

Fatores eletrônicos em reações orgânicas

Tiago da Silva



1 Introdução

A diferenciação eletrônica de moléculas orgânicas é a base de sua complexidade. Com efeito, não é possível substituir moléculas no funcionamento de sistemas biológicos; por exemplo, compostos estruturalmente semelhantes, como o propano e o propanol (Figura 1), comportam-se, em uma variedade de condições, de formas distinguíveis¹.

Mais precisamente, a introdução de estruturas eletrônicas heterogêneas (como ligações duplas ou halógenos) em moléculas orgânicas altera a distribuição dos elétrons nos orbitais moleculares e, logo, seu comportamento em reações químicas.

Assim, descreveremos um par de efeitos eletrônicos: em um deles, o *efeito indutivo* (Seção 3), caracterizado pela polarização permanente dos átomos, veremos compostos com alguma ligação σ (sigma) entre átomos distintos, levando a uma distribuição não uniforme dos elétrons; em outro, o *efeito mesomérico* (Seção 4), caracterizado pela deslocalização dos elétrons em orbitais moleculares, veremos compostos insaturados com sistemas conjugados.

Apontaremos, ao longo do texto, para aplicações destes efeitos.

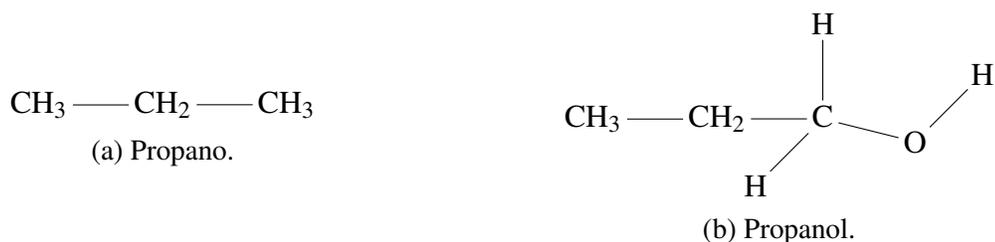


Figura 1: Aspectos eletrônicos modificam substancialmente o comportamento químico de moléculas; as propriedades do propano e do propanol, por exemplo, são substancialmente distintas – apesar de sua similaridade estrutural.

2 Parênteses – Eletrófilos e Nucleófilos

Começamos, contudo, com a contemplação das características eletrônicas dos reagentes em uma reação química; isso porque processos químicos consistem, em essência, em transferências iterativas de elétrons entre moléculas². Nestas transferências, alguns compostos são mais sensíveis à doação; outros, à recepção. Por exemplo, na Figura 2, verificamos a reação entre um cátion de fósforo, Cl_4P^+ , e um ânion, o hidróxido HO^- , na formação do cloreto de fosforila. Por um lado, elétrons são eletrostaticamente atraídos para o cátion, o *receptor*; por outro, há uma repulsão eletrostática pelo ânion, o *doador*. Essas características são, desta maneira, suficientemente importante para serem nomeadas; elas são o conteúdo da definição seguinte.

¹As principais referências, neste texto, são [1] e [2].

²As figuras desta seção foram extraídas de [1]; ele contém uma exposição bastante elegante (e moderna) da química orgânica.

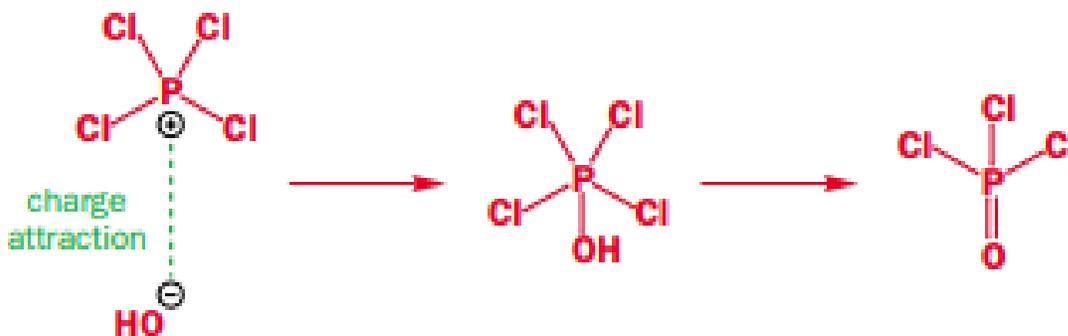


Figura 2: Reação entre um cátion, que atua como um eletrófilo, e um ânion, que caracteriza um nucleófilo.

Definição 1 (Nucleófilos e eletrófilos). Escrevemos que um composto X é um *nucleófilo* (“amante de núcleo”) se, em um processo químico, ele doa elétrons; em contraste, um composto Y é um *eletrófilo* (“amante de elétrons”) se, em uma reação, ele atua como receptor de elétrons.

Portanto, na Figura 2, Cl_4P^+ é um *eletrófilo*, enquanto HO^- é um *nucleófilo*. Mnemonicamente, nucleófilos apreciam cargas positivas e, logo, eles doam elétrons; eletrófilos, no entanto, têm afeto por cargas negativas e, particularmente, por capturarem elétrons. Nestas circunstâncias, a Definição 1 é um dos cavalos de batalha da química orgânica: alguns processos que, a priori, parecem implacavelmente complexos podem ser descritos, na verdade, como uma sequência de interações entre nucleófilos e eletrófilos³.

Aliás, perceba que eletrófilos e nucleófilos não precisam ser cátions ou ânions; compostos neutros, com efeito, podem atuar, em uma reação, como doadores ou receptores de elétrons. Explicitamente, uma molécula com um par solitário de elétrons na camada de valência (isto é, que, na estrutura de Lewis, não enformam uma ligação química) pode atuar como nucleófilo; eles elétrons poderiam, por exemplo, ser capturados por um composto (eletrófilo) com orbitais atômicos acessíveis. Nesse sentido, constatamos, na Figura ??, a reação entre um composto de boro (BF_3), com orbitais *p* receptivos, e uma amina (NMe_3), em que o átomo de nitrogênio goza de um par elétrons passíveis de doação; neste caso, BF_3 é o eletrófilo, e NMe_3 , o nucleófilo desta etapa.

3 Efeito indutivo

Examinaremos primeiro o efeito indutivo; contudo, começamos com uma revisão da polaridade de moléculas orgânicas. Nestas condições, perceba que, reações químicas consistem no rearranjo estrutural dos compostos participantes. Reações espontâneas, em particular, contemplam

³Mais precisamente, o mecanismo subjacente a uma reação química pode ser descrito como uma concatenação de etapas de adições e de substituições nucleofílicas e eletrofílicas. A propósito, mecanismos são modelos do mundo real; você pode desenhar múltiplos mecanismos plausíveis para uma reação, – que podem, ou não, envolver estas etapas elementares. Em ciência, em geral, modelos precisam ser *consistentes* com as verificações experimentais.

a quebra de ligações químicas instáveis (com alta energia) e a culminante formação de ligações químicas estáveis. A descrição dos mecanismos implícitos de uma reação química (e, logo, de uma reação orgânica) é, portanto, fortemente correlacionada a alguma medida de estabilidade das ligações envolvidas.

Nestas circunstâncias, a *polaridade* (parcial) de uma ligação mensura a propensão de os elétrons que a formam estarem, com maior probabilidade, mais próximos de um átomo que de outro; é, alternativamente, uma medida da homogeneidade da densidade eletrônica na ligação.

Na Figura 3, por exemplo, introduzimos um tripleto de ligações com polaridades distintas: a ligação C—C, não polar; a ligação C—H, fracamente polar; e a ligação C—O, bastante polarizada. Perceba que, podemos utilizar a discrepância na eletronegatividade dos átomos envolvidos na ligação como um estimador de sua polaridade; porém, não podemos declarar que uma maior diferença de eletronegatividade implica uma maior polaridade – estas são medidas diferentes, já que outros fatores, como a distância entre os núcleos, podem interferir.

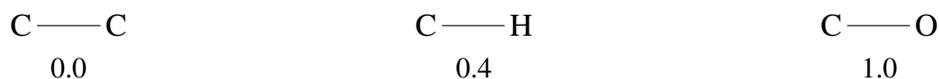


Figura 3: A polaridade das ligações é incrementada da esquerda para a direita, correlativamente à diferença entre as eletronegatividades (conteúdo dos números) dos átomos participantes.

Por outro lado, a polaridade de uma ligação é uma medida apropriada de sua estabilidade; se os elétrons não estiverem uniformemente distribuídos entre os átomos, haverá um átomo com ausência de elétrons – e, portanto, suscetível à reação com *nucleófilos* – e outro com excesso – e, logo, suscetível à reação com *eletrófilos*. Essa suscetibilidade a determinados reagentes, assim, culmina na maior reatividade da molécula.

Importantemente, a polarização atrelada a uma ligação entre átomos distintos é chamada de *efeito indutivo*, que consolidamos na definição seguinte.

Definição 2 (Efeito indutivo). A polarização permanente de uma molécula amarrada à discrepância dos átomos que conformam uma ligação σ é chamada de *efeito indutivo*; neste caso, a densidade eletrônica será maior nas proximidades do átomo mais eletronegativo⁴.

Além disso, é, em alguns cenários, conveniente estar equipado com o poder relativo dos efeitos indutivos em grupos de átomos usuais; a Figura 4 descreve esta medida.



Figura 4: Poder relativo do efeito indutivo de grupos distintos; escrevemos, neste caso, Me para o metil, CH₃.

⁴E, em geral, mais enxuto; o raio atômico e a eletronegatividade são métricas adequadas à estimativa do poder do efeito indutivo.

Ela mostra, especificamente, que a hidroxila (OH) induz o afastamento de elétrons de um átomo de carbono com mais intensidade que o benzeno (C₆H₅); uma carboxila (COOH), no entanto, é mais atrativa – para os elétrons – que ambos os grupos. Além disso, a carboxila tem propriedades peculiares relacionadas devido a sua ligação dupla que são explicadas na seção seguinte, em que introduzimos o *efeito mesomérico*.

Aliás, a estrutura deste radical, que, por sua ligação dupla, goza de propriedades peculiares, é descrita na seção seguinte, em que introduzimos o *efeito mesomérico*.

4 Efeito mesomérico

Na Seção 3, vimos a polarização permanente de uma molécula pela introdução de átomos discrepantes em uma ligação σ , caracterizando o efeito indutivo; verificamos, também, que este efeito é particularmente enfático em grupos com insaturações. Sensivelmente, estes compostos gozavam de múltiplas formas de ressonância (como, por exemplo, a carboxila na Figura [5]); assim, a carga negativa culminante da atração dos elétrons era mais bem distribuída em sua estrutura⁵, o que, em alguma extensão, incrementa o seu poder em *induzir* uma carga positiva no átomo de carbono. Explicitamente, esta indução de polaridade em compostos pela transferência de elétrons deslocalizados entre ligações π é chamada de *efeito mesomérico*, que contemplamos na definição seguinte.

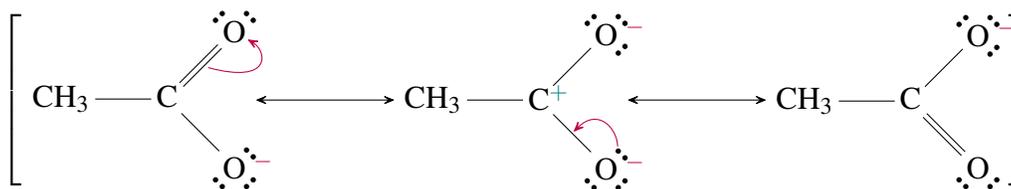


Figura 5: Efeito mesomérico no acetato; incisivamente, perceba que alguns elétrons não estão localizados em uma ligação π – eles estão espalhados em um *sistema de ligações π* . Em experimentos de cristalografia de raios X, verificamos que ambas as ligações entre carbono e oxigênio gozam de comprimentos iguais a 136 pm, em contraste ao comprimento de uma ligação simples, C – O, com 143 pm, e ao de uma ligação dupla, C = O, com 123 pm.

Definição 3 (Efeito mesomérico). A deslocalização de elétrons entre ligações π alternadas ou entre ligações π e pares de elétrons livres em átomos adjacentes é chamada de *efeito mesomérico*.

Empiricamente, o efeito mesomérico explora, por exemplo, a igualdade no comprimento das ligações⁶ de moléculas de ozônio e na carboxila, como descrevemos na Figura 5, e a estabilidade de moléculas rígidas, como o benzeno.

⁵Escrevemos que os elétrons estão *deslocalizados*; esta deslocalização atribui maior estabilidade à molécula.

⁶Procedimentos de *cristalografia de raios X* são, nestas circunstâncias, utilizados para medir o comprimento de uma ligação.

Referências

- [1] Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren. *Organic Chemistry*. Oxford University Press, London, England, 2 edition, March 2012.
- [2] Inductive effect, electromeric effect, resonance effects, and hyperconjugation. Disponível em <https://brilliant.org/wiki/inductive-effect-electromeric-effect-resonance/>; acesso em 24 de Abril de 2022.