



# Introdução às reações químicas

Cristian Silveira





Obs: para compreender plenamente esse material, é muito importante ter conhecimentos prévios sobre a Teoria do Orbital Molecular (TOM) e sobre como desenhar os diagramas de energia associados a essa teoria.

## 1 Como as moléculas reagem?

Moléculas são capazes de reagir devido ao seu movimento contínuo. Considere, por exemplo, um copo cheio de moléculas de vários tipos. Essas moléculas estão se movendo o tempo todo e, por conseguinte, colidindo entre si e com as paredes do copo. Ao colidirem, essas moléculas podem (ou não) reagir, e isso depende de alguns fatores.

Primeiramente, é preciso observar que as moléculas são revestidas com uma camada de elétrons que ocupam orbitais moleculares ligantes e talvez alguns não ligantes. Como resultado, a superfície de cada molécula é carregada negativamente e, em geral, as moléculas se repelem. Por isso, ao colidir, o par de moléculas deve ter energia suficiente para, entre outras coisas, superar essa “barreira” energética gerada pela repulsão superficial. Essa energia é chamada de energia de ativação. É sabido que, em qualquer amostra de um composto, as moléculas terão várias energias possíveis, e pelo menos algumas terão energia igual ou superior à energia de ativação, provocando a reação.

Além da energia de ativação, há outro fator importante para que a reação ocorra. Basicamente, a grande maioria das reações envolve sobreposição de orbitais moleculares dos reagentes, e é crucial que os orbitais estejam em determinadas posições entre si que possibilitem que tal sobreposição ocorra. Por isso, além da energia de ativação, também é necessário que as moléculas colidam com uma orientação correta de seus orbitais. Isso será melhor detalhado em breve.

## 2 Sobreposição orbitalar

Reações que envolvem sobreposição de orbitais preenchidos e orbitais vazios são as mais comuns, e serão essas as reações que analisaremos nesse material. Essa “fusão” de orbitais preenchidos e vazios pode fazer com que a energia dos produtos seja menor do que a dos reagentes, tornando a reação favorável. Se os reagentes forem íons e/ou dipolos (a ligação C=O de uma carbonila, por exemplo, forma um dipolo, pois há uma diferença de eletronegatividade entre o carbono e o oxigênio) haverá atração eletrostática entre os reagentes, aumentando as interações entre orbitais. É importante frisar, contudo, que atração eletrostática não é um fator obrigatório para que as reações ocorram: na reação entre um alceno e água de bromo, por exemplo, não há interação eletrostática significativa, mas a sobreposição orbitalar permite que a reação ocorra.

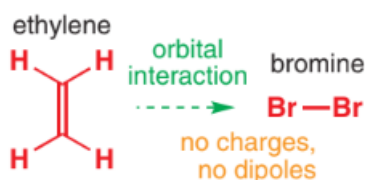


Figura 1: Reação entre bromo e alceno

Não é preciso analisar qual é mais importante: a interação eletrostática ou a interação orbitalar. Você só precisa estar ciente de que ambas podem estar envolvidas em diferentes graus.



Quando reações envolvem sobreposição orbitalar, os elétrons movem-se do orbital preenchido de uma molécula para o orbital vazio da outra, formando uma nova ligação. O nome da molécula que recebe os elétrons é **ELETRÓFILO**, palavra que indica sua afeição por elétrons. Já a molécula que doa os elétrons é chamada de **nucleófilo**. É comum representar esse fluxo de elétrons de uma molécula para a outra pelas famosas setas curvas vistas em mecanismos de reações.

Vejamos um exemplo: na reação entre amônia ( $\text{NH}_3$ ) e um borano ( $\text{BH}_3$ ), o par de elétrons do orbital não ligante preenchido do N da amônia pode interagir com o orbital p vazio do B no borano (um ácido de Lewis). Assim, os elétrons fluem do nucleófilo ( $\text{NH}_3$ ) para o eletrófilo ( $\text{BH}_3$ ) e uma nova ligação é formada.

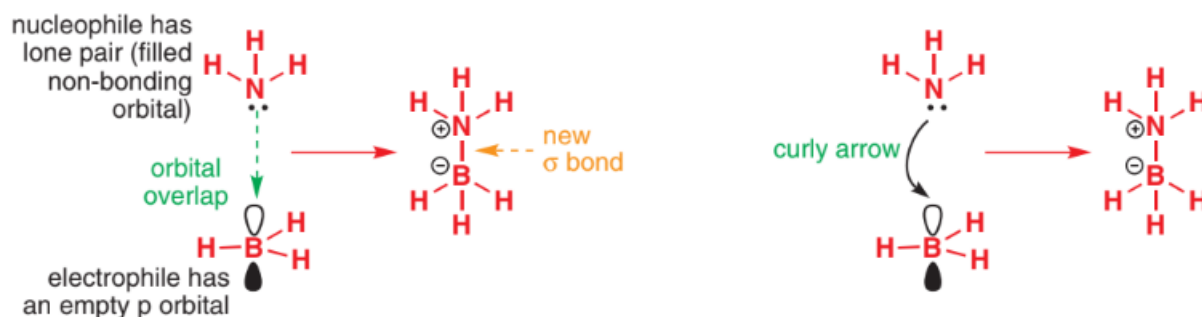


Figura 2: Reação da amônia com o borano

Como mencionado anteriormente, os orbitais que interagem devem ter orientações corretas. A figura 2 mostra uma orientação alinhada e, portanto, adequada para interação. A figura 3 a seguir, por sua vez, mostra exemplos de orientações que não geram reação.

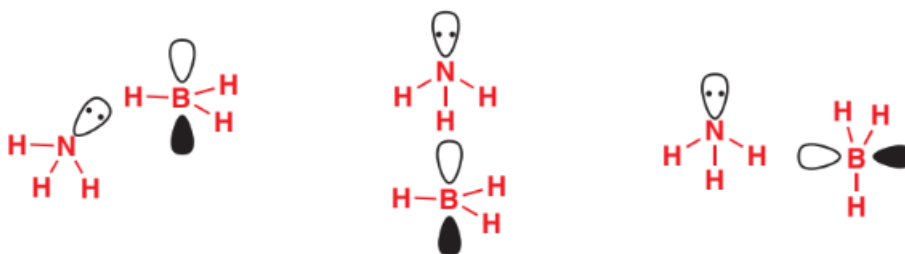


Figura 3

### 3 Nucleófilos e Eletrófilos

Para detalhar melhor a reação acima, vamos desenhar um diagrama de energia dos orbitais moleculares envolvidos.

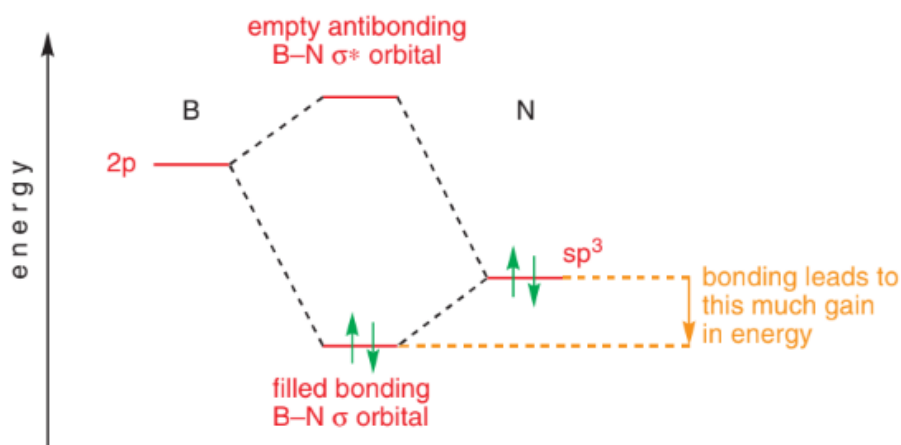


Figura 4

Se você já estudou a TOM, provavelmente sabe que átomos mais eletronegativos tem seus orbitais em níveis de energia mais baixos, conforme mostra a figura 4. Também é possível justificar essa menor energia do orbital do N pelo seu maior caráter s (é um orbital  $sp^3$ ) em relação ao orbital do B (é um orbital p). O orbital  $sp^3$  preenchido em N interage com o orbital p vazio em B para dar um novo orbital ligante  $\sigma$  e um orbital antiligante  $\sigma^*$  vazio. Os dois elétrons originados do par de elétrons livre do N preenchem o novo orbital ligante  $\sigma$ , formando a nova ligação B–N. Assim, o diagrama de nível de energia deixa claro porque a ligação é favorável: como já mencionado, os elétrons do par de elétrons livre do N foram para um orbital de menor energia.

Considere agora um caso genérico de interação entre um eletrófilo (E) e um nucleófilo (Nu) possuindo um par de elétrons livre em um orbital preenchido qualquer:

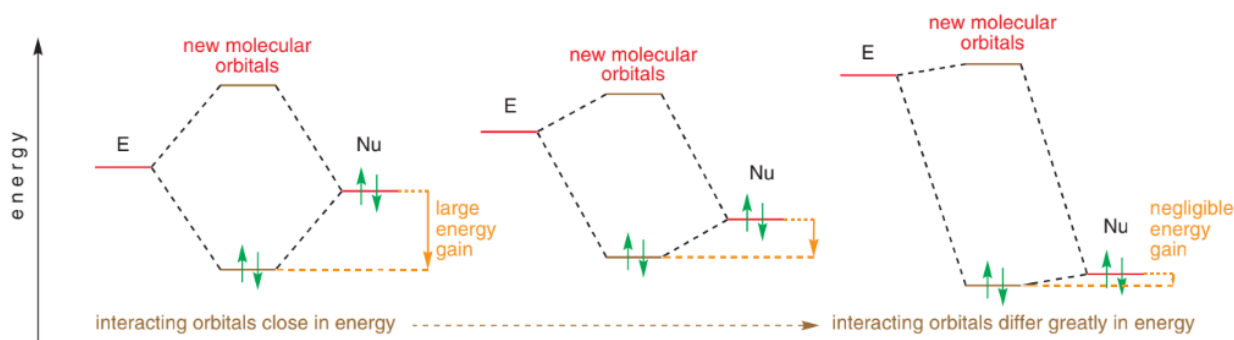


Figura 5

Observe que, à esquerda, as energias do orbital preenchido do Nu e do orbital vazio do E são quase as mesmas. Nesse caso, a formação da nova ligação libera muita energia. No meio, temos um caso intermediário entre o caso da esquerda e o caso da direita. Na figura da direita, há uma grande diferença entre as energias do orbital preenchido do Nu e do orbital vazio do E e, por isso, o ganho de energia é insignificante. Isso nos mostra que as melhores reações desse tipo são aquelas em que as energias dos orbitais que interagem são semelhantes.

Sabe-se que orbitais ocupados tendem a ter energia menor do que orbitais desocupados. Com isso e com as conclusões tiradas do parágrafo anterior, é possível concluir que a melhor interação possível, ou seja, aquela que libera mais energia ao formar a nova ligação, é aquela entre o orbital



ocupado de mais alta energia, que, em inglês, chama-se ‘highest occupied molecular orbital’, ou HOMO, e o orbital desocupado de mais baixa energia, ou, em inglês, ‘lowest unoccupied molecular orbital’, também chamado de LUMO. Essa interação será, com certeza, aquela na qual os orbitais que interagem tem as energias mais próximas entre si, garantindo a formação da ligação mais estável.

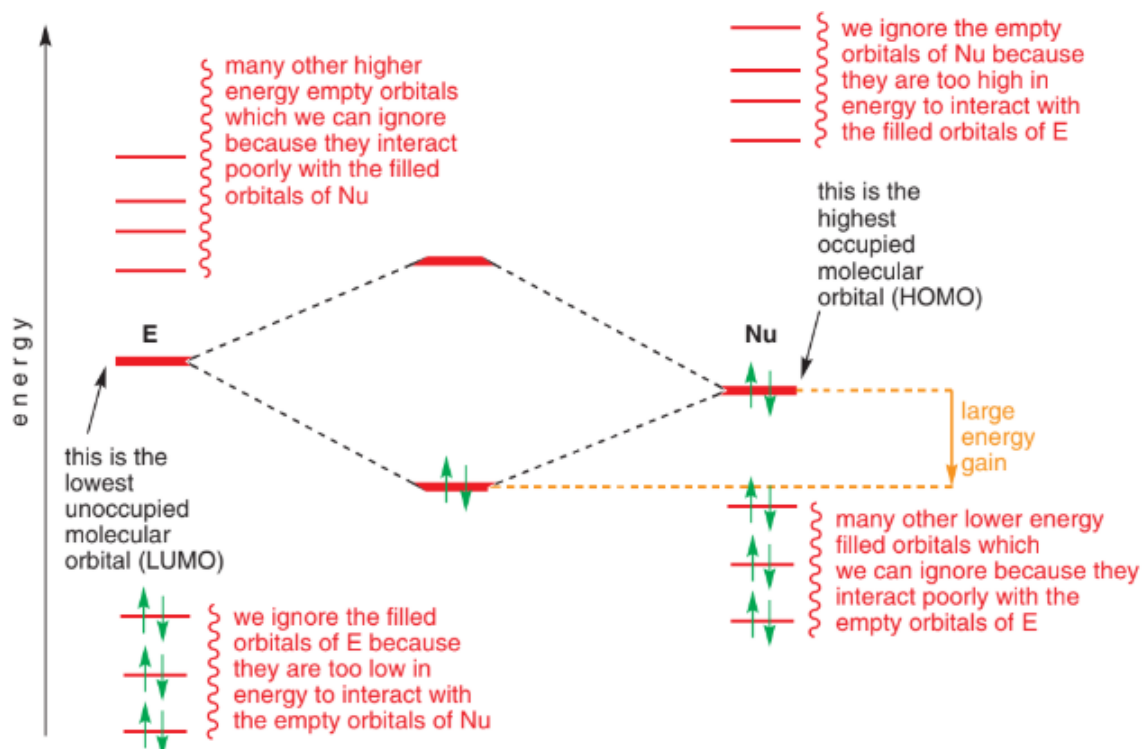


Figura 6: Explicação do porque a interação HOMO-LUMO é a melhor possível. Foi mal, só tenho a imagem em inglês.

Sendo assim, chegamos à conclusão de que os melhores nucleófilos são aqueles com os HOMO's de maior energia e os melhores eletrófilos são aqueles com os LUMO's de menor energia. Com isso, temos que saber identificar os melhores eletrófilos e nucleófilos disponíveis nos compostos orgânicos reagentes para deduzirmos como a reação ocorre.

## 4 Identificando Nucleófilos

Bons nucleófilos são aqueles com um par de elétrons preenchendo um HOMO de alta energia. Eles podem ser obtidos das seguintes formas: compostos com par de elétrons livres em orbitais não ligantes, compostos com insaturações e compostos com ligações entre átomos eletropositivos. Vamos analisar cada caso.

### 4.1 Compostos com par de elétrons livres em orbitais não ligantes

São o tipo mais comum de nucleófilo. Os orbitais com elétrons não ligantes geralmente têm energias altas porque seus elétrons não se beneficiam da estabilização que os elétrons ligantes obtêm ao serem compartilhados entre dois núcleos de átomos. Alguns bons exemplos desse tipo de nucleófilos são (figuras 7 e 8) amônia, aminas, água, álcoois, fosfinas, tiois e sulfetos (esses 3 últimos possuem a

característica especial de que seus pares livres são de energia ainda maior do que nos outros compostos, pois ocupam orbitais moleculares formados a partir de orbitais atômicos 3s e 3p).

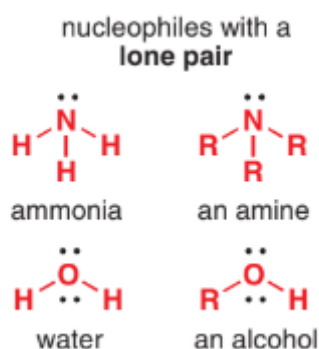


Figura 7

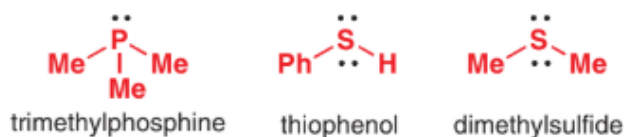


Figura 8

Compostos orgânicos aniônicos que possuem par de elétrons livres também são bons nucleófilos, especialmente porque a carga negativa auxilia na interação entre as moléculas. Exemplos: íon hidróxido, íons haletos, e íons cianetos.

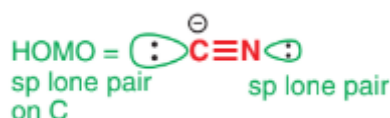


Figura 9: Cianeto

Obs: apesar de teoricamente poder usar tanto o par solitário do carbono quanto o do nitrogênio como nucleófilo, o cianeto geralmente age como nucleófilo utilizando o carbono, pois o orbital sp no carbono é de energia mais alta do que aquele no nitrogênio, uma vez que este é mais eletronegativo.

## 4.2 Insaturações

Alguns compostos com ligações do tipo  $\pi$  podem agir como nucleófilos. Sabe-se que orbitais  $\pi$  ligantes possuem mais energia do que os orbitais  $\sigma$  ligantes e, por isso, os orbitais  $\pi$  ligantes são os centros nucleófilos desses compostos. Observe, contudo, que compostos com ligações  $\pi$  também podem ser eletrófilos, particularmente quando a ligação  $\pi$  envolve um átomo eletronegativo (na carbonila, por exemplo). Por isso, os únicos nucleófilos  $\pi$  comuns são alcenos e anéis aromáticos, sendo que tais nucleófilos são fracos, reagindo somente com eletrófilos fortes, como o bromo, por exemplo.



a nucleophile with a  
C=C double bond

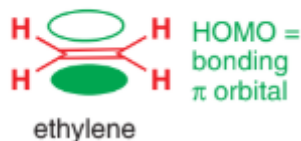


Figura 10: Orbitais nucleofílicos de um alceno

### 4.3 Compostos com uma ligação sigma entre átomos eletropositivos

Se um composto possuir ligações do tipo  $\sigma$  envolvendo C ou H ligados a átomos eletropositivos tais como B, Si ou outros metais, essas ligações  $\sigma$  podem se comportar como nucleófilos. Sabe-se que átomos eletropositivos promovem uma alta energia para seus orbitais moleculares, caracterizando tais orbitais como bons HOMO's. No caso do  $\text{BH}_4^-$ , por exemplo, a ligação  $\sigma$  B-H é o HOMO que doa elétrons. Compostos organometálicos como o metil-lítio (observe que o Li é muito eletropositivo) também agem como nucleófilos.

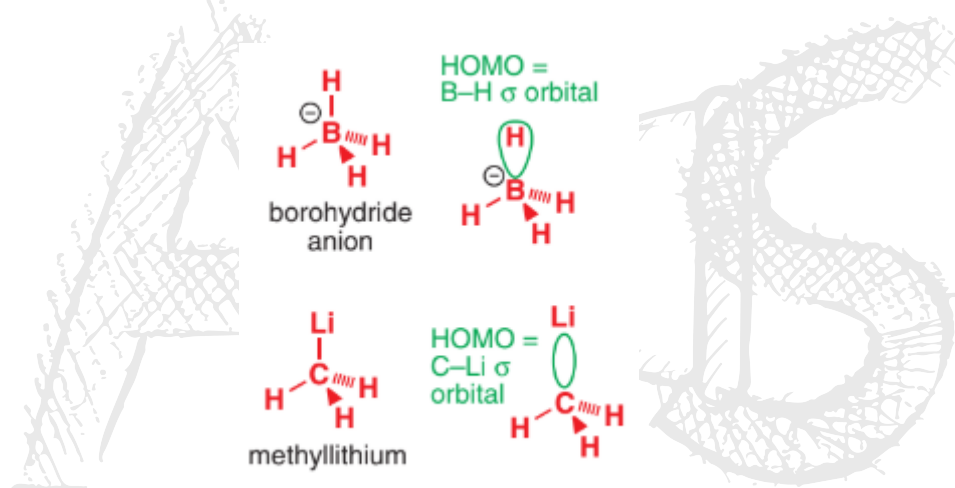


Figura 11

Agora, vamos falar sobre quem recebe os elétrons na reação: os eletrófilos.

## 5 Identificando Eletrófilos

Bons eletrófilos são aqueles com um LUMO de baixa energia. Eles podem ser obtidos das seguintes formas: compostos com orbitais atômicos vazios, compostos com orbitais antiligantes associados a ligações com átomos eletronegativos e outros casos específicos. Vamos analisar cada caso.

### 5.1 Compostos com orbitais atômicos vazios

São poucos os exemplos desses compostos. O mais simples deles é o cátion hidrogênio,  $\text{H}^+$ , um próton. Seu orbital  $1s$  é vazio e sua energia é muito baixa. Outros exemplos são boranos, trifluoreto de boro e tricloreto de alumínio.  $\text{BF}_3$  reage com éteres, por exemplo, conforme abaixo:



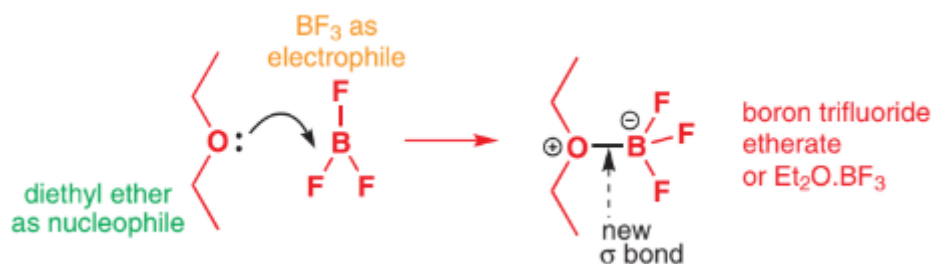


Figura 12

## 5.2 Compostos com orbitais antiligantes associados a átomos eletronegativos

Compõem a maioria dos eletrófilos orgânicos. O fato de estarem ligados a átomos eletronegativos é importante pois, como já mencionado nesse material, os orbitais que envolvem átomos eletronegativos tendem a terem menor energia, facilitando que eles se comportem como LUMO's. Esses compostos podem estar ligados aos átomos eletronegativos por ligação simples ou ligação dupla.

### 5.2.1 Ligação simples a átomo eletronegativo

Nesses casos, o orbital  $\sigma^*$  do composto tem baixa energia devido à ligação com átomo eletronegativo, e os elétrons do nucleófilo são atraídos para o átomo ligado ao elemento eletronegativo (H ou C). Exemplos de composto em que isso ocorre são o  $\text{CH}_3\text{Br}$  e o  $\text{HCl}$ , cuja reação com amônia agindo como nucleófilo está apresentada abaixo.

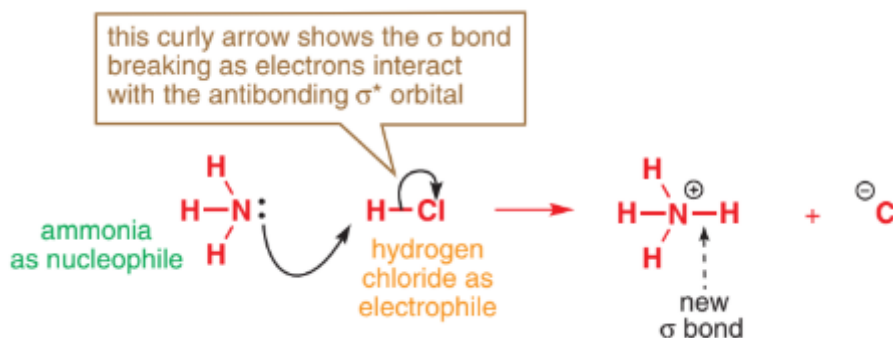


Figura 13

### 5.2.2 Ligação dupla a átomo eletronegativo

Os compostos mais comuns que possuem essa característica são os compostos carbonilados, um dos grupos funcionais mais importantes da química orgânica. O orbital  $\pi^*$  de baixa energia desses compostos tem sua eletrofilicidade ainda mais aumentada pela carga parcial positiva no C que surge do dipolo  $\text{C}=\text{O}$ , e isso também ocorre em ligações duplas envolvendo nitrogênio, por exemplo. Isso também significa que é o C que recebe os elétrons do nucleófilo, conforme abaixo.



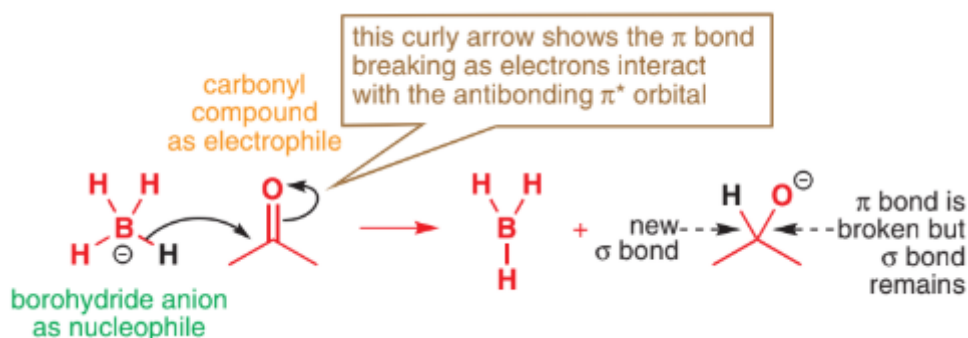


Figura 14

Obs: No grupo carbonila, o LUMO é a ligação  $\pi$ , em vez da ligação  $\sigma$ , porque o orbital  $\pi^*$  tem energia menor que o orbital  $\sigma^*$ .

### 5.3 Casos específicos

As ligações  $\sigma$  dos halogênios  $I_2$ ,  $Br_2$  e  $Cl_2$  são eletrofílicas, apesar que não haver dipolo. Porque isso acontece? Porque a ligação entre dois átomos desses halogênios será fraca, associada a um orbital  $\sigma^*$  de baixa energia. Essa energia é pequena porque esses átomos são grandes comparados aos átomos de outros elementos comuns na orgânica. Tais átomos grandes possuem orbitais grandes e difusos, dificultando uma sobreposição adequada, tornando a ligação fraca e diminuindo a energia do orbital  $\sigma^*$ , tornando-os bons eletrófilos, conforme abaixo.

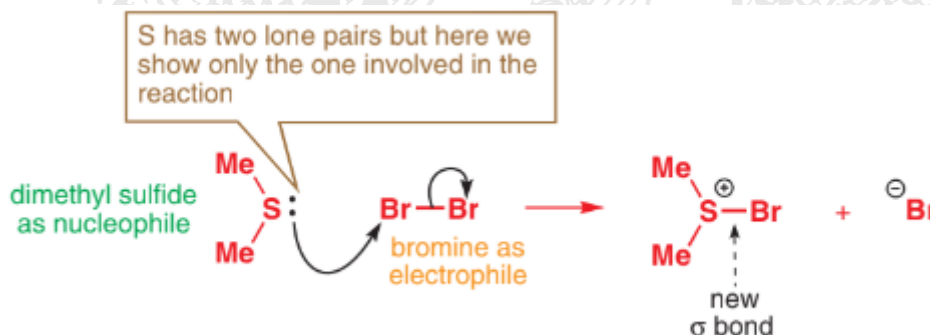


Figura 15

Obs: uma das justificativas da estabilidade das ligações C-C e, por conseguinte, das cadeias carbônicas, é o menor tamanho dos átomos C em comparação com os halogênios, por exemplo. Isso facilita a sobreposição dos orbitais e estabiliza o sistema, dificultando que a ligação C-C aja como eletrófilo, por exemplo, o que torna as cadeias carbônicas em si pouquíssimo reativas e, assim, estáveis.

## 6 Como desenhar mecanismos utilizando setas curvas

É fundamental dominar o uso das setas curvas para desenhar os mecanismos das reações adequadamente. Essas setas sempre representam o movimento de um par de elétrons de um orbital



preenchido para um orbital vazio, como no caso de um movimento de elétrons de um HOMO para um LUMO. As setas representam quais ligações estão sendo formadas e quais estão sendo quebradas.

É importante, primeiramente, diferenciar setas que representam movimentos de pares de elétrons de setas que representam movimentos de um único elétron, utilizadas nas reações radiculares.



Figura 16

O tipo de seta que lidamos mais comumente na orgânica é o da esquerda da figura 16, referente ao movimento de um par de elétrons. Por isso, vamos detalhar como usá-los.

## 7 A “cauda” da seta

A “cauda” da seta sempre parte da fonte de elétrons.

### 7.1 Nucleófilo “atacando” um eletrófilo com um par de elétrons livre

Quando estamos tratando de um nucleófilo “atacando” um eletrófilo com um par de elétrons livre, a “cauda” da seta deve partir do par de elétrons livre escolhido para tal. A figura 12 representa bem esse tipo de seta.

### 7.2 Nucleófilo “atacando” um eletrófilo com uma ligação

Vimos que ligações  $\sigma$  e ligações  $\pi$  podem agir como nucleófilos. Nesse casos, a “cauda” da seta deve partir do meio da ligação que age como nucleófilo, seja ela uma ligação simples ou não. A figura 14 representa bem esse tipo de seta.

### 7.3 Nucleófilo aniônico

Quando o nucleófilo é aniônico, devemos ter cuidado de dividir em dois casos.

#### 7.3.1 A carga negativa representa um par de elétrons livre extra

No caso do íon hidroxônio, por exemplo, a carga negativa vem do fato de que o oxigênio está com um par de elétrons livre a mais do que geralmente possui quando está neutro, ou seja, sua carga formal é -1. Nesse caso, costuma-se omitir os pares de elétrons do átomo com a carga negativa, deixando apenas um sinal de “menos” para representá-la. Nesse caso, a “cauda” da seta deve partir do sinal de “menos”, conforme figura:

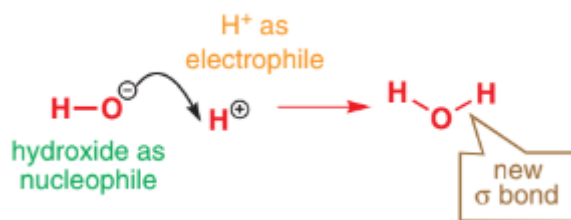


Figura 17

### 7.3.2 A carga negativa representa uma ligação extra

No caso do borohidreto, por exemplo, o boro está com uma ligação a mais do que costuma ter nos boranos, possuindo carga formal -1. Observe, contudo, que a “cauda” da seta não pode partir do sinal de “menos” representando a carga negativa, pois as setas curvas sempre partem da fonte de elétrons do fluxo, e a carga negativa não representa uma fonte de elétrons, pois não veio de um par de elétrons livre. A carga negativa não representa uma densidade eletrônica, estando ali unicamente pelo cálculo da carga formal do átomo de boro. Assim, na realidade, a “cauda” da seta deve partir do meio da ligação  $\sigma$  escolhida para agir como HOMO, pois é ela a verdadeira fonte de elétrons do fluxo. Novamente, a figura 14 representa bem esse caso.

## 8 A “cabeça” da seta

Saber onde posicionar a extremidade final da seta é bem mais simples. É só posicioná-la próximo ao átomo que está recebendo o fluxo de elétrons, na linha que liga o átomo doador dos elétrons ao receptor de elétrons.

## 9 Outras observações

- Quando o eletrófilo é um orbital do tipo antiligante, como no caso de Br-Br ou de um átomo de C ou H ligado a um átomo eletronegativo, uma ligação deve ser quebrada com o ataque do nucleófilo e, por isso, devemos desenhar uma seta extra para representar essa quebra. Nesses casos, a “cauda” da seta parte do meio da ligação quebrada e a “cabeça” da seta é posicionada próxima ao átomo que recebe os elétrons da ligação quebrada, normalmente o mais eletronegativo deles. Foi o que ocorreu na figura 15, por exemplo, com o átomo de bromo recebendo os elétrons da ligação quebrada.

- A carga em uma reação é sempre conservada. Se uma espécie carregada negativamente em 1 unidade reage com uma espécie neutra, por exemplo, a soma das cargas dos produtos deve ser -1.

- Quando o nucleófilo é uma ligação  $\pi$  (ou  $\sigma$ ), há sempre a dúvida sobre qual extremidade da ligação deve reagir. Esse problema ocorre mais quando o nucleófilo é uma ligação do tipo  $\pi$ , mas, para qualquer um dos casos, uma maneira de deixar as coisas claras é desenhar uma seta curva passando “através” do átomo que realmente reage, como na figura a seguir:

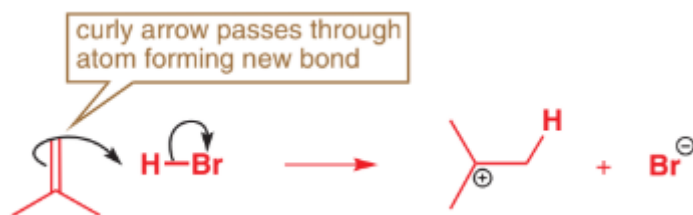


Figura 18

- Átomos como B, C, N e O nunca terão mais do que quatro ligações (8 elétrons na camada de valência). Por isso, cuidado para não escrever mecanismos nos quais esses elementos tenham mais do que 4 ligações. Se você fizer uma nova ligação com os átomos neutros de H, C, N ou O, você deve quebrar uma das ligações existentes na mesma etapa.

Esse material foi feito baseado no livro de química orgânica: **Organic Chemistry** por Jonathan Clayden.

