

Mecanismos das Reações

Florence Cordeiro de Farias

Este documento tem nível de compartilhamento de acordo com a licença 3.0 do [Creative Commons](http://creativecommons.org).

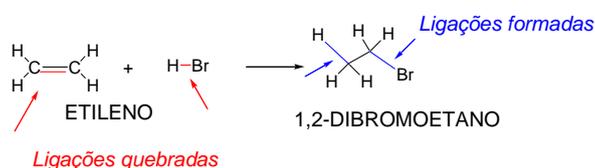


<http://creativecommons.org.br>
<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/br/legalcode>

Mecanismo das reações

Para que possamos falar de **mecanismo** de uma reação, precisamos antes entender o que é uma **reação** e por que ela ocorre.

Uma reação consiste na quebra de ligações entre os átomos de uma ou mais moléculas e a formação de outras novas ligações, criando moléculas diferentes. Por exemplo, na reação do etileno com (HBr) ocorreu a quebra da ligação (H-Br) e das ligações (π) do etileno e formação das ligações simples (C-H) e (C-Br) do 1,2 – dibromoetano (esquema 1):



Esquema 1: Reação de etileno com HBr para formar 1,2 – dibromoetano

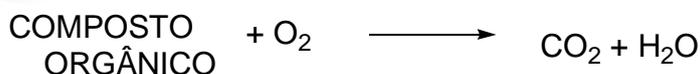
Mas, por que isso acontece? A resposta é: normalmente, as reações acontecem porque a energia das moléculas formadas (que a partir de agora serão chamadas de **produtos** da reação) é menor do que a das moléculas que tínhamos no início (os **reagentes e substratos**).

Para entender isso, precisamos falar um pouquinho sobre **energia**.

Vamos tomar, por exemplo, um lápis que esteja na sua mão. Se você largá-lo, certamente ele cairá no chão (evolui para um estado de maior energia – solto, para um de menor energia - parado). Sabemos disso por causa das nossas experiências anteriores. Uma pessoa que tivesse nascido e fosse criada no interior de uma nave espacial – em órbita em torno da Terra – acharia isso muito estranho!

O fenômeno contrário nunca ocorre: o lápis não sai sozinho do chão para ir até a sua mão. Isso ocorre apenas quando forçado (alguém que pegue o lápis, um vento muito forte ou um jato de água etc. pode forçar o lápis para cima). Podemos generalizar essas observações: **os sistemas da mais variada natureza tendem para o estado de menor energia potencial**. Dentro dessa ótica, parece natural concluir que as reações químicas ocorrem porque os produtos têm energia potencial menor do que os reagentes.

Um exemplo em que podemos perceber bem essa diferença de energia é o da reação de combustão. Compostos orgânicos na presença de oxigênio podem sofrer reações de combustão (esquema 2):



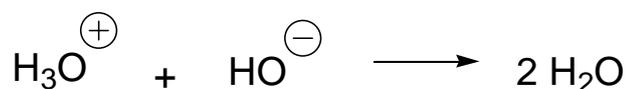
Esquema 2: Reação de combustão

Os produtos têm menor energia potencial do que os reagentes. Isso pode ser visto em qualquer motor a combustão: um carro funciona porque o combustível é queimado a CO_2 e água, liberando energia. Essa energia liberada é exatamente a diferença entre o conteúdo energético do combustível (reagente) e de CO_2 e água (produtos). Mas, essas reações são espontâneas, ou seja, para ocorrer basta que um reagente chegue perto do outro? Não. A gasolina não sofre combustão quando está na bomba do posto, a não ser que, por exemplo, joguem um cigarro aceso na gasolina.

O que acontece, então? Nessa transformação, existe um caminho a ser percorrido que envolve ganhos e perdas de energia, pois – logo de início – as ligações têm de ser quebradas (o que não é um processo espontâneo) para que depois outras sejam formadas. Esse caminho a ser percorrido é chamado de **mecanismo da reação**.

Assim, quando ocorre uma reação, as ligações das moléculas dos reagentes são quebradas e novas ligações são formadas para gerar os produtos. Mas, não é tão simples assim. Já vimos que sempre ocorre a formação de uma ligação quando há liberação de energia. Contrariamente, para ocorrer uma quebra de ligação tem-se que fornecer energia à molécula. De onde vem essa energia?

As moléculas não são entidades estáticas. Elas estão em constante movimento, logo, possuem **energia cinética**. 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 M de HCl com NaOH (esquema 3) ocorrem pelo menos 3×10^{18} choques/segundo - só entre os íons de H_3O^+ !



Esquema 3: Reação de neutralização

São exatamente esses choques entre todas as espécies que colocamos no recipiente a fim de se obter a reação (balão, cilindro do motor do automóvel...), fornecendo energia para que ocorra a quebra das ligações. Mas, esses choques que acontecem naturalmente, na maioria das vezes, não dão energia suficiente para que ocorram as reações. Então, tem-se de aumentar a energia das moléculas para que isso possa vir a ocorrer. Isso pode ser feito fornecendo-se, por exemplo, calor às moléculas, o qual aumenta suas velocidades e conseqüentemente suas energias cinéticas, fazendo com que o número de colisões entre elas aumente.

Vamos, então, analisar o que pode ocorrer quando as moléculas se chocam. Toda molécula possui elétrons distribuídos em orbitais. Os elétrons da última camada (**camada de valência**) são os que se envolvem na reação. Porém, a repulsão entre as cargas das nuvens eletrônicas das camadas de valência pode fazer com que no choque as moléculas “fujam” muito umas das outras. As reações só ocorrerão se a colisão entre elas gerar energia suficiente para vencer essa repulsão, deixando-as bem perto e conseguindo ultrapassar a barreira de energia potencial necessária para quebrar as ligações (Figura 1). Em termos de linguagem química, dizemos que para **ocorrer uma reação deve haver colisão entre as moléculas, essa colisão tem de ser orientada** (Figura 1) e deve liberar energia suficiente (**energia de ativação: E_{at}**) para vencer a repulsão eletrônica, levando à quebra e à formação de uma ligação.

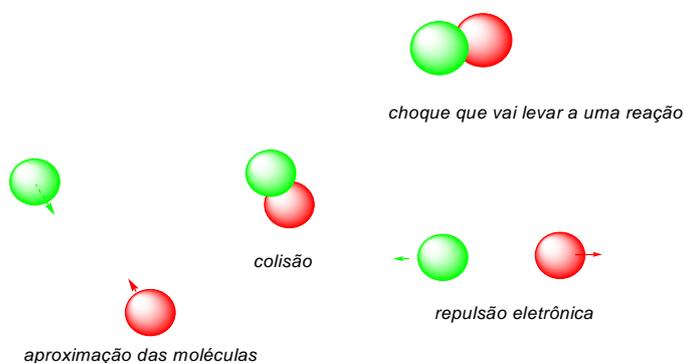


Figura 1: Representação da colisão molecular.

Resumindo, podemos dizer que 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. Essa energia é denominada energia de ativação (E_{at}). Quando se atinge a energia de ativação, as ligações são quebradas para formar novas ligações (**que podem ser formadas ao mesmo tempo ou não**) e esse momento é conhecido como **estado de transição**. Esse processo todo pode ser representado em um gráfico, conforme mostra a Figura 2. O estado de transição é representado entre colchetes e com um símbolo de jogo da velha subscripto. Esse processo todo pode ser representado em um gráfico, conforme mostra a Figura 2. O estado de transição é representado entre colchetes e com um símbolo de jogo da velha subscripto.

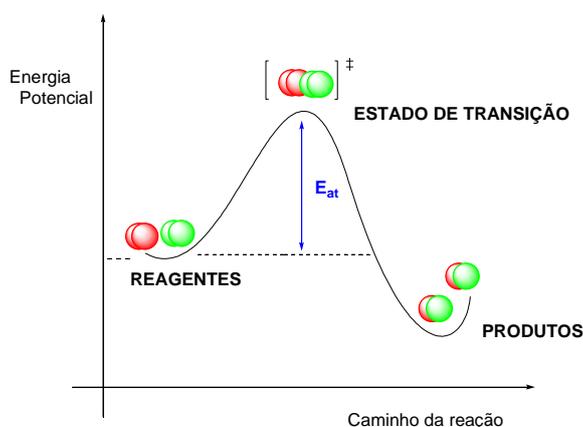


Figura 2: Variação da energia potencial no desenrolar de uma reação.

Por outro lado, sabemos que há reações que levam muito tempo para acontecer (mesmo aquecendo, na prática elas não ocorrem); existem outras que levam algum tempo (horas ou dias); e outras que acontecem rapidamente. O tempo que elas levam é o que se chama de **velocidade da reação**. Se você olhar para o gráfico acima entenderá o que é velocidade da reação: **reações muito lentas são aquelas que têm uma E_{at} muito alta**. Lógico, quanto mais alta, mais difícil será alcançá-la. As reações muito rápidas são aquelas que a E_{at} é bem pequena. Assim, se você quiser diminuir a velocidade da reação, o que você deve fazer? Diminuir a E_{at} e, para isso, usamos os **catalisadores**.

Os catalisadores são substâncias que criam um **caminho alternativo** para a ocorrência da reação e esse caminho alternativo tem uma energia de ativação menor do que o anterior. É por isso que a reação fica mais rápida. Se compararmos os gráficos de variação da energia potencial, na presença ou não de um catalisador, ficaria assim (Figura 3):

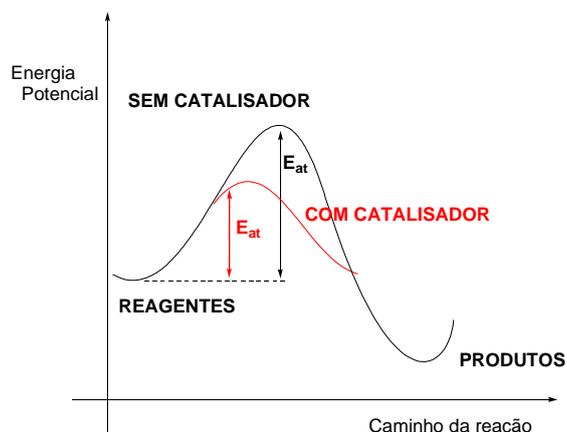
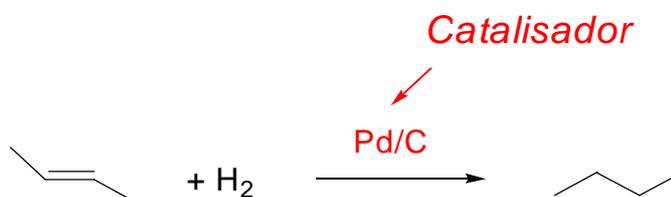


Figura 3: Variação da energia potencial no desenrolar de uma reação com (em vermelho) e sem catalisador (em preto).

Mas, preste atenção: os materiais de partida (reagentes) e os produtos são sempre os mesmos, seja a reação catalisada ou não. Para alterar a velocidade, o catalisador tem de participar da reação de alguma forma, porém ele **entra** em algum momento e **sai** em outro e pode ser recuperado no final da reação.

Um exemplo de reação com uso de catalisador é a de hidrogenação de alcenos. Se colocarmos em um frasco um alceno e borbulhar hidrogênio, o hidrogênio acaba entrando na ligação dupla, formando um alceno. Mas, somente com esses dois reagentes, a reação duraria muito tempo. O que fazemos é usar um metal (Níquel, Paládio, Platina e Ródio, por exemplo) como catalisador para que a reação ocorra mais rápido (normalmente poucas horas). Vamos ver, como exemplo, a hidrogenação do but-2-eno usando Pd/C (Paládio suportado em carvão) como catalisador (Esquema 4):



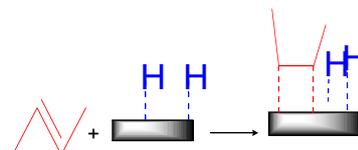
Esquema 4: Reação de hidrogenação do but-2-eno.

Veremos agora o mecanismo da reação para entender o papel do Pd/C (catalisador):

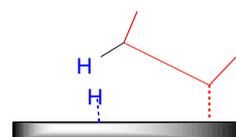
Etapa 1 do mecanismo: moléculas do gás hidrogênio reagem com o Pd/C. A ligação H-H é parcialmente quebrada (adsorvida) e os átomos de hidrogênio passam a se ligar ao metal.



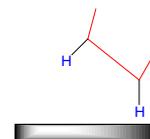
Etapa 2: a molécula do but-2-eno também se adsorve na superfície do metal.



Etapa 3: um átomo de hidrogênio adsorvido se liga a um dos carbonos que eram da C=C.



Etapa 4: outro átomo de hidrogênio se liga ao outro carbono, que era da C=C. O produto sobre desorção (desliga-se da superfície). A superfície do catalisador fica livre para outras moléculas se adsorverem e repetirem as etapas do mecanismo.



Observem que nesse mecanismo o Pd/C participa da reação enfraquecendo as ligações dos reagentes, mas no final sai intacto. Não temos Pd/C nos produtos da reação.

Em função de como eles estão no meio reacional, os catalisadores são classificados em **heterogêneos** (quando não ficam em solução com os reagentes e o solvente da reação) e **homogêneos** (quando estão em solução). Assim, na reação mostrada acima, o catalisador é heterogêneo, pois o Pd/C não fica dissolvido na solução contendo but-2-eno e sobre a qual se borbulha hidrogênio.

Outro exemplo de reação de hidrogenação de alkenos na presença de catalisador é o da fabricação da margarina.

A margarina é uma emulsão (mistura entre dois líquidos imiscíveis em que um deles encontra-se na forma de glóbulos finos no seio do outro - o agente dispersante) de óleos vegetais parcialmente hidrogenados em leite.



Os óleos são constituídos de triglicerídeos (ésteres da glicerina com ácidos graxos - ácidos carboxílicos contendo uma cadeia carbônica de 4 até 36 átomos de carbono com uma ou mais ligações duplas *cis*). A margarina é obtida por hidrogenação parcial (não são todas as ligações duplas que são hidrogenadas; a quantidade de hidrogenação dependerá da consistência que se deseja para o produto) de óleos vegetais usando-se níquel como catalisador (usa-se níquel porque ele é mais barato do que os outros metais como paládio ou platina). Além desse produto de hidrogenação, também se adiciona a essa emulsão conservantes, corantes e flavorizantes (substâncias que conferem ou aumentam o sabor e o odor). A figura 4 mostra a hidrogenação do ácido oleico, um dos ácidos graxos presentes no óleo de soja e um, dentre vários, usados para fazer margarina.

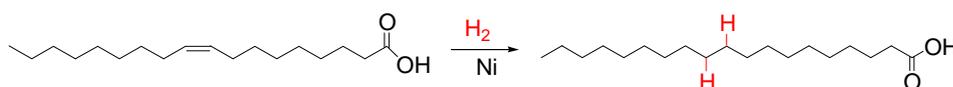
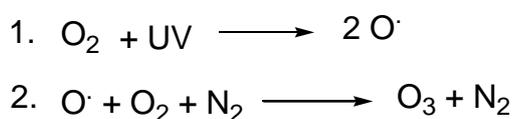


Figura 4: Hidrogenação do ácido oléico

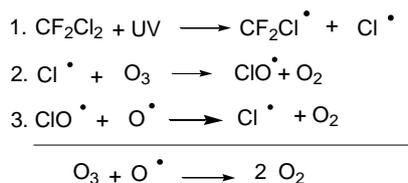
Um exemplo de reação em que ocorre catálise homogênea é a da formação do buraco de ozônio pela ação dos freons (clorofluorocarbonos, CFC) - gases refrigerantes que já foram muito utilizados em geladeiras e condicionadores de ar.

Na estratosfera, o ozônio é formado pela ação da radiação na região do ultravioleta. Essa radiação quebra o O_2 , formando dois átomos de oxigênio. Esses, por sua vez, na presença de N_2 (que é catalisador da reação) reagem com outra molécula de O_2 , gerando ozônio (O_3) - (Esquema 5). Observem que para formar esse ozônio, o oxigênio usa a radiação UV, ou seja, consome a radiação. Por isso dizemos que o ozônio é o nosso filtro de UV (ele consome o UV na sua formação, não deixando ele chegar até nós).



Esquema 5: Mecanismo de formação do ozônio na estratosfera

Os freons, por serem muito leves, chegam facilmente na estratosfera e lá também são quebrados pela ação da radiação UV, gerando átomos de cloro. Esses, por sua vez, reagem facilmente com ozônio (Esquema 6). Observem que, ao simplificarmos as etapas 2 e 3 do mecanismo reacional, fica claro que o ozônio reage com um átomo de oxigênio, formando O_2 , ou seja, ele é consumido nessa reação. É dessa maneira que acontece o famoso buraco de ozônio:



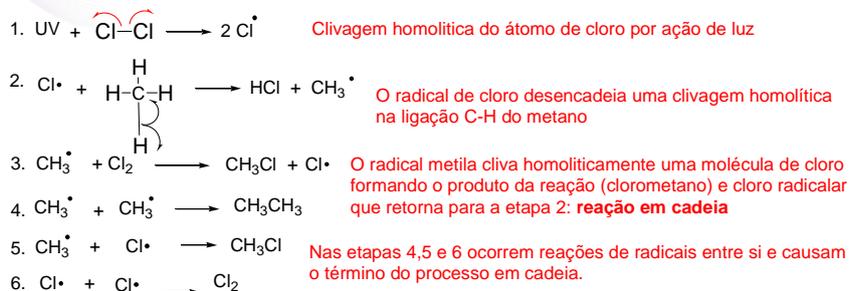
Esquema 6: Mecanismo de consumo de O_3 pela ação de um gás freon.

Olhem bem o mecanismo proposto no esquema 6. Reparem que na etapa 2 um átomo de cloro reage e na etapa 3 ele é regenerado, ou seja, atua como um catalisador. Nesse exemplo, a ação desse catalisador é muito ruim. Ele se regenera na etapa 3, volta para a etapa 2 e quebra mais ozônio. Esse ciclo se repete muito e consome cada vez mais ozônio. É um processo que só acabará quando dois átomos de cloro se encontrarem e formarem Cl_2 , ou seja, quando o catalisador for destruído. Por isso é que temos de parar de usar freon. Isso é um fator estatístico: se não deixarmos mais átomos de cloro chegarem na estratosfera, os que existem se encontrarão e formarão uma molécula de cloro. Mas, se continuarmos usando freon, mais átomos de cloro se formarão e as moléculas de ozônio os encontrarão mais facilmente e aumentarão o buraco de ozônio. Esse tipo de reação, em que um produto de uma etapa do mecanismo volta para outra etapa e a reação continua, é denominada **reação em cadeia**.

Bem, estamos discutindo muitos mecanismos e vendo que neles reações são quebradas (clivadas) e formadas. Nós sabemos que uma ligação química covalente é formada por um par de elétrons. Então, quando falamos em clivagem dessas ligações, esses pares de elétrons deixam de ficar compartilhados entre os dois átomos que formam a ligação. Isso pode acontecer de duas maneiras:

Clivagem **homolítica**: como o próprio nome já diz, ocorre quando cada elétron fica com um átomo. Essas espécies são chamadas de **radicais** e acontecem muito com ligações apolares. A representação dessa clivagem é feita por uma meia seta \curvearrowright e as reações que acontecem dessa forma são chamadas de **reações radicalares**.

Um exemplo de reação desse tipo é o da cloração do metano (o mecanismo é igual para todos os alcanos) - Esquema 7.



Esquema 7: Mecanismo da cloração do metano.

Vamos agora montar o gráfico energia potencial x caminho da reação para essa reação. Analisaremos somente as etapas 2 e 3, porque a etapa 1, na realidade, é a de obtenção de nosso reagente (cloro radicalar) e as últimas etapas são mostradas apenas para explicar como acaba a reação. Elas não influenciarão na velocidade da cloração, só na quantidade de produto (a quantidade de produto que se forma é denominada **rendimento de uma reação**).

Assim, na etapa 2, teríamos:

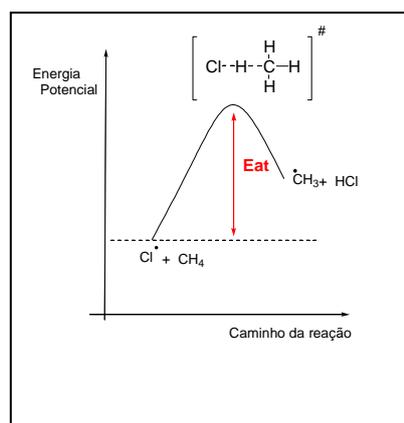


Figura 5

O cloro radicalar e o metano (**reagentes**) se encontram e reagem entre si gerando ácido clorídrico e radical metila. O estado de transição é o momento de mais alta energia, no qual está ocorrendo a clivagem homolítica da ligação C-H do metano e, ao mesmo tempo, formando-se a ligação H-Cl. Como a energia do radical metila é maior do que a dos reagentes dizemos que essa é uma **etapa endotérmica** (ou um **processo endergônico**), ou seja, temos de fornecer energia (nesse caso quem fornece é a radiação UV) para que ela ocorra.

Depois que se forma o radical metila, esse reage com o gás cloro e fornece o clorometano (produto da reação) e cloro radicalar. Como a energia do clorometano é bem menor do que a do radical metila, essa etapa é dita **exotérmica (processo exergônico)**.

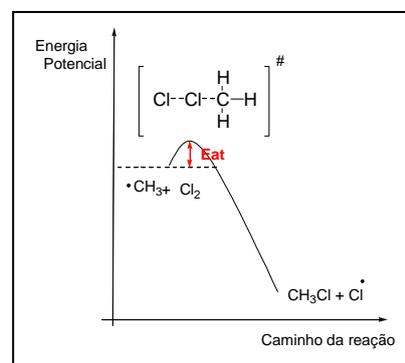


Figura 6

Para mostrar todo o mecanismo da reação, juntamos os dois gráficos (Figura 7).

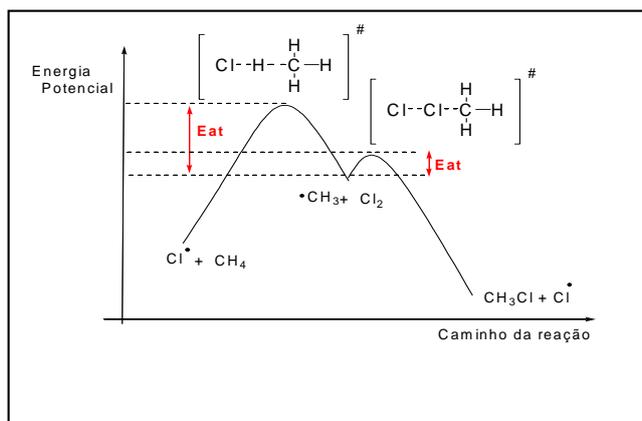


Figura 7: Variação da energia potencial na cloração do metano.

Analisando o gráfico, observamos que a reação total é exotérmica (processo exergônico). O radical metila é o “produto” de uma etapa do mecanismo. Esses produtos de etapas de mecanismos são chamados de **intermediários**.

Como a etapa de formação do radical metila é a que tem maior E_{at} , é considerada a **etapa lenta** de toda a reação. Em outras palavras, é a etapa que controla a velocidade da reação.

Quando começamos a ler esse texto, falamos das condições necessárias para que ocorra uma reação. Em seguida, dissemos que o aquecimento era muito usado para aumentar a energia cinética das moléculas - de tal forma que suas colisões resultassem em uma quantidade de energia suficiente para vencer a barreira da energia de ativação. Mas, não é só o calor que consegue vencer essa barreira. A radiação UV, por exemplo, tem tanta energia que não precisamos (caso acima) aumentar a energia cinética das

moléculas para que consigam vencer a barreira da E_{at} . A radiação em si já faz isto: quebra direto das ligações químicas.

Outro exemplo que ouvimos sem parar é o do perigo de se expor muito ao sol. O que acontece é que, principalmente após o buraco de ozônio, chega até nós uma radiação ultravioleta de alta energia. Essa radiação forma oxigênio atômico que cliva as ligações das moléculas do nosso organismo gerando radicais. Como eles estão sozinhos – com um elétron – são muito reativos. Assim, podem reagir, por exemplo, com as moléculas de DNA, gerando um DNA modificado (mutação). A reprodução desse DNA modificado formando células diferentes das nossas é denominado câncer.



- **Clivagem heterolítica:** nesse caso, quando ocorre a quebra da ligação covalente, um dos átomos fica com o par de elétrons e o outro sai sem os elétrons de ligação. Formam-se **cátions** e **ânions**, e as reações que acontecem dessa forma são classificadas como **reações iônicas**. Nesse tipo de clivagem, o movimento do par de elétrons é indicado por uma seta inteira \curvearrowright . A maioria das reações acontece dessa maneira. Veremos bastantes exemplos agora, quando estudarmos os vários tipos de reações.

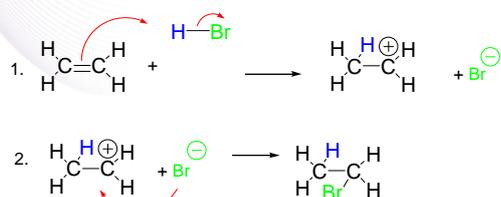
Em função do tipo de modificação que acontece no **substrato** (molécula orgânica que vai sofrer uma transformação para gerar o produto de uma reação) as reações são classificadas em:

- **Reação de adição:** ocorre adição de algum reagente (ou parte dele) ao substrato. Evidentemente, para sofrer uma reação de adição, o substrato tem de ter ligações duplas ou triplas.

O reagente pode ser uma espécie que receberá elétrons (espécie com carga positiva ou com um orbital vazio). Nesse caso, é denominado **eletrófilo** (“filo” significa amigo; eletrófilo seria algo como “amigo de elétrons”); ou uma espécie rica em elétrons (carga negativa, ou par de elétrons que não estão fazendo ligações ou elétrons em orbitais π). Nesse caso, o reagente é chamado de **nucleófilo** (“amigo do núcleo”).

Em função do reagente que atuará no substrato orgânico, as reações são classificadas em: **reações de adição eletrofílica** ou **reações de adição nucleofílica**.

A adição de HBr ao etileno, por exemplo, é uma reação de **adição eletrofílica**. Vamos ver o mecanismo (Esquema 8) para entendermos o porquê.



Ocorre uma clivagem heterolítica da ligação π do etileno e o par de elétrons ataca o H-Br que também sofre uma cisão heterolítica: o H^+ se incorpora no substrato orgânico formando um cátion (CH_3CH_2^+) e um ânion (brometo).

O par de elétrons do brometo faz uma ligação com o cátion gerando o produto.

Esquema 8: Mecanismo da adição eletrofílica do HBr ao etileno.

Reparem que na primeira etapa da reação ocorre a adição do H^+ (eletrófilo) ao substrato orgânico (etileno). Espécies com carga são mais instáveis (maior energia potencial) do que espécies neutras. Observem a etapa 1 do mecanismo: o par de elétrons da ligação π etileno formou uma ligação C-H com o hidrogênio do H-Br, gerando um **carbocátion** (cátions em que a carga positiva está no carbono) e um ânion (brometo). Assim, é uma reação iônica cuja etapa de formação do carbocátion é a lenta (ver gráfico, Figura 8). Na segunda etapa, o intermediário formado (carbocátion) sofre um ataque do brometo gerando o produto da reação.

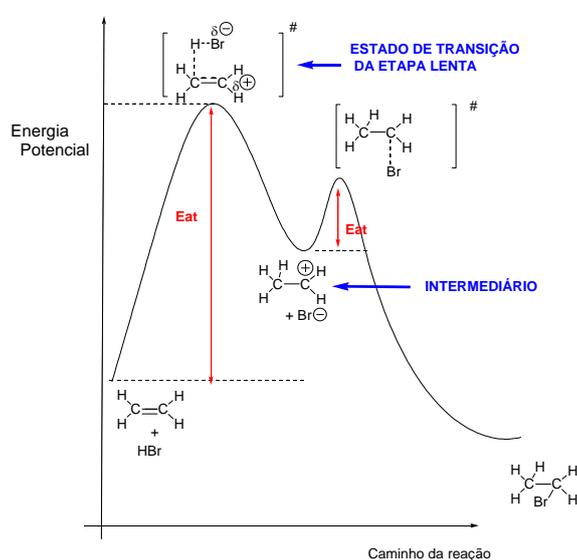
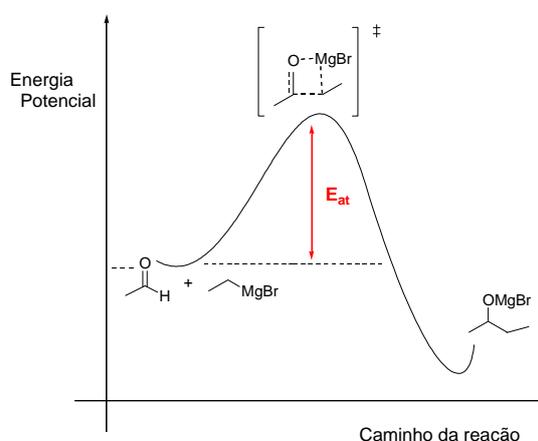
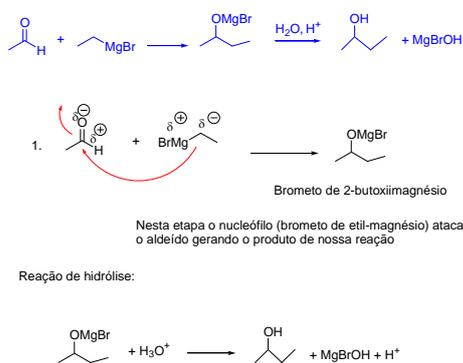


Figura 8: Variação da energia potencial na hidrobromação do etileno.

Já a reação de Grignard, entre o acetaldeído e o brometo de fenil magnésio (Esquema 9, em azul), é um exemplo de **adição nucleofílica no grupo acila** (quer dizer, na carbonila: C=O).

Quando falamos que a reação de Grignard entre um aldeído ou uma cetona forma álcoois, na realidade, nós estamos nos referindo a duas reações: **uma**, de adição nucleofílica, na qual o reagente ataca a carbonila gerando o haleto de alcoxi magnésio; e **outra**, que é o da **hidrólise** (reação em que ligações são quebradas pela água) do haleto de alcoxi magnésio para formar o álcool. Observem o Esquema 9 (mecanismo) para entender melhor.



Esquema 9: a) Mecanismo da reação de Grignard;

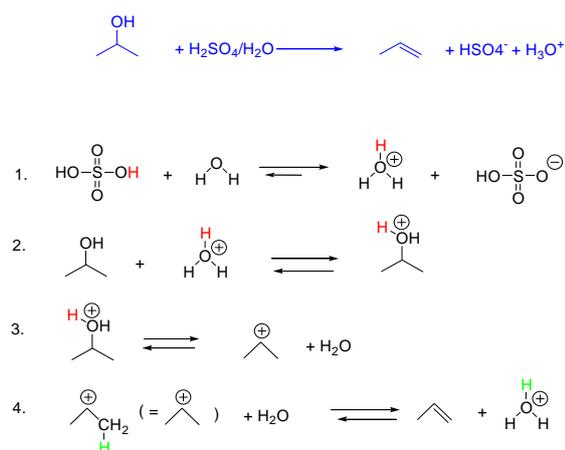
b) diagrama de energia potencial x caminho da reação.

No brometo de fenil magnésio (reagente de Grignard), o carbono está ligado a um metal, mais eletropositivo. Então os elétrons da ligação C-Mg estão mais próximos ao carbono, ou seja, a polaridade da ligação deixa o carbono com um caráter negativo ou, em outras palavras, o carbono é nucleofílico. Esse carbono **nucleofílico** ataca o carbono da carbonila (que pelo fato de estar ligado a um oxigênio, tem um **caráter eletrofílico** – os elétrons estão mais próximos ao oxigênio), formando o produto da reação de Grignard: brometo de but-2-oximagnésio.

Como na prática, na maioria das vezes, o que queremos mesmo é o álcool, acabamos adicionando uma solução aquosa de um ácido no próprio balão que estamos fazendo a reação, acontecendo imediatamente a reação de hidrólise, o que leva à obtenção do álcool. Reparem que na reação de Grignard em si não ocorre a formação de intermediário: a formação da ligação C-C é concomitante à ligação O-MgBr. Reações desse tipo são ditas **concertadas** e o diagrama de energia X caminho da reação tem apenas uma curva (Esquema 9).

Outro tipo de reação é a de **eliminação** em que, como o próprio nome diz, uma parte da molécula do substrato é removida da estrutura molecular e passa a constituir outra substância. É o contrário das reações de adição.

Esse tipo de reação ocorre, por exemplo, quando misturamos propan-2-ol com uma solução diluída de ácido sulfúrico em água, obtendo prop-1-eno (Esquema 10):



Esquema 10: Reação de eliminação de álcool.

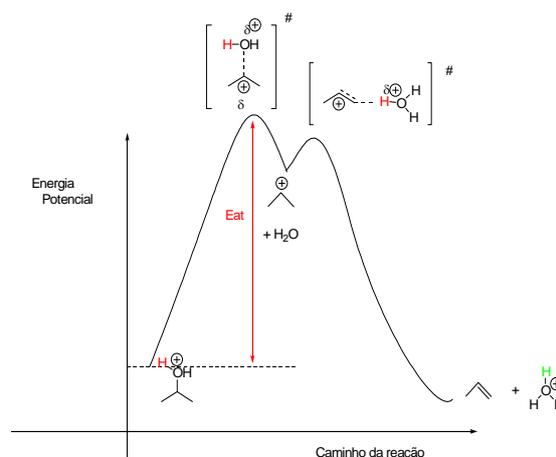


Figura 9: Variação da energia potencial na desidratação do propan-2-ol.

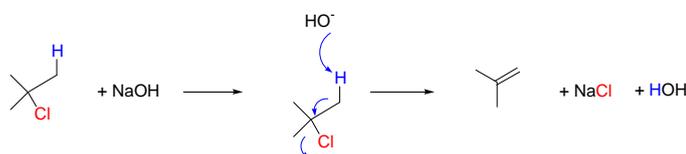
Notem que alguma coisa diferente apareceu no nosso mecanismo: o uso de duas setas em sentido contrário para indicar as etapas.

Vamos entender o porquê disso através do diagrama de energia potencial x caminho da reação. Em primeiro lugar, como vocês sabem, uma solução de ácido sulfúrico em água, na realidade, é uma solução de H_3O^+ , que, às vezes, para simplificar a escrita, escrevemos H^+ (próton). Então, a etapa 1 que escrevemos no mecanismo, na verdade, é só para lembrar disso, não aparece no gráfico. Após lembrarmos disso, vamos ao que interessa: observem que o valor da energia dos produtos é muito parecido com o dos reagentes, e o valor da energia de ativação das duas etapas também é muito semelhante. Por que, então, a reação não pode ocorrer pelos dois lados, ou seja, não pode ir e voltar?

Na realidade é isso o que acontece. A reação vai e volta. Devido a esse fato, é chamada de **reação reversível** (por isso, usa-se as duas setas) - estabelecendo um **equilíbrio dinâmico** (forma-se o alceno, que reage com o ácido, formando o álcool. Esse, então, volta a formar o alceno e fica nesse vai e volta o tempo todo). Mas, como então, nós vamos obter o alceno? O macete que usamos é ir retirando um dos produtos da reação imediatamente, assim que ele é formado. Se formos retirando o alceno – à medida

que ele é produzido – na realidade, tiramos o reagente da reação reversa e, lógico, sem reagente não temos reação. A esse macete damos o nome de **deslocamento do equilíbrio**. Agora, uma questão para se pensar: em países onde o álcool etílico não é obtido por fermentação (por exemplo, nos Estados Unidos), ele é produzido por reação em meio ácido do etileno ($H_2C=CH_2$) com água. Qual o mecanismo dessa reação? É exatamente o “caminho da volta”.

A reação do 2-cloro-2-metil-propano com NaOH também forma um alceno, ou seja, é uma reação de eliminação. Porém, diferentemente da reação de eliminação no propan-2-ol (revejam o esquema 10), agora o mecanismo (esquema 11) não propõe a formação de um intermediário: a base retira o hidrogênio ao mesmo tempo em que ocorre a quebra e saída do ânion cloreto.



Esquema 11: Reação de eliminação de um haleto de alquila na presença de base.

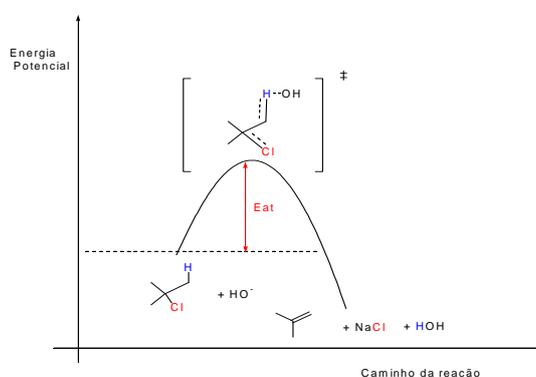


Figura 10: Variação da energia potencial na desidratação do 2-cloro-2-metil-propano.

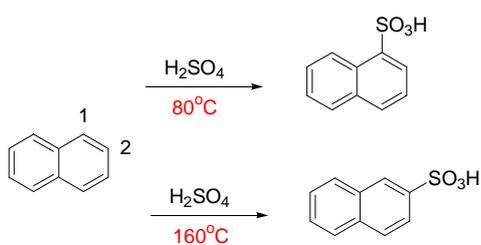
Essa diferença de comportamento pode ser melhor percebida nos diagramas de energia potencial X caminho da reação. Notem que quando se forma um intermediário, o diagrama tem duas curvas (como se fossem “duas reações”, em que o intermediário seria o “reagente” da segunda reação) - Figura 9; e nos processos concertados, só há uma curva (Figura 10). Vamos entender, agora, como isso se reflete na velocidade das duas reações:

No primeiro caso – desidratação do álcool, no qual ocorre a formação do intermediário (carbocátion) – a maior barreira de energia a ser vencida (a que corresponde à etapa lenta; Figura 9) é a que leva a quebra da ligação C-O. Observem que não faz a menor diferença, para vencer essa barreira, a quantidade de reagente (no caso, a água) que se tenha colocado junto. Nesse caso, a velocidade só depende da concentração do substrato. Portanto, dizemos que a reação é de **primeira ordem** ou **unimolecular** e a representamos com o símbolo **E1**.

Já na desidratação do haleto de alquila só há uma barreira de energia a ser vencida. Para isso ocorrer, o reagente e o substrato têm de se encontrar. Se diminuirmos a quantidade de um ou do outro (a essa quantidade designamos **concentração** no meio racional), diminuiremos a velocidade da reação. Por causa disso, diz-se que é uma reação de **segunda ordem** ou **bimolecular (E2)**.

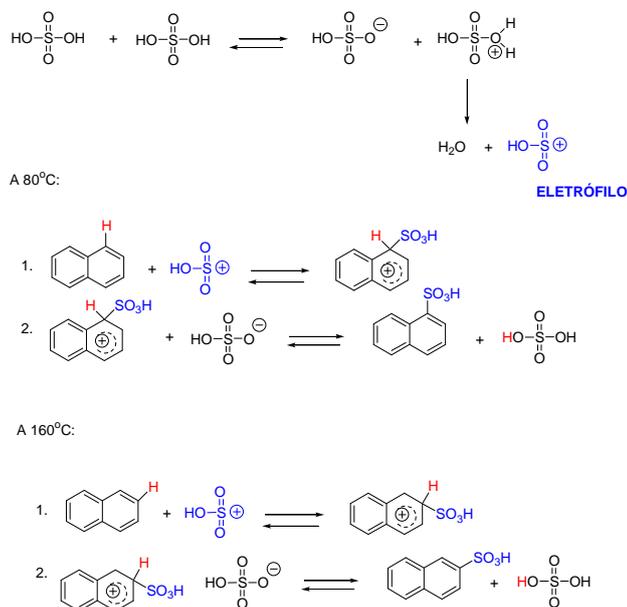
Além das reações de adição e de eliminação existem também as de **substituição**, em que um átomo ou grupos de átomos do substrato é substituído por outro átomo ou grupos de átomos do reagente. Assim como as de adição, podem ser reações de substituição **eletrofílica** ou **nucleofílica** em função da estrutura do reagente.

Reações de substituição eletrofílica aromática são as que mais acontecem nos anéis aromáticos. Vamos ver, por exemplo, a reação de sulfonação do naftaleno (Esquema 12). Observem que dependendo da temperatura que se faça, a reação dos produtos formados são diferentes.



Esquema 12: Reações de sulfonação do naftaleno.

Analisando o mecanismo (esquema 13) e o diagrama de energia potencial x caminho da reação (figura 11) fica mais fácil para entendermos.



Esquema 13: Mecanismos das reações de sulfonação do naftaleno.

A autoionização do ácido sulfúrico gera o eletrófilo da reação: SO_3H^+ , espécie eletrofílica que atacará o naftaleno, nosso substrato. Por isso, é classificada como reação de **substituição eletrofílica**.

Quando ocorre a reação entre o eletrófilo e o naftaleno, dois carbocátions diferentes podem ser formados: um pela entrada no C-1 do naftaleno – formado na reação a 80 °C e o outro – formado pela adição no C-2 do naftaleno (160 °C). O primeiro é o mais estável, possui menor energia potencial, por isso necessita de uma E_{at} menor para ser formado. Por outro lado, quando se compara a estabilidade dos produtos, o naftaleno sulfonado em C-2 é mais estável do que o naftaleno em C-1. Resumindo: **a reação que ocorre por uma E_{at} maior leva ao produto mais estável (no C-2), enquanto a que tem E_{at} menor leva ao produto mais instável.**

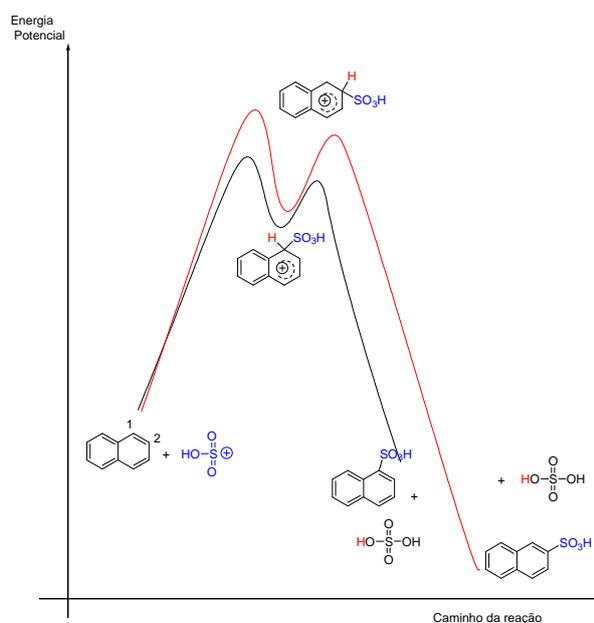


Figura 11: Variação da energia potencial na sulfonação do naftaleno.

Por conta disso, o que acontece é o seguinte: à medida que se aquece a reação até 80 °C, a energia cinética resultante é suficiente apenas para vencer a menor barreira de energia de ativação e forma o carbocátion mais estável (e o produto mais instável). Porém, se o aquecimento for até 160 °C, a energia cinética resultante é suficiente para realizar a reação de volta e se estabelece o equilíbrio (a reação vai e volta). Além disso, a energia resultante também consegue vencer a barreira de energia para a formação do carbocátion mais instável, mas que leva ao produto mais estável. Com esse equilíbrio estabelecido, forma-se o produto mais estável. Em outras palavras, se dermos energia apenas para vencer a barreira de energia de ativação menor, forma-se o produto sulfonado em C-1 e diz-se que fizemos uma reação com **controle cinético** (quem comanda o processo é a velocidade da reação e já sabemos que reações mais rápidas são as que têm menor E_{at}). Quando o aquecimento é maior, o que passa a comandar a formação dos produtos é a sua estabilidade (naftaleno sulfonado em C-2). Dizemos, então, que se fez uma reação com **controle termodinâmico**.

O último tipo de reação que estudaremos é a de **substituição nucleofílica**. Para isso, podemos tomar como exemplo duas reações de **substituição nucleofílica no grupo acila** que ocorrem nas moléculas de triglicerídeos, em que variando-se o nucleófilo, obtém-se sabões ou biosiesel.

Os triglicerídeos são ésteres de glicerol presentes em óleos vegetais e gorduras minerais:

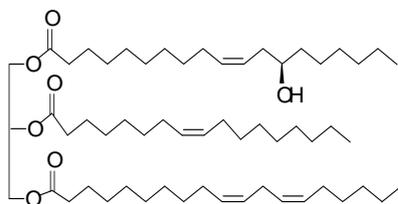
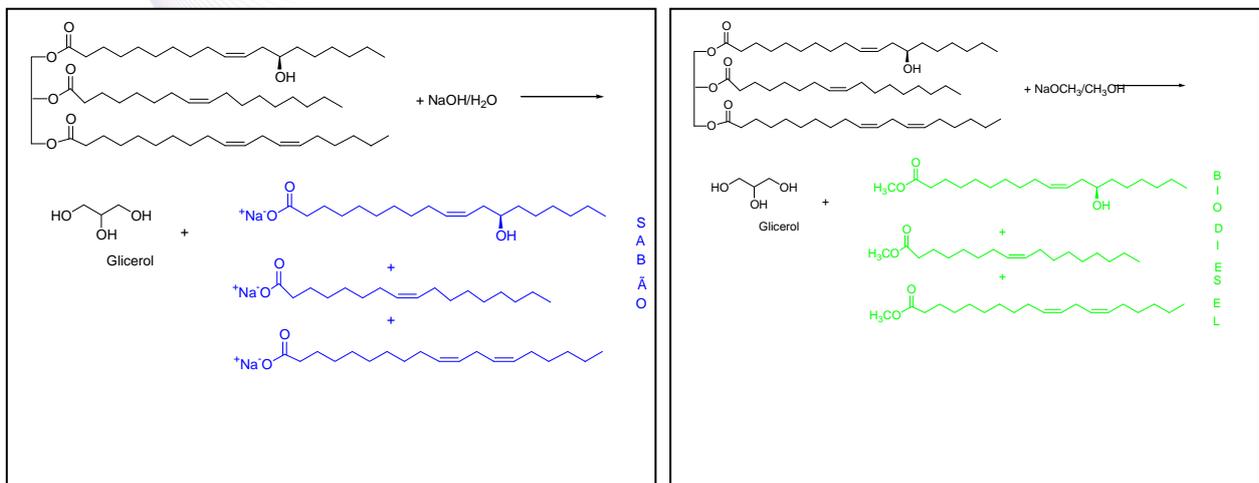


Figura 12: a) Exemplo de triglicerídeo presente no óleo de mamona (rícinio).



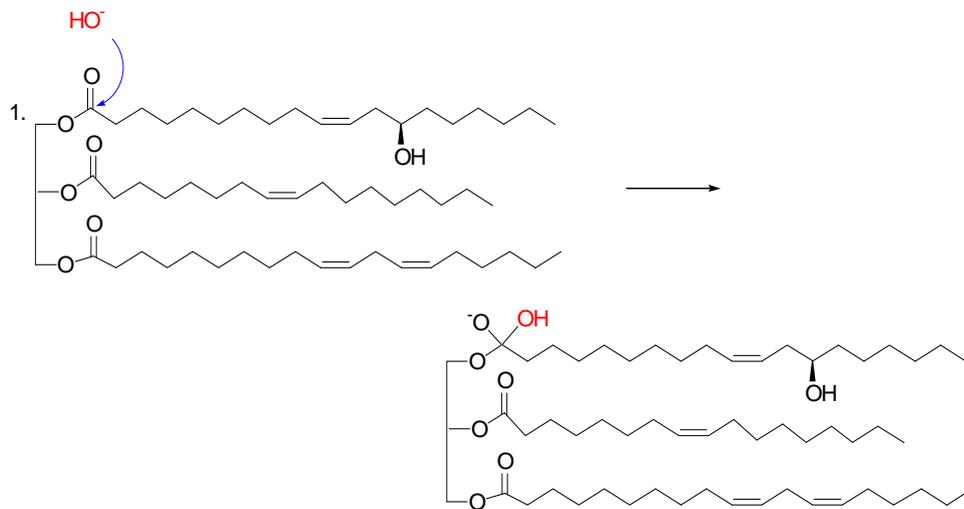
b) Mamona

Reação desse triglicerídeo, por exemplo – com água em meio básico (NaOH ou KOH) – leva à obtenção de sabões, por isso essa reação é conhecida como **saponificação**. Por outro lado, reação desse mesmo triglicerídeo com metóxido de sódio (NaOMe) – outro tipo de base – leva à formação de biodiesel (Esquema 14).

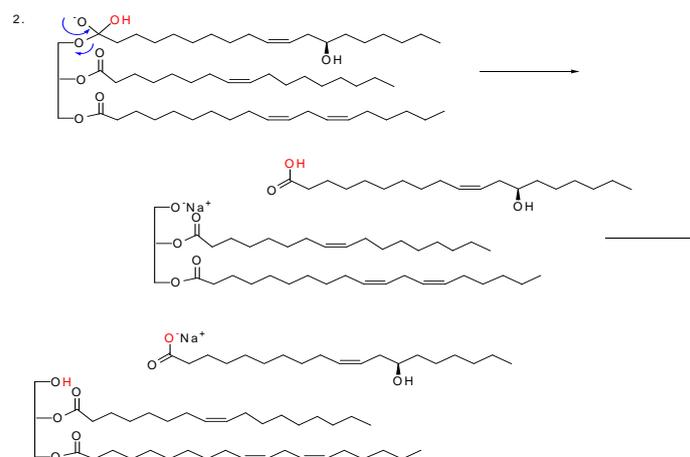


Esquema 14: Obtenção de sabão e biodiesel a partir de um triglicerídeo.

O mecanismo para as duas reações é o mesmo. A diferença é que no primeiro caso tem-se como nucleófilo o ânion hidroxila (HO⁻) e, no segundo, o ânion metoxila (CH₃O⁻). No esquema 15, mostramos o mecanismo de formação do sabão para uma cadeia carbônica, mas é “igualzinho” para as três. Agora cabe a você mostrar o mecanismo de formação do biodiesel. É só trocar o HO⁻ por CH₃O⁻ !



Ataque do nucleófilo (OH^-) ao carbono da carbonila - caráter positivo devido à polaridade da ligação - formando um intermediário aniônico.

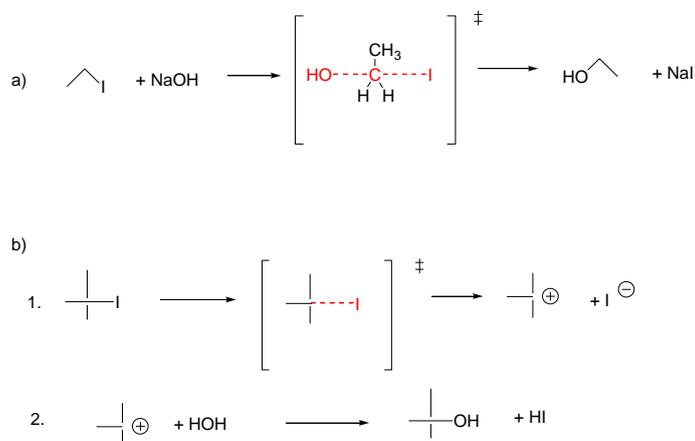


O intermediário aniônico refaz a ligação $\text{C}=\text{O}$ quebrando a ligação $\text{C}-\text{O}$ com o glicerol gerando um ácido carboxílico. Este ácido imediatamente sofre uma reação ácido-base com o monoânion do glicerol (O^-Na^+) gerando o produto. Observem que a cadeia do glicerol foi substituída pelo O^-Na^+ .

Esquema 15: Mecanismo de formação de sabão.

Outro tipo de reação de substituição nucleofílica muito comum é a que ocorre com os haletos de alquila. Nesse caso, elas são de **substituição nucleofílica alifática**. Vamos ver, por exemplo, as reações do iodeto de etila com NaOH e do iodeto de *terc*-butila com H₂O (Esquema 16).

Outro tipo de reação de substituição nucleofílica muito comum é a que ocorre com os haletos de alquila. Nesse caso, elas são de **substituição nucleofílica alifática**. Vamos ver, por exemplo, as reações do iodeto de etila com NaOH e do iodeto de *terc*-butila com H₂O (Esquema 16).



Esquema 16: Reações de substituição nucleofílica no iodeto de etila e no iodeto de *terc*-butila.

Reparem que com o iodeto de etila (Esquema 16a), o processo é concertado: no estado de transição participam o substrato e o nucleófilo (HO⁻) e, assim como vimos para as reações de eliminação, é uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem, bimolecular (**S_N2**). Já com o iodeto de *terc*-butila, a etapa lenta consiste na formação do carbocátion, em que a água (nucleófilo) não está participando dessa etapa do mecanismo. Nesse caso, é uma reação de substituição nucleofílica de primeira ordem (unimolecular): **S_N1**. E, adivinhem como ficariam os gráficos de energia potencial x caminhos da reação?

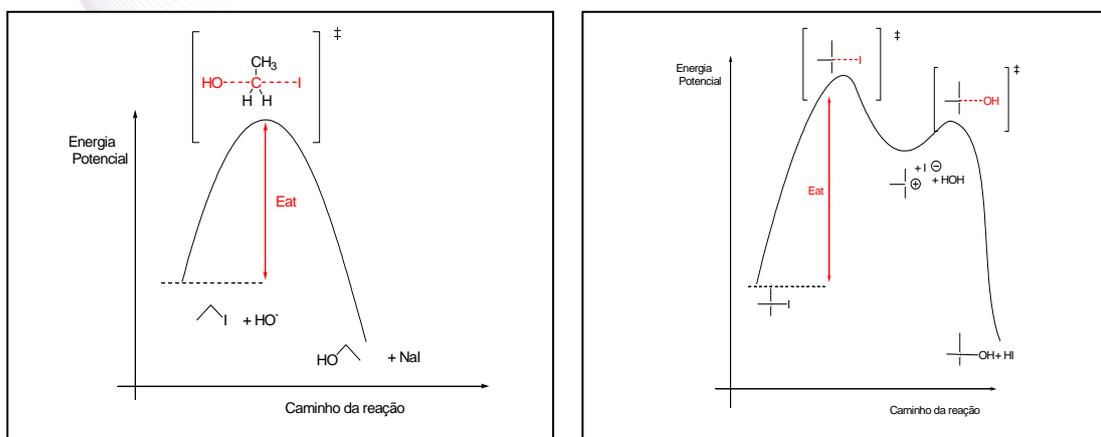


Figura 13: Diagramas de energia potencial para: a) reação de S_N2 do iodeto de metila com NaOH e b) S_N1 do iodeto de *terc*-butila com H_2O .

Bom, discutimos aqui os mecanismos mais comuns que ocorrem nas reações orgânicas. Vocês viram que as quebras de ligações podem ser homolíticas (reações radiculares) ou heterolíticas (reações iônicas). Nesse último caso, a reação ocorre sempre entre uma espécie negativa e uma espécie positiva. São as reações mais comuns, pois estão relacionadas às polaridades das ligações.

Nas diversas reações que vimos houve formação de intermediários. O diagrama de energia potencial x caminho da reação, às vezes, tem duas curvas (por exemplo, figuras 7, 8, 9, 11 e 13b, outras não: a quebra e formação das ligações acontecem ao mesmo tempo e o diagrama tem apenas uma curva (Figuras 10, 13a e Esquema 9): diz-se que é um processo concertado, igual a um concerto de música clássica em que todo mundo toca harmonicamente. Nesses casos, a influência dos reagentes/substratos na velocidade da reação também é diferente e elas são classificadas em unimoleculares, quando apenas um dos reagentes influencia na velocidade da reação, ou bimoleculares, quando os dois reagentes influenciam na velocidade das reações – é o que ocorre nos processos concertados.

Qual tipo de reação ocorrerá com os **grupos funcionais** presentes nos substratos? Por exemplo, os compostos aromáticos sofrerão comumente reações de substituição eletrofílica. Podem variar os eletrófilos e os aromáticos, mas o mecanismo será basicamente sempre o mesmo. As cetonas e aldeídos sofrem reações de adição nucleofílica, normalmente independente de qual cetona ou qual aldeído e com quantos nucleófilos (não só o reagente de Grignard).

Não se esqueçam: a Química é a ciência que estuda as transformações, isto é, reações químicas que ocorrem via movimentos de elétrons. O movimento de elétrons é o mecanismo. Dizemos que alguns mecanismos estão comprovados (isolou-se um intermediário, por exemplo), outros não. Mas, são sempre propostos. Não temos como ver um mecanismo. O importante é que o mecanismo consiga explicar a formação do produto coerentemente com as teorias e modelos que usamos para explicar toda a Química.