátion e, uma nova ligação é formada, somente por atração de cargas, levando a combinações de cargas opostas, é a reação de hidróxido de sódio com compostos de fósforo carregados positivamente.



Com mais frequência, as reações ocorrem quando elétrons são transferidos de um par não compartilhado para um orbital vazio, como na reação entre aminas e  $\text{BF}_3$ . A amina é o nucleófilo, por causa do par não compartilhado do nitrogênio e, o  $\text{BF}_3$  é o eletrófilo por causa do orbital vazio do boro.



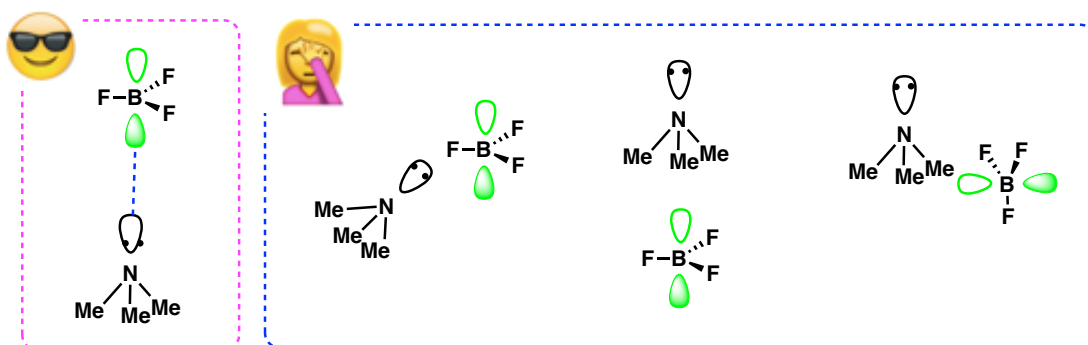
Essa simples atração de cargas ou interações orbitales podem ser suficientes para explicar reações inorgânicas simples. No entanto, para falar de reações orgânicas deve-se olhar também para nucleófilos que fornecem elétrons por ligações e eletrófilos que aceitam elétrons em orbitais moleculares antiligantes.

## 2. Sobreposição de orbitais controlam o ângulo de ataque

Em reações fortemente controladas por forças eletrostáticas, o modo como as espécies se aproximam não é importante, pois as cargas se atraem de qualquer ângulo. Porém, na maioria das reações orgânicas, são os ORBITAIS do nucleófilo e do eletrófilo que controlam a reação.

Orbitais são direcionados e interagem respeitando uma simetria. Com isso, para que ocorra a formação de uma nova ligação, quando as moléculas colidem, os orbitais das duas espécies devem estar corretamente alinhados no espaço.

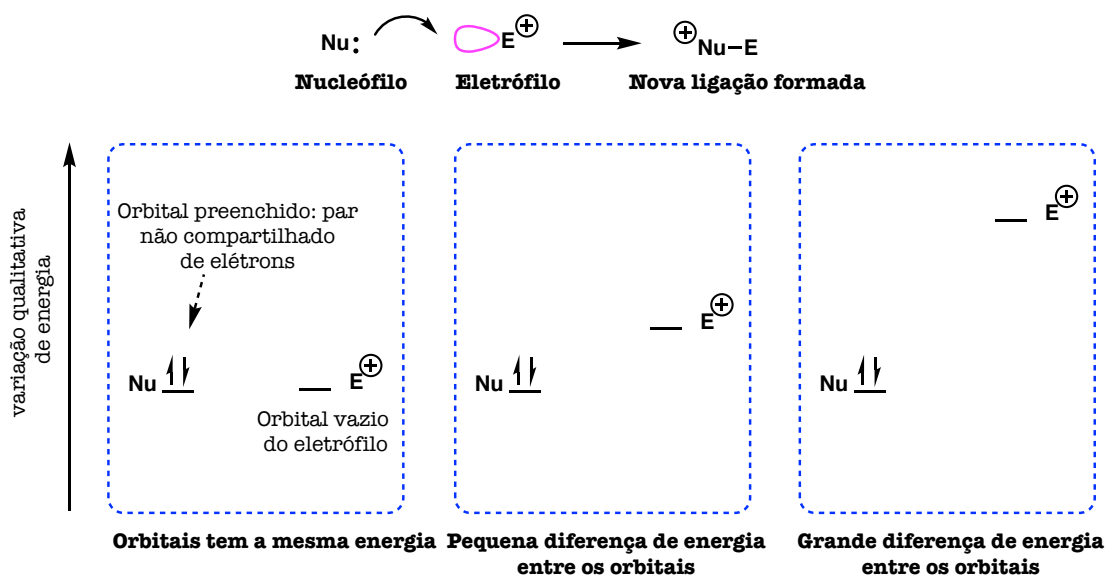
No exemplo abaixo, somente se o orbital  $sp^3$ , do par não compartilhado do nitrogênio, estiver diretamente apontado para o orbital vazio do  $BF_3$  é que a ligação se forma. As outras colisões não levam a reação, e a maioria das colisões não são efetivas.



## 3. Orbitais devem ter a quantidade certa de energia

Os orbitais também devem ter a quantidade certa de energia, para interagir propriamente. Os elétrons do orbital preenchido devem conseguir interagir com o orbital vazio. Orbitais preenchidos tendem a ter menor energia do que orbitais vazios (é por isto que eles são preenchidos!). Quando os elétrons interagem com um orbital vazio eles tem que aumentar a energia e, isto é parte da energia de ativação da reação. Se a diferença de energia for muito grande, poucas moléculas tem energia suficiente para realizar a reação. O ideal seria ter o orbital preenchido do nucleófilo e o orbital vazio do eletrófilo com a mesma energia. Claro que na vida real, uma diferença pequena é o melhor cenário.

Por exemplo, pode-se observar um caso onde o nucleófilo é neutro e tem um par de elétrons não compartilhado e, o eletrófilo é catiônico e tem seu orbital vazio. Olhando para as possíveis diferenças de energia, entre o orbital preenchido e o orbital vazio, eles podem ter a mesma energia, uma pequena diferença ou uma grande diferença de energia, como pode ser observado na figura abaixo.



**Observação:** É normal utilizar setas curvas para descrever o movimento dos elétrons. Essas setas, iniciam de onde os elétrons estão e seguem para onde os elétrons vão. Se o movimento é de um par de elétrons, a ponta da seta é inteira. Caso, o movimento seja de apenas um elétron (reações radicalares), a ponta da seta é somente metade.



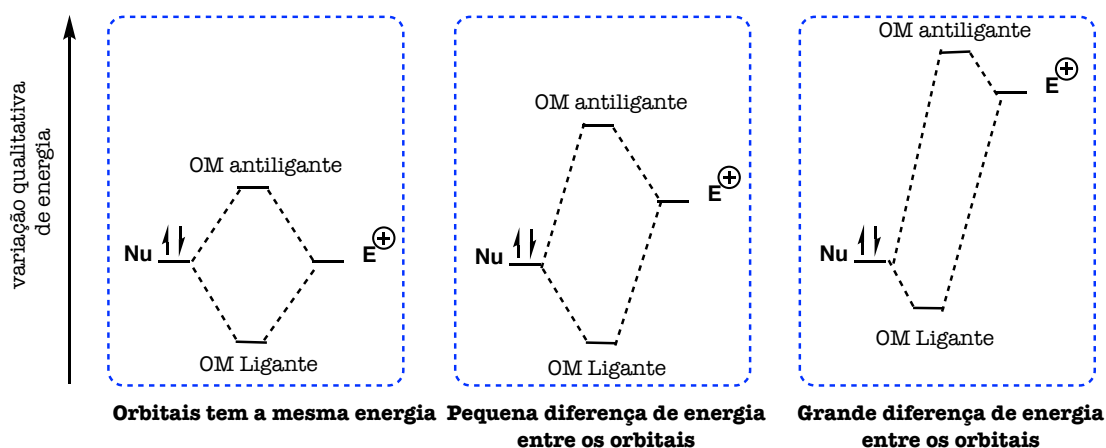
Mesmo que o orbital vazio tenha maior energia do que o orbital preenchido, os elétrons não tem que pular para o orbital vazio. Quando os orbitais atômicos (OAs) interagem, suas energias se combinam para produzir dois novos orbitais moleculares, um acima e um abaixo dos antigos orbitais.

Para cada caso há, na verdade, ganho de energia, quando os elétrons vão do orbital antigo para o novo e estável orbital molecular (OM) formado (OM ligante tem energia menor do que os dois orbitais que o geraram). A energia ganha é maior quando não há diferença de



energia ou há pouca diferença entre o orbital cheio e o orbital vazio, e menor quando a diferença é grande. O outro OM (anti-ligante) tem energia maior do que ambos OAs, mas não está ocupado.

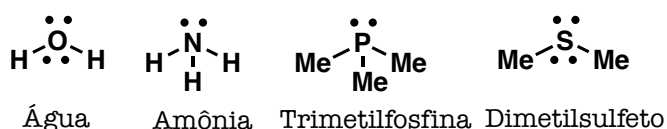
Somente o orbital preenchido de mais alta energia do nucleófilo (**HOMO** - do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) pode ter energia similar ao orbital vazio de mais baixa energia do eletrófilo (**LUMO** - do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Isso significa que os elétrons nas camadas menos energéticas do nucleófilo não são levados em conta e, somente o HOMO do nucleófilo e o LUMO do eletrófilo são relevantes. Para a sobreposição ser boa, são importantes a energia e a direção dos orbitais.



#### 4. Nucleófilos doam elétrons de alta energia para eletrófilos

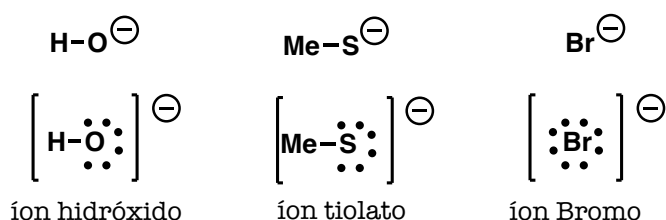
Nucleófilos são espécies carregadas negativamente, ou neutras com um par de elétrons em um orbital de alta energia que pode ser doado a um eletrófilo.

Os tipos mais comuns de nucleófilos tem par de elétrons não compartilhados, usualmente em átomos como O, N, S ou P.

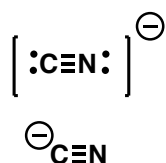


Todos esses exemplos, têm pare(s) de elétrons não compartilhados em orbital  $sp^3$ , que podem ser utilizados para o ataque. O grupo VI da tabela (O, S) tem dois pares de elétrons não compartilhados de mesma energia e, esses estão em orbitais de mais alta energia do que qualquer elétron ligante da espécie.

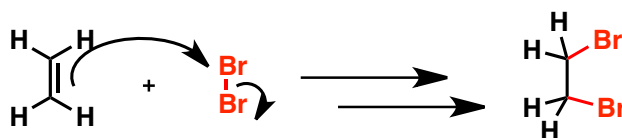
Ânions também podem ser nucleófilos, e são nucleófilos mais fortes do que os nucleófilos similares neutros. Por exemplo, o íon hidróxido é nucleófilo mais forte do que a água. Como todos os pares de elétrons são degenerados nos exemplos abaixo, não é possível alocar a carga negativa em um par particular.



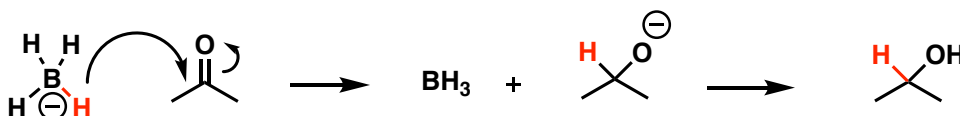
Existem poucos exemplos de carbono nucleofílico com par de elétrons, o mais famoso é o íon cianeto. O cianeto é um íon linear que tem um par de elétrons no nitrogênio e um no carbono. O átomo nucleofílico é o carbono aniônico, pois o orbital  $sp$  do carbono tem maior energia do que o do nitrogênio que é mais eletronegativo.



Nucleófilos neutros de carbono, geralmente, tem a ligação  $\pi$  como porção nucleofílica. Quando não há par não compartilhado, a próxima melhor opção é o orbital preenchido  $\pi$ , que tem maior energia do que o orbital da ligação  $\sigma$ . Alquenos simples são nucleófilos fracos e reagem somente com eletrófilos fortes, como bromo. Os elétrons  $\pi$  ( $OM\pi$ ) atacam o orbital  $\sigma^*$  da molécula de bromo, quebrando a ligação Br-Br. Após algumas etapas o dibromoalcano é formado.



É possível também que ligações  $\sigma$  ajam como nucleófilo. Um exemplo é a ligação B-H do ânion  $\text{BH}_4^-$ , que pode doar os elétrons para o orbital  $\pi^*$  de uma carbonila, por exemplo. Esta reação leva a redução de compostos carbonílicos em álcoois e, é muito utilizada.

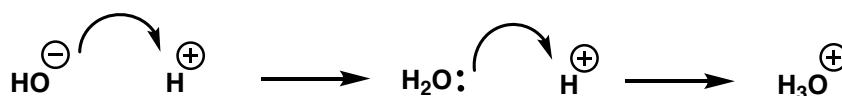


As setas indicam a movimentação eletrônica. Os elétrons da quarta ligação B-H interagem com o orbital molecular  $\pi^*$  da carbonila. Como elétrons foram colocados neste orbital, a ligação  $\pi$  deve ser rompida e, os elétrons ficam com o oxigênio (mais eletronegativo do que o carbono – quebra heterolítica de ligação).

## 5. Eletrófilos tem um orbital vazio de baixa energia

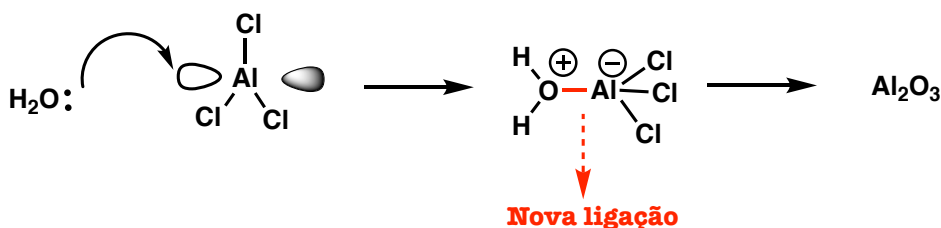
Eletrófilos são espécies neutras, ou carregadas positivamente com um orbital atômico vazio, ou um orbital antiligante de baixa energia.

O eletrófilo mais simples é o próton ( $\text{H}^+$ ), uma espécie sem elétrons e com o orbital  $1s$  vazio. É tão reativo que é difícil encontrá-lo isolado e, quase todo nucleófilo reage com esta espécie. O íon hidróxido reage com o próton e leva a água, a própria água reagem com outro próton e leva a  $\text{H}_3\text{O}^+$ , a verdadeira espécie ácida de todos os ácidos aquosos.

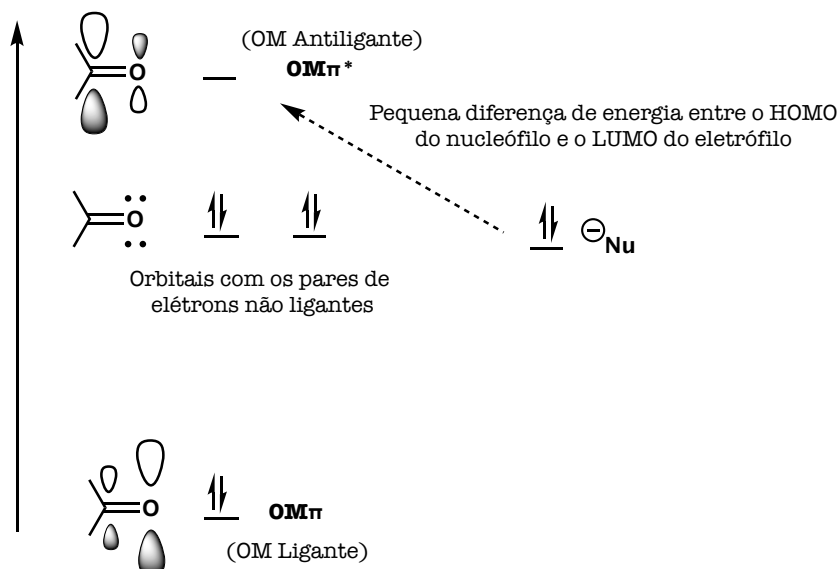


Normalmente, prótons são somente considerados como ácido e, não como eletrófilo, mas ácido é somente um tipo especial de eletrófilo.

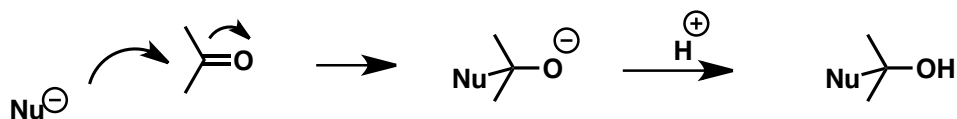
Da mesma forma, ácidos de Lewis como  $\text{BF}_3$  ou  $\text{AlCl}_3$  são eletrófilos. Eles tem orbital p vazio. Ácidos de Lewis, como  $\text{AlCl}_3$ , reagem violentamente com água e a primeira etapa do processo é o ataque nucleofílico da água ao orbital p vazio do átomo de alumínio. Eventualmente alumina é formada ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



A maioria dos compostos orgânicos, no entanto, tem orbitais antiligantes de baixa energia para serem utilizados. O mais importante é o orbital molecular  $\pi^*$ , pois eles têm energia menor do que  $\text{OM } \sigma^*$ . O grupo carbonila reage utilizando este orbital, tem um  $\text{OM } \pi^*$  de baixa energia e também uma carga parcial positiva no átomo de carbono, devido ao dipolo criado pela ligação com o átomo de oxigênio que é eletronegativo. Para as reações desse grupo são importantes a atração por cargas e este orbital.



O orbital antiligante  $\pi^*$  de baixa energia é o LUMO do grupo carbonila. Este orbital é maior no átomo de carbono, para compensar a maior contribuição do oxigênio no orbital  $\pi$  ligante. Por isso, quando um nucleófilo ataca o grupo carbonila, esse ataque ocorre no átomo de carbono. Após o ataque, ocorre o rompimento da ligação  $\pi$  C=O como mostrado abaixo, pois os elétrons quando alocados em OM antiligante causam quebra de ligação correspondente.



**Ligações  $\sigma$  também podem ser eletrofílicas**, se um dos átomos é suficientemente eletronegativo para abaixar a energia do orbital  $\sigma^*$  e tornar a ligação polar.

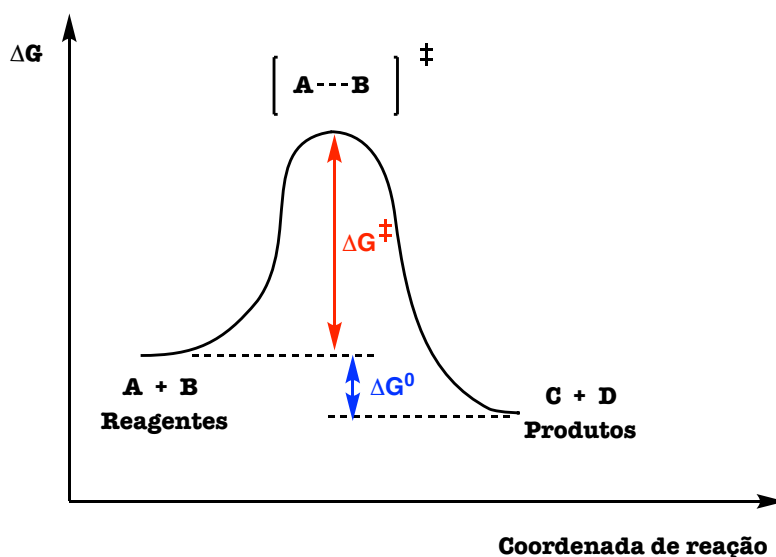
Quando uma ligação carbono-halogênio age como eletrófilo, no entanto, a polarização não importa tanto, mas sim a relativa baixa energia de  $\sigma^*$ . Isto por que, a diferença de eletronegatividade entre carbono e halogênio não é tão grande quanto entre H e halogênio. Outro fator importante para eletrófilos C-X é o comprimento da ligação. Por exemplo, C-I é uma ligação maior do que C-F e, é melhor eletrófilo. Isso ocorre, pois o átomo de iodo é maior que o átomo de flúor e a ligação mais fraca.



Algumas ligações  $\sigma$  são eletrofílicas sem terem dipolo. Um exemplo é a molécula de bromo (já vista em exemplo anteriores). Essa molécula é um eletrófilo forte, pois a ligação Br-Br é fraca e o orbital  $\sigma^*$  tem baixa energia. A ligação  $\sigma$  C-C no entanto, é uma ligação forte e somente será eletrofílica em casos onde átomos ou grupos eletronegativos estiverem ligados a ela.

## 6. Mais sobre perfil energético de reações orgânicas

Como visto anteriormente, uma reação química pode ser qualitativamente descrita através de um diagrama de energia. Esse diagrama relaciona a variação da energia ao curso de uma reação química. Existem dois tipos de grandezas que podem ser retiradas de um diagrama de energia: a variação da energia livre (azul) e a variação da energia livre de ativação (vermelho).



A primeira grandeza, **variação de energia livre ( $\Delta G^0$ )** é uma grandeza de **cunho termodinâmico**, nos dando informações sobre a estabilidade das espécies, reagentes e produtos. Essa grandeza determina a constante de equilíbrio da reação. Quando  $\Delta G^0$  for **negativo**, a reação é **exergônica**, ou seja, espontânea com a constante de equilíbrio favorecendo os produtos ( **$K > 1$** ). Quando  $\Delta G^0$  for **positivo**, a reação é **endergônica** e o equilíbrio está deslocado para os reagentes ( **$K < 1$** ). Quando  $\Delta G^0$  for **zero**, o sistema está em equilíbrio,  **$K = 1$** . A equação que relaciona  $\Delta G^0$  com a constante de equilíbrio ( $K$ ) pode ser observada abaixo.

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

Onde R é a constante dos gases e T a temperatura em Kelvin

Também pode ser traçada uma relação de  $\Delta G^0$  com a entalpia ( $\Delta H^0$ ) e a entropia ( $\Delta S^0$ ).

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

**Energia Livre      Entalpia      Entropia**

A **entalpia** é determinada pela energia das **ligações formadas e rompidas** e, com ela, classifica-se as reações em **exotérmicas ou endotérmicas**. A **entropia** está relacionada ao **grau de ordem do sistema**, ou seja, com o aumento ou a diminuição dos graus de liberdade do sistema. Geralmente, em reações em solução,  $\Delta S^0 \rightarrow 0$  e, o termo mais importante para avaliar energia livre é o  $\Delta H^0$ . Já, em sistemas gasosos,  $\Delta S^0$  é diferente de 0!

Como a grande **maioria das reações orgânicas são realizadas em soluções diluídas**, pode-se definir o termo  $\Delta H^0$  **como o principal** para determinar se uma reação será favorecida ou não. Ou seja, podem ser observadas as ligações a serem rompidas e as ligações a serem formadas.

Outro ponto a ser observado sobre  $\Delta G^0$  é que esse é um termo que nos fala sobre a estabilidade de reagentes e produtos (informação termodinâmica). Nos fala somente do ponto inicial e do ponto final, mas não nos fala sobre a velocidade de uma reação, pois não nos dá informação sobre o caminho reacional.

O caminho reacional pelo qual a reação ocorre, afeta a velocidade de uma reação química. Essa informação é dada pela **Energia livre de Ativação** ( $\Delta G^\ddagger$  ou  $E_a$ ), que é uma **grandeza cinética**.

A constante de velocidade de uma reação ( $k$ ) é determinada pela energia livre de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ), que é a diferença de energia entre os reagentes e o estado de transição. A energia livre de ativação será sempre positiva e quanto menor seu valor, mais rápida é a reação.

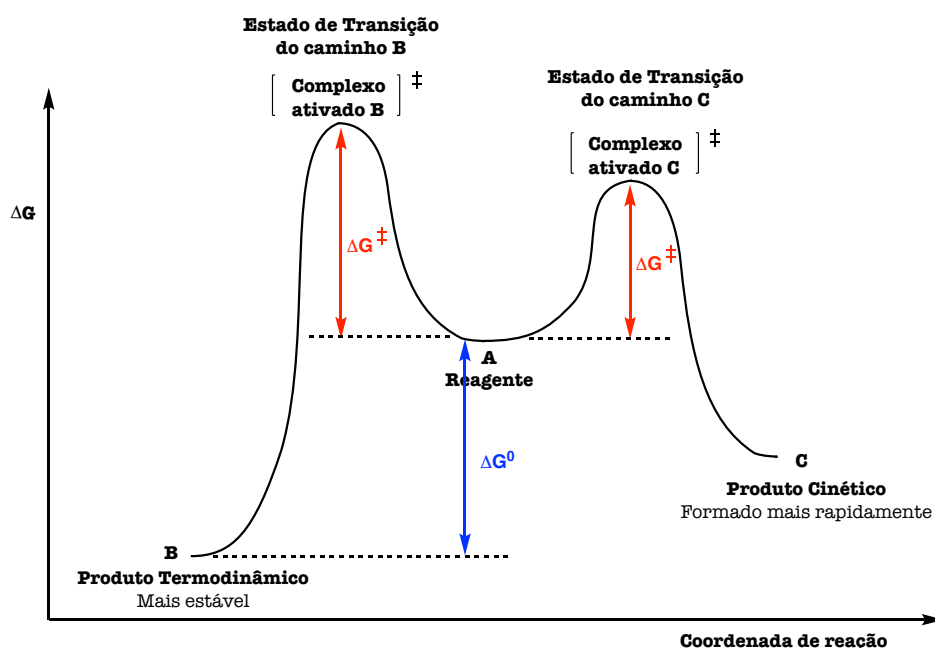
A energia do estado de transição depende da estrutura do complexo ativado presente e, de quão estável essa espécie é.

A energia livre de ativação é correlacionada com a entalpia de ativação e a entropia de ativação. Novamente, para reações orgânicas, o termo mais importante é o  $\Delta H^\ddagger$ .

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

**Energia Livre**      =      **Entalpia**      -      **Entropia**

Pode existir uma competição entre um produto formado sob controle cinético e um produto formado sob controle termodinâmico. Isso somente acontece com reações que são reversíveis, pois reações irreversíveis possuem somente controle cinético. O produto cinético é aquele formado mais rapidamente e o produto termodinâmico, o que é mais estável.



Tomando por exemplo a situação do diagrama qualitativo genérico acima, pode ser entendida a competição Cinético x Termodinâmico. Quando existem dois caminhos reacionais possíveis, com dois estados de transição de diferentes energias, em reações



reversíveis, é possível haver essa competição. O reagente, representado por **A**, pode reagir seguindo o caminho **C**, que leva a um complexo ativado mais estável, ou seja, um estado de transição de menor energia. Esse caminho é mais rápido, pois tem menor energia de ativação. Isso quer dizer que o complexo ativado **C** é formado mais rapidamente. Esse complexo ativado dá origem ao produto **C** (produto cinético, formado mais rapidamente). No entanto, o produto **C** é menos estável do que a outra possibilidade. Caso a reação seja reversível, o produto **C** pode ser convertido novamente em reagente **A** e, eventualmente, outro caminho pode ser seguido.

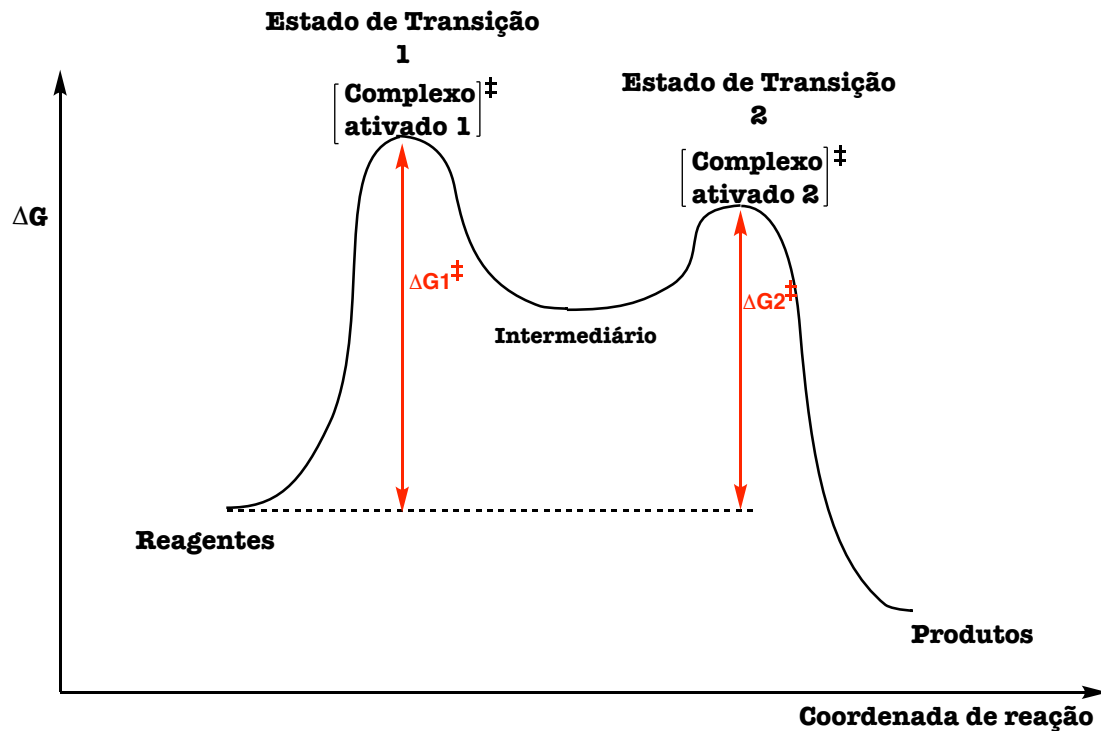
A outra possibilidade de produto, deve ser obtida seguindo o caminho reacional **B**. Esse caminho é mais custoso, do ponto de vista energético, com um complexo ativado menos estável e com maior energia de ativação. Por isso, é mais lenta a formação do complexo ativado **B**. No entanto, uma vez suplantada a energia de ativação do caminho **B**, o produto formado é mais estável. Nesse caso, dificilmente a reação retorna ao produto cinético.

Quando da possibilidade de competição entre dois caminhos reacionais, cinético e termodinâmico, cuidados devem ser tomados na execução do experimento. O **controle cinético** ocorre em condições brandas (baixas temperaturas) e baixas concentrações de reagentes. Em caso de etapa envolvendo reação ácido-base, deve-se utilizar uma base forte para não dar tempo de formar o produto termodinâmico. O **controle termodinâmico** ocorre em condições mais drásticas (altas temperaturas) e altas concentrações dos reagentes. Em caso de etapa envolvendo reação ácido-base deve-se utilizar uma base fraca. Experimentalmente o produto termodinâmico é mais fácil de se obter! É mais difícil controlar condições cinéticas.

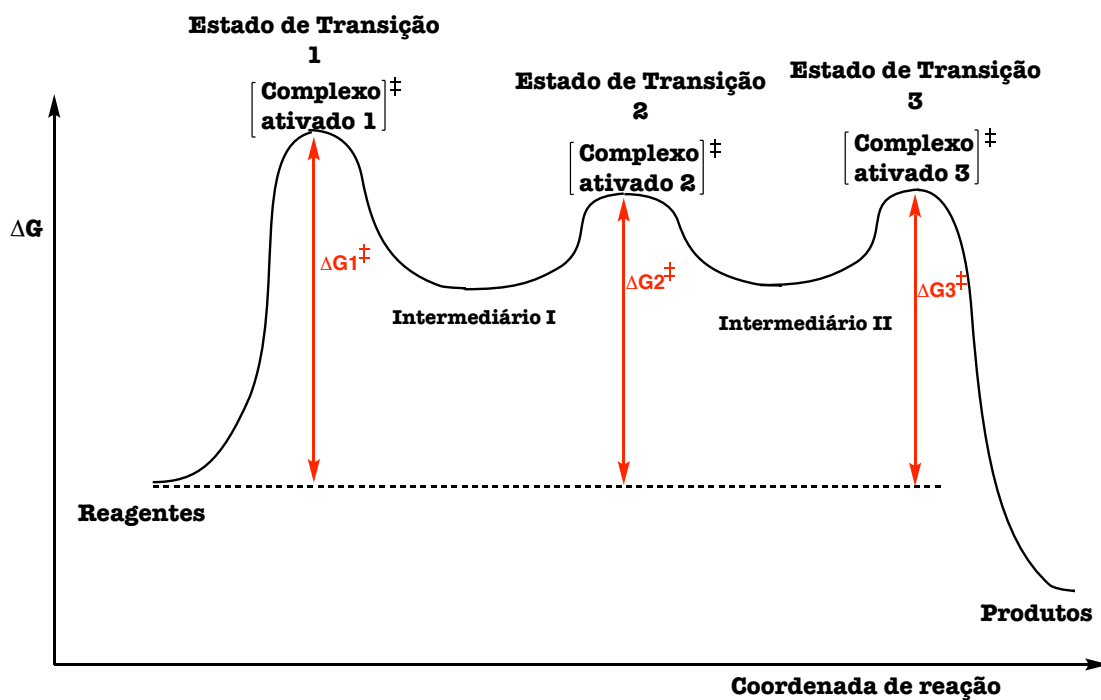
Outro ponto a ser observado sobre reações orgânicas, é que um mesmo caminho reacional, ou seja, o caminho que leva ao mesmo produto, pode ter mais de um estado de transição. Isso ocorre em reações que possuem mais de uma etapa.

Quando existem mais de uma etapa, estão presentes ao longo da reação, intermediários químicos. Essas espécies são, geralmente, carregadas (íons) e são transitórias.

(I) Exemplo de reação que ocorre em duas etapas: Dois estados de transição



(I) Exemplo de reação que ocorre em três etapas: Três estados de transição



A etapa mais lenta, ou seja, aquela que demanda maior energia de ativação, é a etapa determinante da velocidade. Isso quer dizer que a velocidade da reação como um todo, é aproximadamente a velocidade que leva para ultrapassar aquela etapa. Ao se observar a etapa lenta, pode-se atribuir a correta ordem da reação.

## 7. Lei de velocidade e molecularidade

A velocidade de reações homogêneas é a **velocidade de desaparecimento de reagentes ou aparecimento de produtos**. A velocidade, quase sempre, muda com o tempo reacional, pois é proporcional a concentração das espécies reagentes e essa decresce com o tempo. Algumas vezes a mudança da concentração de um específico reagente não afeta a velocidade global da reação.

Um estudo para verificar quais reagentes afetam a velocidade de uma reação é sempre uma boa maneira de obter informações sobre o mecanismo daquela reação. Por exemplo, caso **somente a concentração de um dos reagentes (A1)** afete a velocidade a **lei de velocidade** é dita de **primeira ordem**.

$$V = k[A1]$$

k = constante de velocidade em segundos.

A equação de uma reação de segunda ordem é proporcional a concentração de dois reagentes ou ao quadrado da concentração de um deles.

$$V = k[A1][A2] \text{ ou } V = k[A1]^2$$

Velocidade proporcional a concentração de dois reagentes ou ao quadrado da concentração de um deles.

As reações também podem ter lei de velocidade de terceira ordem e, assim por diante.

A equação de velocidade de uma reação é um fato determinado experimentalmente. A partir desse fato, pode ser observada a **molecularidade de uma determinada reação**. A **molecularidade de uma reação é o número de espécies químicas envolvidas em uma determinada etapa da reação**. Não é o número de equivalentes de uma mesma espécie, mas sim o número dos diferentes tipos de espécies que participam.

Se soubermos quantas e quais espécies participam do complexo ativado, teremos uma boa dica sobre o tipo de mecanismo operante durante a reação.

Para reações que ocorrem em uma etapa, a molecularidade e a ordem de reação coincidem. Para reações que ocorrem em mais de uma etapa, a molecularidade e a ordem de reação são a mesma para determinada etapa determinante da velocidade. Se uma das etapas é mais lenta que as demais (isso ocorre geralmente) a velocidade da reação global é essencialmente a mesma da etapa lenta, que é, portanto, a etapa determinante da velocidade. Se a etapa lenta é a primeira, a lei de velocidade simplesmente inclui os reagentes participantes dessa etapa. Quando a primeira etapa não é a determinante da velocidade, é mais complicado e a ordem de reação, determinada experimentalmente, pode não coincidir com a molecularidade.

**Observação:** O objetivo desse material não é revisar conceitos de Físico-Química, apenas relacionar esses conceitos às reações orgânicas de maneira introdutória. Sendo assim, em caso de dúvidas sobre as grandezas apresentadas, material relacionado deve ser consultado. Mais detalhes sobre diagramas de energia, complexos ativados e estados de transição, velocidade de reação e molecularidade, serão abordados em materiais de reações orgânicas específicas.

## 8. Considerações Finais

O presente material tem o objetivo de esclarecer, de maneira geral e introdutória, como as reações orgânicas ocorrem. Os mecanismos específicos serão detalhados em outros materiais.

Todos os exemplos usados nesse material envolvem quebra heterolítica de ligações e, na maioria dos casos, mecanismos iônicos, ou seja, onde íons são formados em algum momento durante a reação. Caso ainda persistirem dúvidas sobre os conceitos de quebra de homolítica e heterolítica de ligações, esses conceitos devem ser revisados.

## 9. Bibliografia

Material baseado ou retirado de:

