

Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

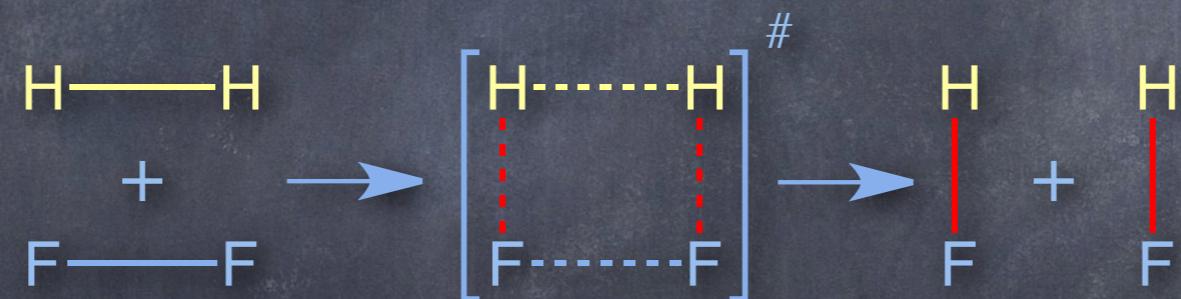
e

Lic. em Eng. Química e
Bioquímica

Aula 22

Reactividade Química

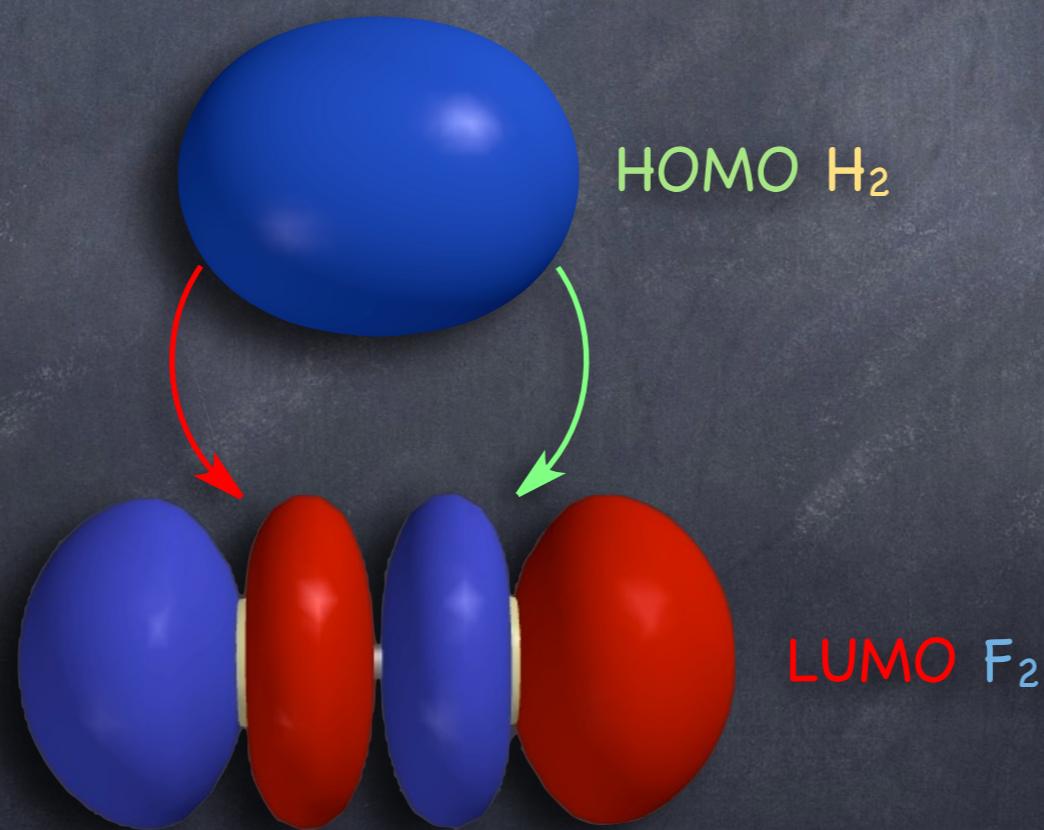
- Reactividade química e simetria orbital.
- Vejamos agora a possível reacção de H_2 com F_2 . Testemos o mesmo mecanismo que analisámos para o caso da troca isotópica entre H_2 e D_2 .



- Podemos pensar na reacção da **HOMO** da molécula de hidrogénio com a **LUMO** da molécula de flúor, ou o oposto. Comecemos pela primeira possibilidade.

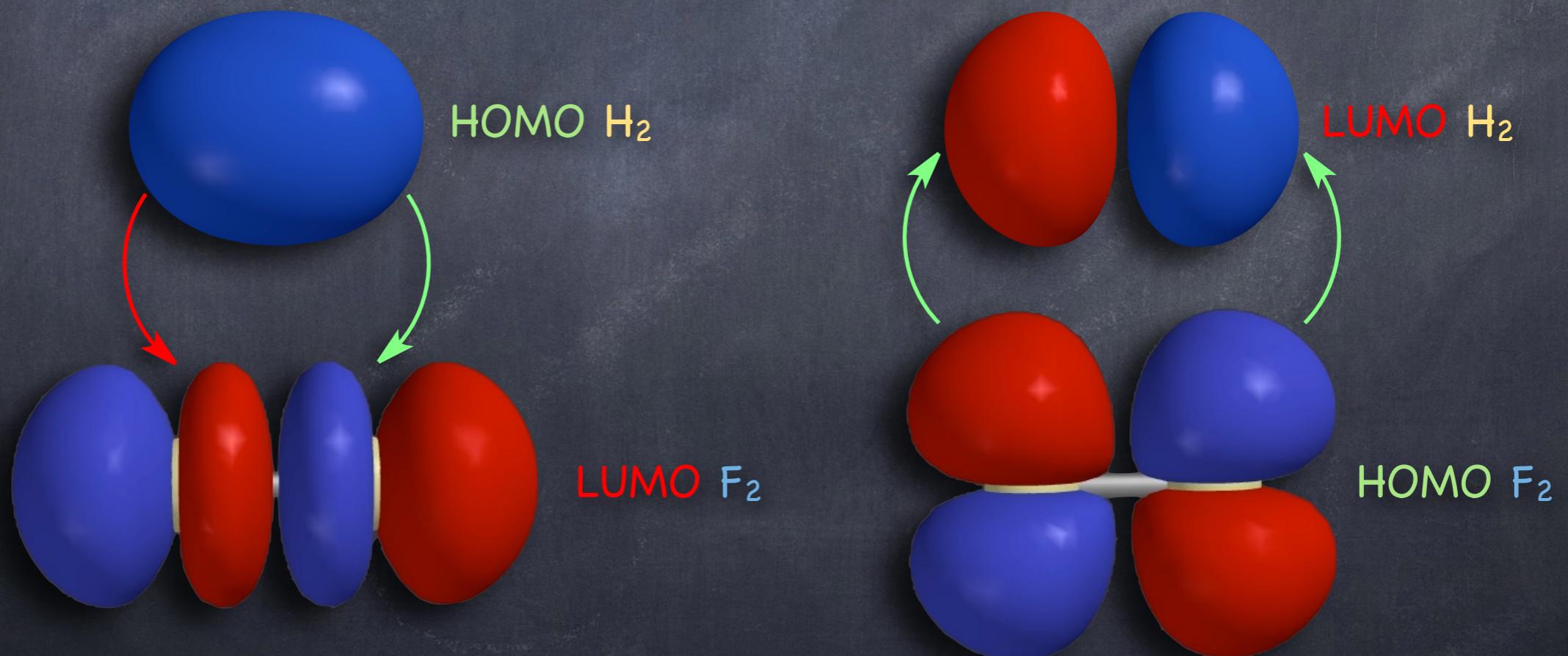
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital. $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$
- Reacção da **HOMO** da molécula de hidrogénio com a **LUMO** da molécula de flúor: Como podemos ver, a reacção será proibida por simetria.



Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital. $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$
- Analisemos agora a reacção da LUMO da molécula de hidrogénio com a HOMO da molécula de flúor: Como podemos ver, a reacção é, *aparentemente*, permitida por simetria.



Reactividade Química

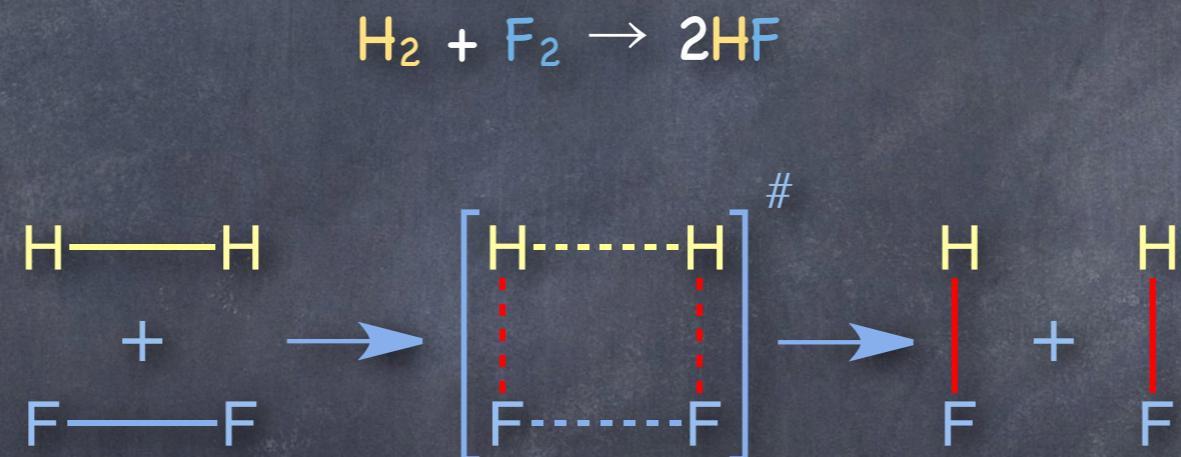
• Reactividade química e simetria orbital.



- Segundo a TOF, para duas moléculas reagirem facilmente têm de obedecer a algumas condições:
- 1^a À medida que as duas moléculas reagentes se aproximam uma da outra, deverá ocorrer um fluxo de eletrões da HOMO do doador eletrónico para a LUMO do aceitador eletrónico.
- 2^a A HOMO do doador e a LUMO do aceitador devem-se aproximar de tal forma que ocorra interacção construtiva entre as duas OMs.
- 3^a A HOMO do doador e a LUMO do aceitador devem possuir energias relativamente próximas.
- 4^a O resultado da mistura HOMO → LUMO deve corresponder à formação e quebra de ligações químicas.

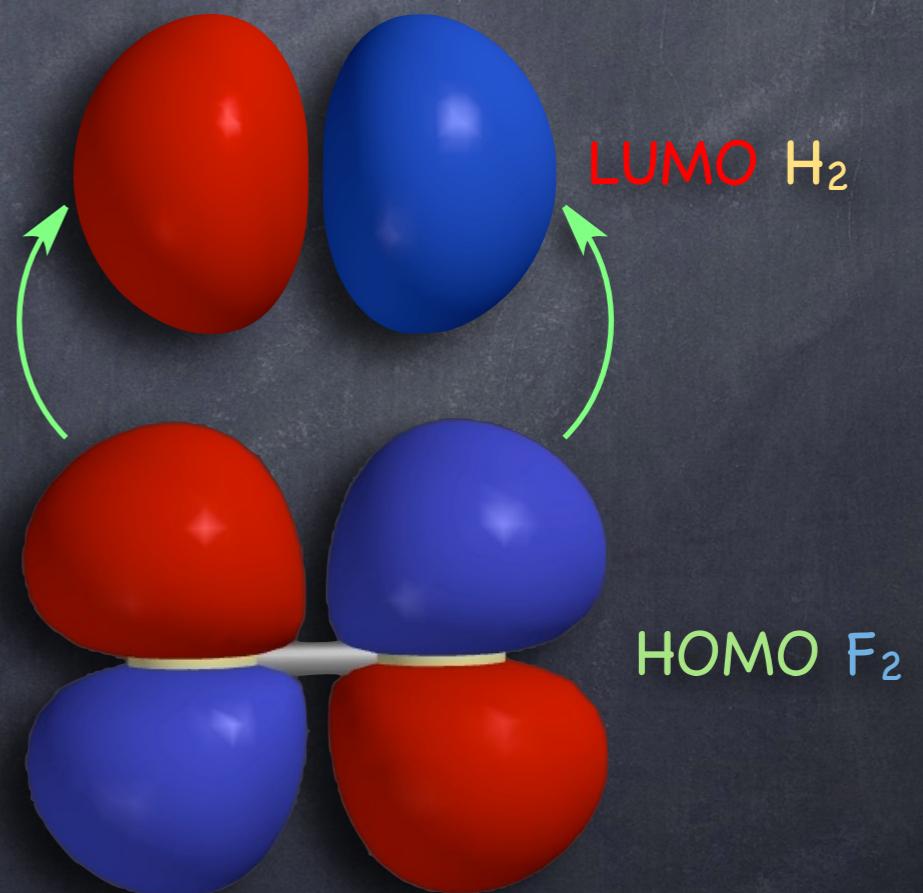
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- O diagrama abaixo descreve a **quebra** de duas ligações simples e a formação de duas novas ligações simples.



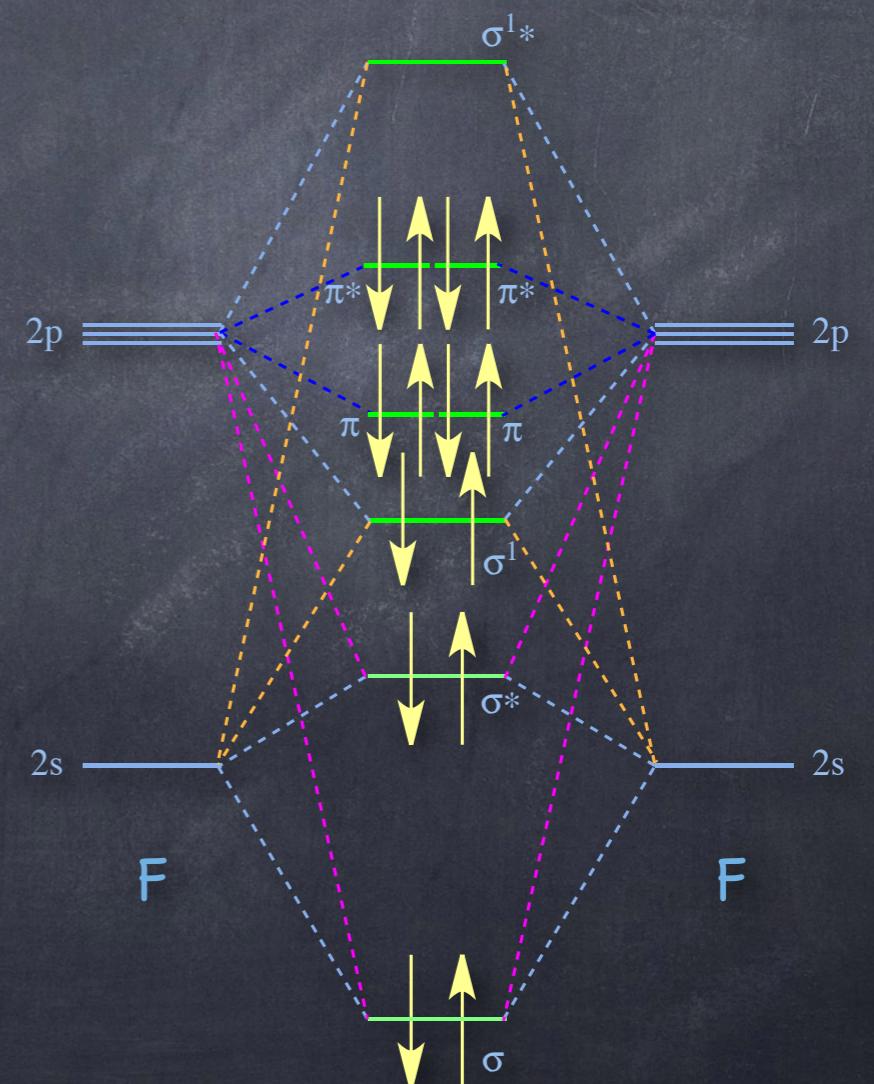
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital. $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$
- O diagrama abaixo descreve a **quebra** de duas ligações simples e a formação de duas novas ligações simples.
- Mas será que isso ocorre, de facto, durante a mistura das OMs na figura ao lado?



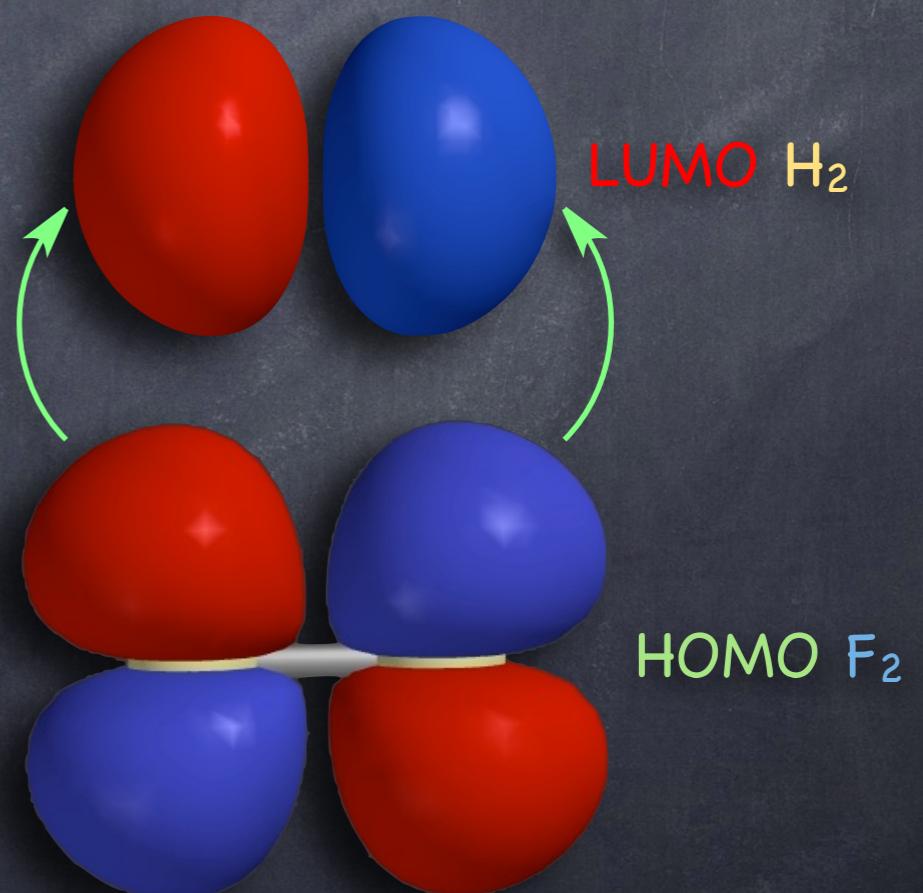
Reactividade Química

- ➊ Reactividade química e simetria orbital. $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$
- ➋ Mas será que isso ocorre, de facto, durante a mistura das OMs apresentadas no slide anterior?
- ➌ Se recordarmos o diagrama de energias para a molécula de flúor, percebemos que a HOMO é uma orbital π^* . Ou seja, retirar eletrões desta orbital para serem fornecidos à LUMO da molécula de H_2 , de facto significa formar duas ligações σ entre os átomos de hidrogénio e flúor, e enfraquecer a ligação entre os átomos de hidrogénio (eletrões na orbital σ^* da molécula de H_2).



Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital. $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$
- Mas será que isso ocorre, de facto, durante a mistura das OMs apresentadas na figura ao lado?
- Se recordarmos o diagrama de energias para a molécula de flúor, percebemos que a HOMO é uma orbital π^* . Ou seja, retirar eletrões desta orbital para serem fornecidos à LUMO da molécula de H_2 , de facto significa formar duas ligações σ entre os átomos de hidrogénio e flúor, e enfraquecer a ligação entre os átomos de hidrogénio (eletrões na orbital σ^* da molécula de H_2).



Reactividade Química

• Reactividade química e simetria orbital.

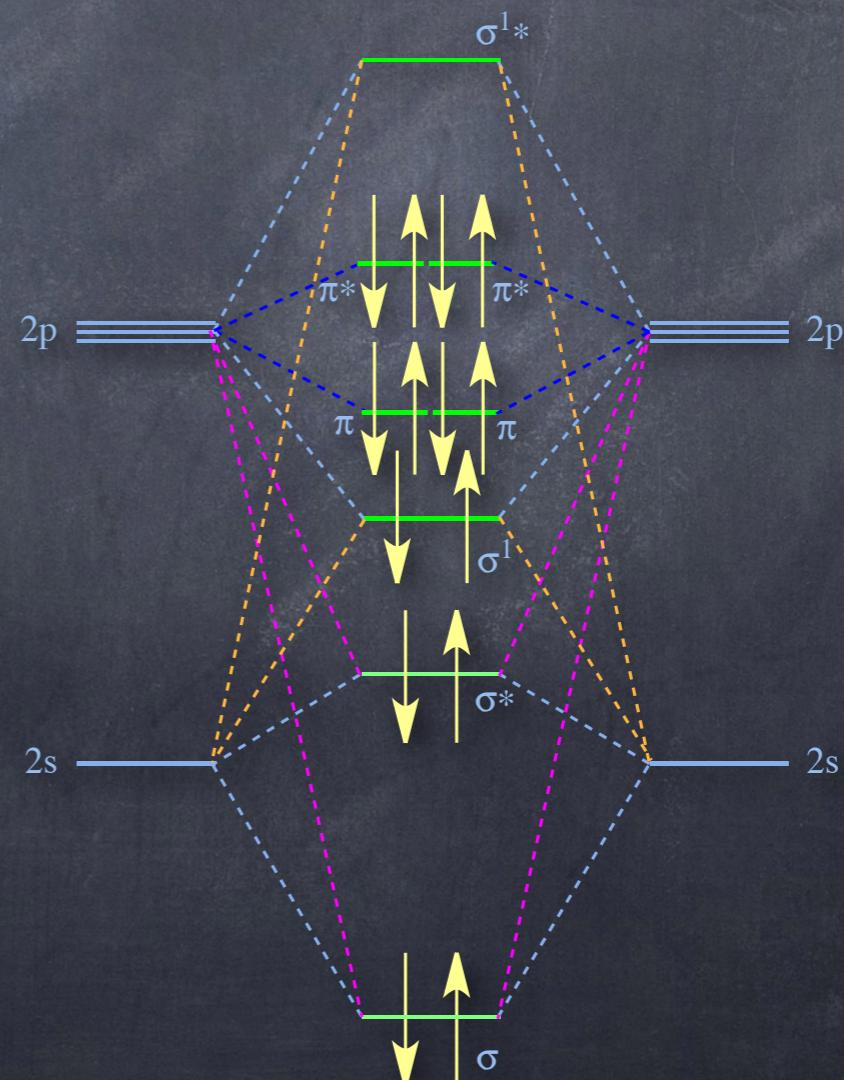


• Mas será que isso ocorre, de facto, durante a mistura das OM's apresentadas no slide anterior?

• E relativamente à ligação entre os átomos de flúor? Enfraquece ou intensifica-se?

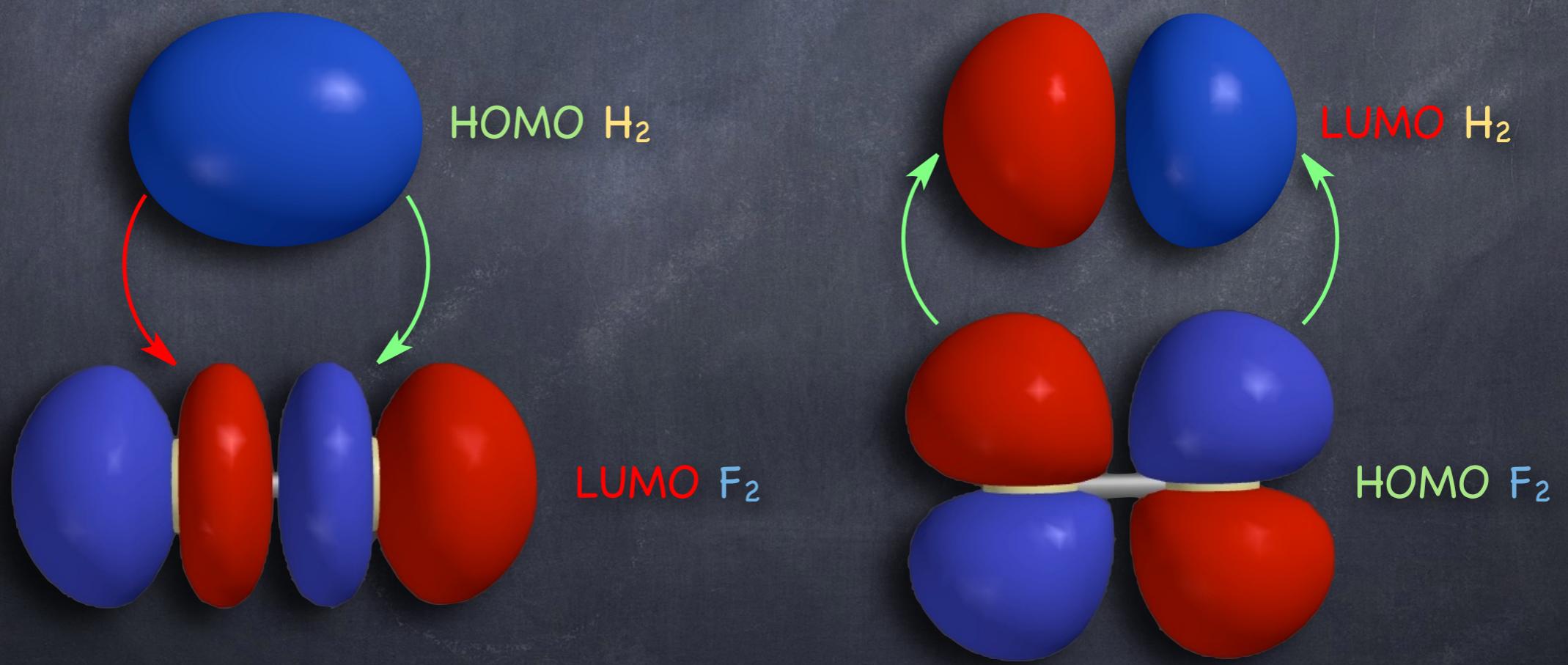
• Como estamos a retirar eletrões duma OM π^* , a ordem de ligação na molécula de flúor aumenta. Ou seja, a ligação reforça-se, o que contraria a regra 4.

• Resumindo, esta reacção será proibida por simetria.



Reactividade Química

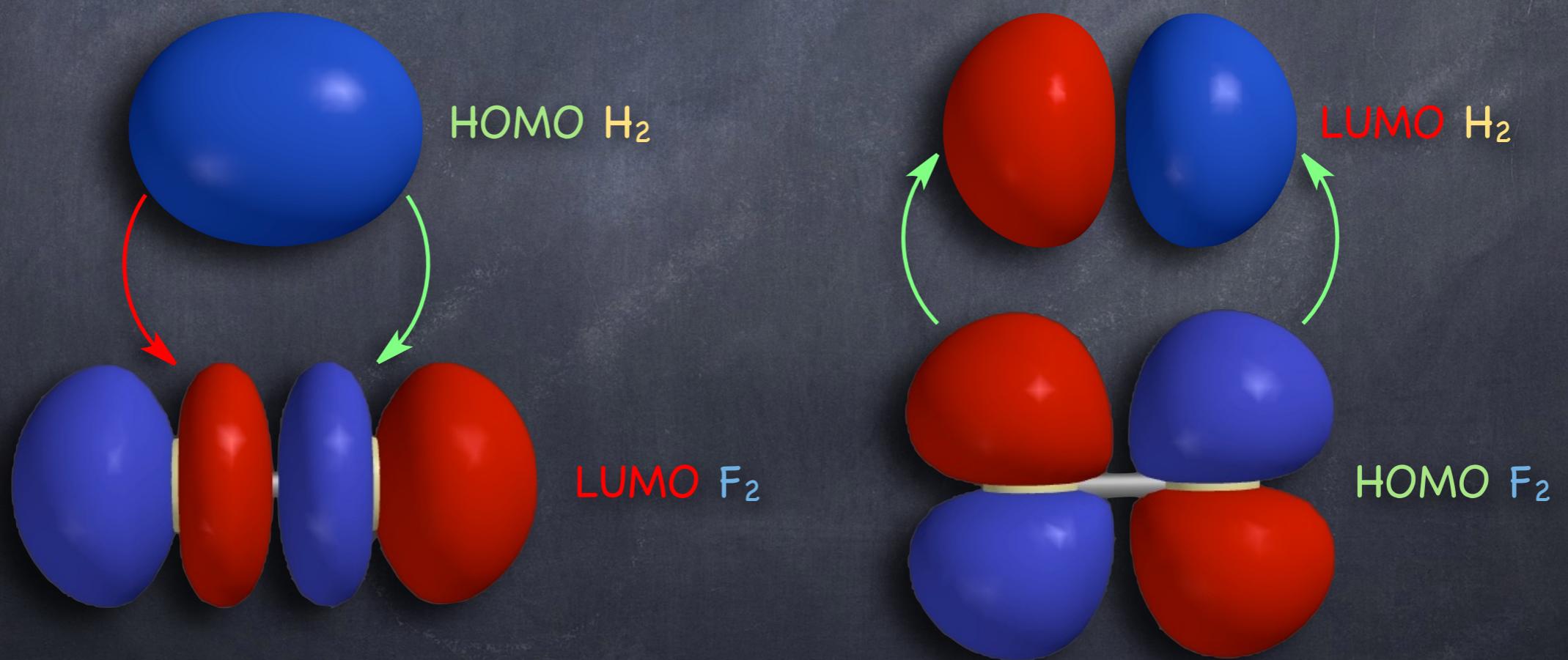
- Reactividade química e simetria orbital. $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$
- A reacção de H_2 com F_2 é proibida por simetria, independentemente do ataque ser da HOMO do H_2 à LUMO do F_2 , ou o oposto.



Reforço da ligação F-F: Contraria a regra 4.

Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital. $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$
- E será que esta mistura orbital obedece à regra 3?



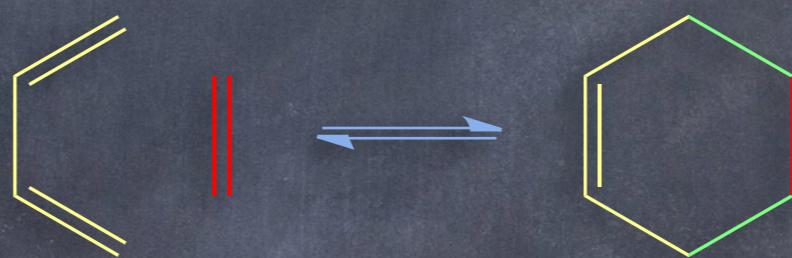
Reforço da ligação F-F: Contraria a regra 4.

Reactividade Química

- ⦿ Reactividade química e simetria orbital.
- ⦿ As regras de simetria não se aplicam apenas a reacções simples, como as duas que agora exemplificámos.
- ⦿ Há muitos processos sintéticos, alguns muito importantes a nível industrial, que são controlados pelas regras de simetria.
- ⦿ Um tipo de reacções muito importantes, são as chamadas reacções de cicloadição.
- ⦿ De entre estas, destaca-se, pela sua utilidade sintética e pelo interesse académico que tem suscitado, a reacção de Diels-Alder.

Reactividade Química

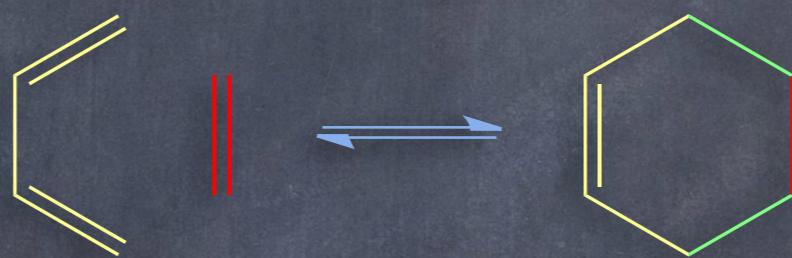
- Reactividade química e simetria orbital.
- A reacção de Diels-Alder acontece entre um dieno conjugado e um alceno, para formar um alceno cílico.



- Neste caso concreto, estamos a ilustrar a reacção de butadieno com etileno, para formar o ciclohexeno.
- Formalmente, a reacção corresponde à formação de duas novas ligações σ à custa da perda de duas ligações π .
- Na maioria dos casos, a reacção é reversível.

Reactividade Química

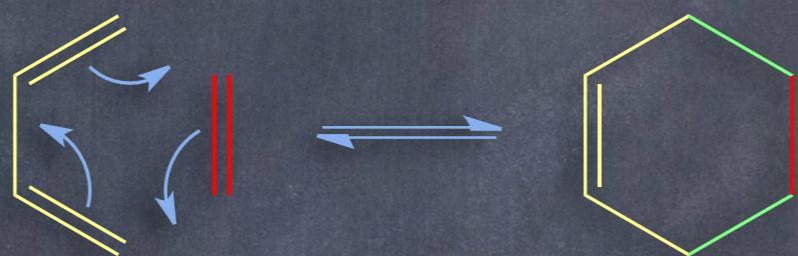
- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o butadieno e o etileno.



- Durante muito tempo discutiu-se o mecanismo da reacção. Sem entrarmos em pormenores, podemos hoje afirmar que, na maioria dos casos, as reacções de DA são concertadas. Ou seja, as duas novas ligações formam-se em simultâneo e, em sistemas simétricos, formam-se também na mesma extensão (mecanismo síncrono).

Reactividade Química

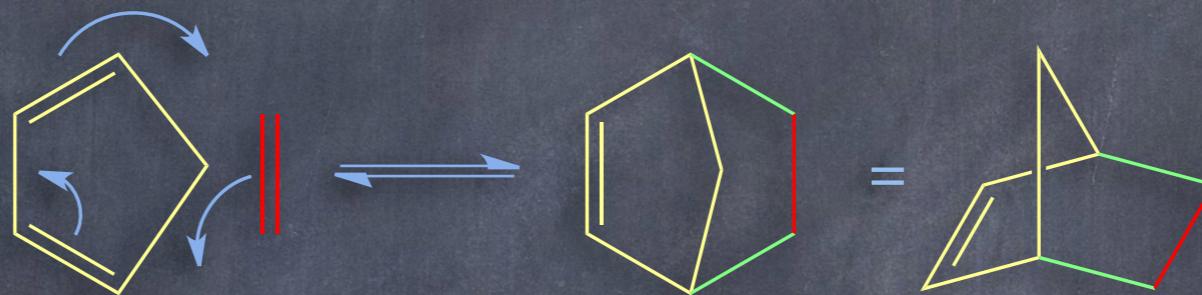
- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o butadieno e o etileno.



- Podemos então descrever o mecanismo como acima.

Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.



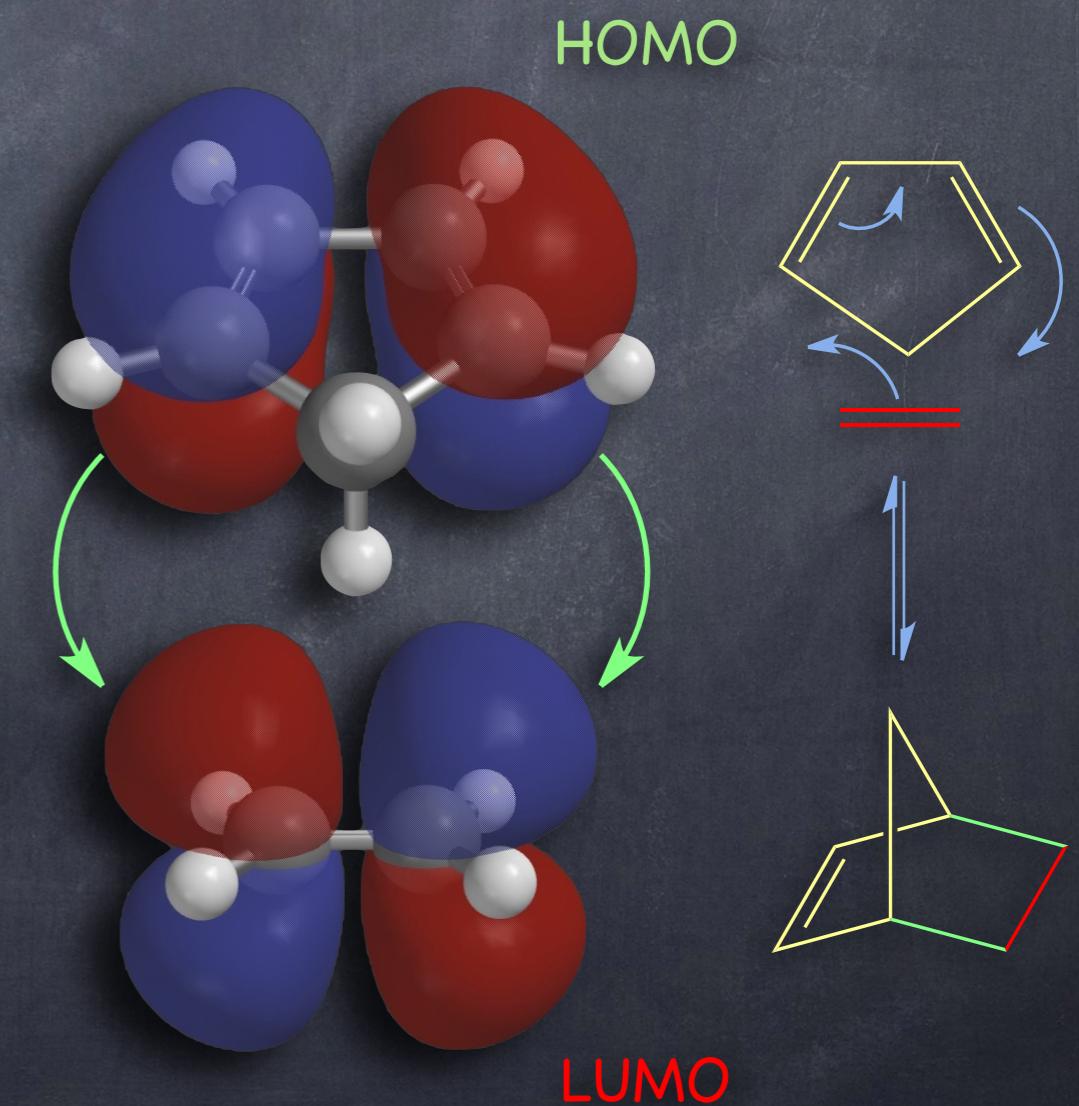
- Se em vez do butadieno utilizarmos o ciclopentadieno, podemos fazer o esquema acima.
- Utilizando a TOF, podemos imaginar a HOMO do dieno a misturar-se com a LUMO do alceno (dienófilo), ou o contrário.
- Vamos ver os dois casos e depois decidimos qual é mais provável, para a reacção acima.

Reactividade Química

- ⦿ Reactividade química e simetria orbital.
- ⦿ Regras de simetria:
- ⦿ 1^a À medida que as duas moléculas reagentes se aproximam uma da outra, deverá ocorrer um fluxo de eletrões da HOMO do doador eletrónico para a LUMO do aceitador eletrónico.
- ⦿ 2^a A HOMO do doador e a LUMO do aceitador devem-se aproximar de tal forma que ocorra interacção construtiva entre as duas OMs.
- ⦿ 3^a A HOMO do doador e a LUMO do aceitador devem possuir energias relativamente próximas.
- ⦿ 4^a O resultado da mistura HOMO→LUMO deve corresponder à formação e quebra de ligações químicas.

Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.
- Como se pode ver, a simetria orbital permite a **interferência construtiva** das duas OM_s, de modo a originarem a formação simultânea de duas ligações σ .
- Ao mesmo tempo, a **doação de eletrões** da **HOMO** do **dieno** para a **LUMO** do **dienófilo**, **enfraquece** a ligação π do **dienófilo** (colocação de eletrões na sua OM π^*) e **enfraquece** as ligações π do **dieno** (perda de eletrões da segunda π^l).

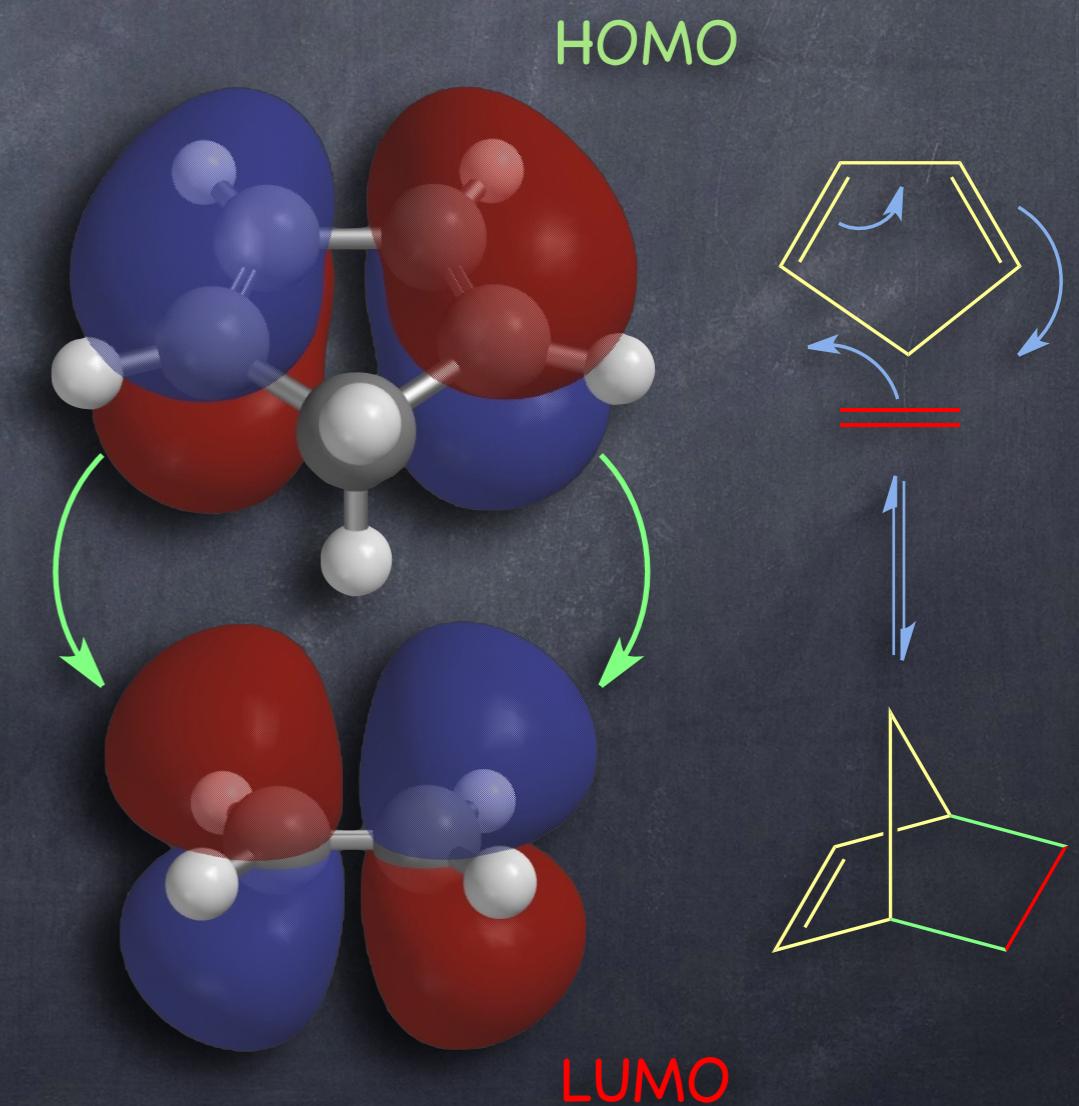


Reactividade Química

- ⦿ Reactividade química e simetria orbital.
- ⦿ Regras de simetria:
- ⦿ 1^a À medida que as duas moléculas reagentes se aproximam uma da outra, deverá ocorrer um fluxo de eletrões da HOMO do doador eletrónico para a LUMO do aceitador eletrónico.
- ⦿ 2^a A HOMO do doador e a LUMO do aceitador devem-se aproximar de tal forma que ocorra interacção construtiva entre as duas OMs.
- ⦿ 3^a A HOMO do doador e a LUMO do aceitador devem possuir energias relativamente próximas.
- ⦿ 4^a O resultado da mistura HOMO→LUMO deve corresponder à formação e quebra de ligações químicas.

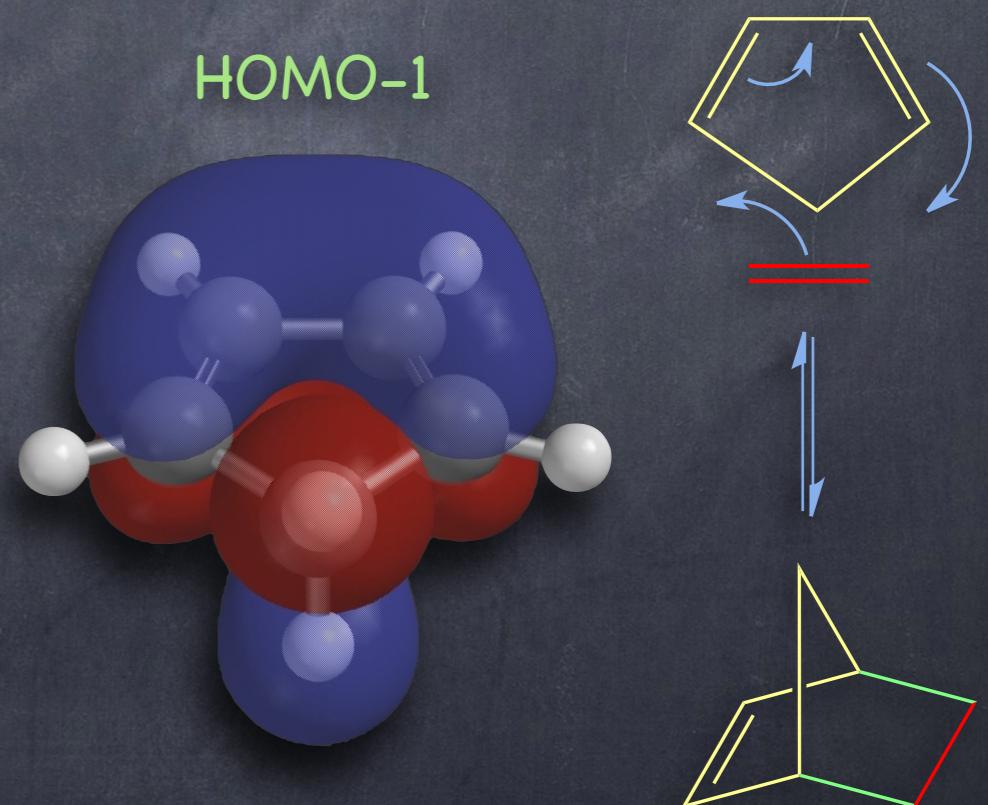
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.
- Como se pode ver, a simetria orbital permite a interferência construtiva das duas OM_s, de modo a originarem a formação simultânea de duas ligações σ .
- Ao mesmo tempo, a doação de eletrões da HOMO do dieno para a LUMO do dienófilo, enfraquece a ligação π do dienófilo (colocação de eletrões na sua OM π^*) e enfraquece as ligações π do dieno (perda de eletrões da segunda π^l).



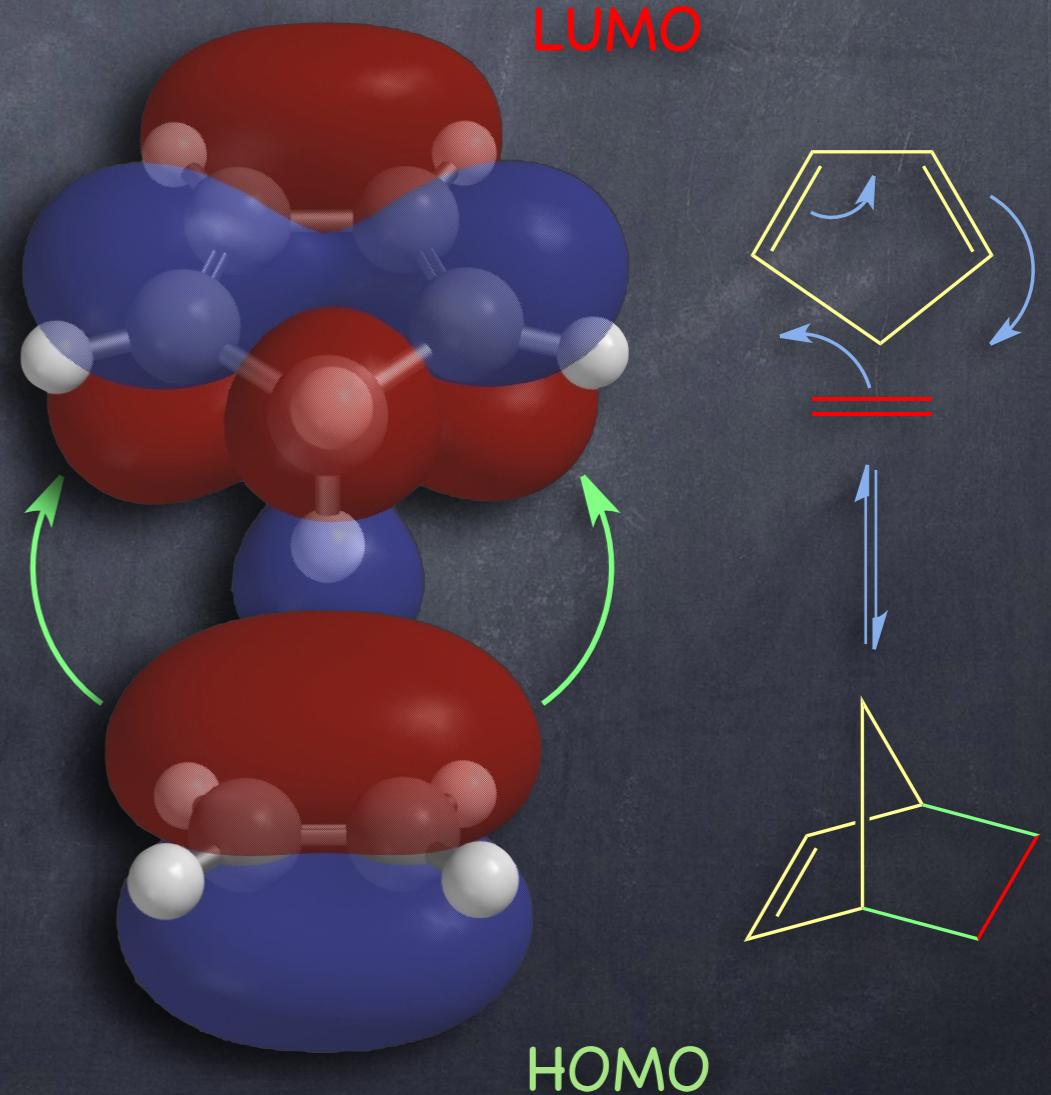
Reactividade Química

- ⦿ Reactividade química e simetria orbital.
- ⦿ Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.
- ⦿ Ao mesmo tempo, a doação de eletrões da HOMO do dieno para a LUMO do dienófilo, enfraquece a ligação π do dienófilo (colocação de eletrões na sua OM π^*) e enfraquece as ligações π do dieno (perda de eletrões da segunda π^l).
- ⦿ Como a primeira OM π^l do dieno (HOMO-1) se encontra, principalmente, a estabelecer ligação entre os carbonos centrais do dieno, o resultado é o reforço da ligação π nesta posição, para originar o composto final.



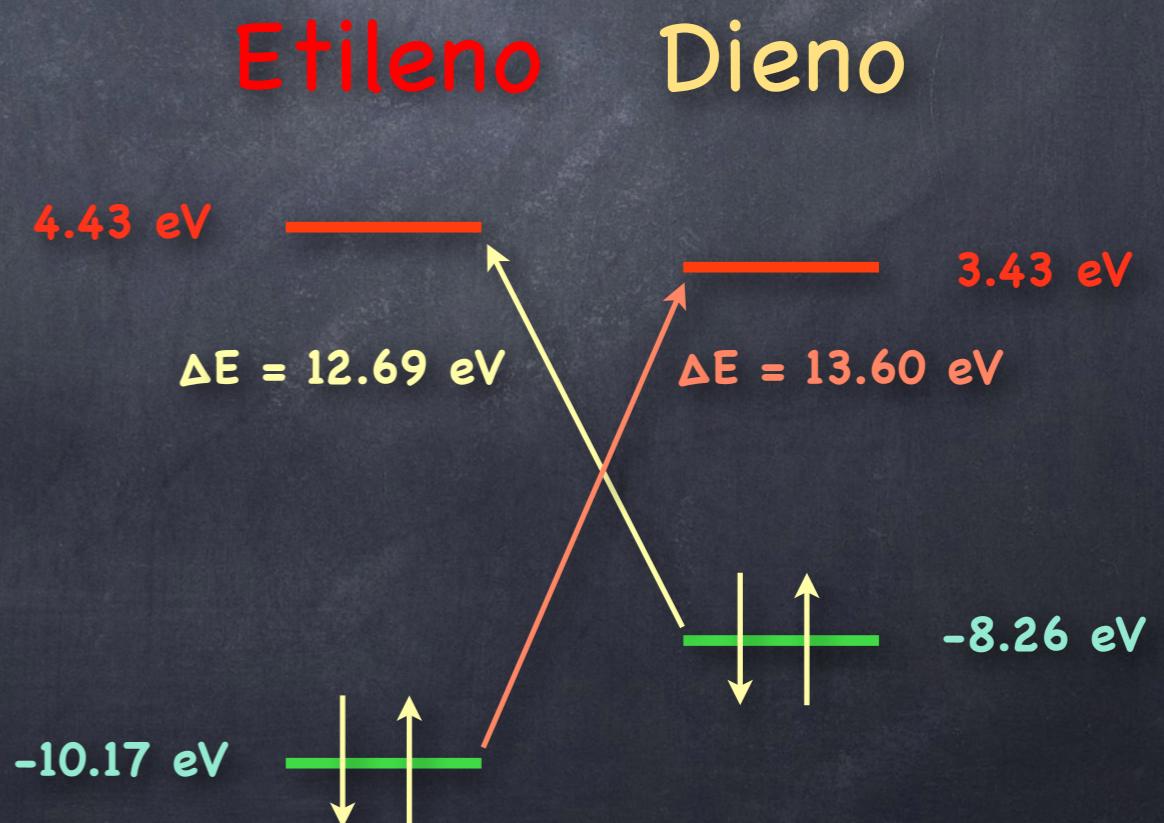
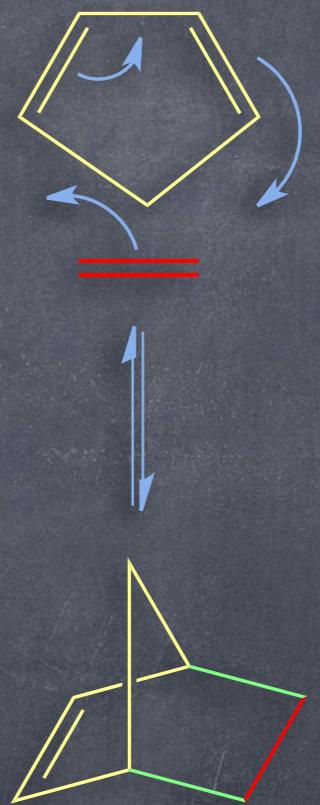
Reactividade Química

- ⦿ Reactividade química e simetria orbital.
- ⦿ Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.
- ⦿ Se considerarmos a **doação inversa**, isto é, a **HOMO** do **dienófilo** a doar **eletrões** à **LUMO** do **dieno**, vemos que a reacção é também permitida por simetria.
- ⦿ Para decidirmos qual dos processos ocorre realmente, teremos de comparar as respectivas energias. O processo mais provável será aquele em que a diferença de energia entre a **HOMO** dum dos compostos e a **LUMO** do outro tiver a **valor mais baixo**.



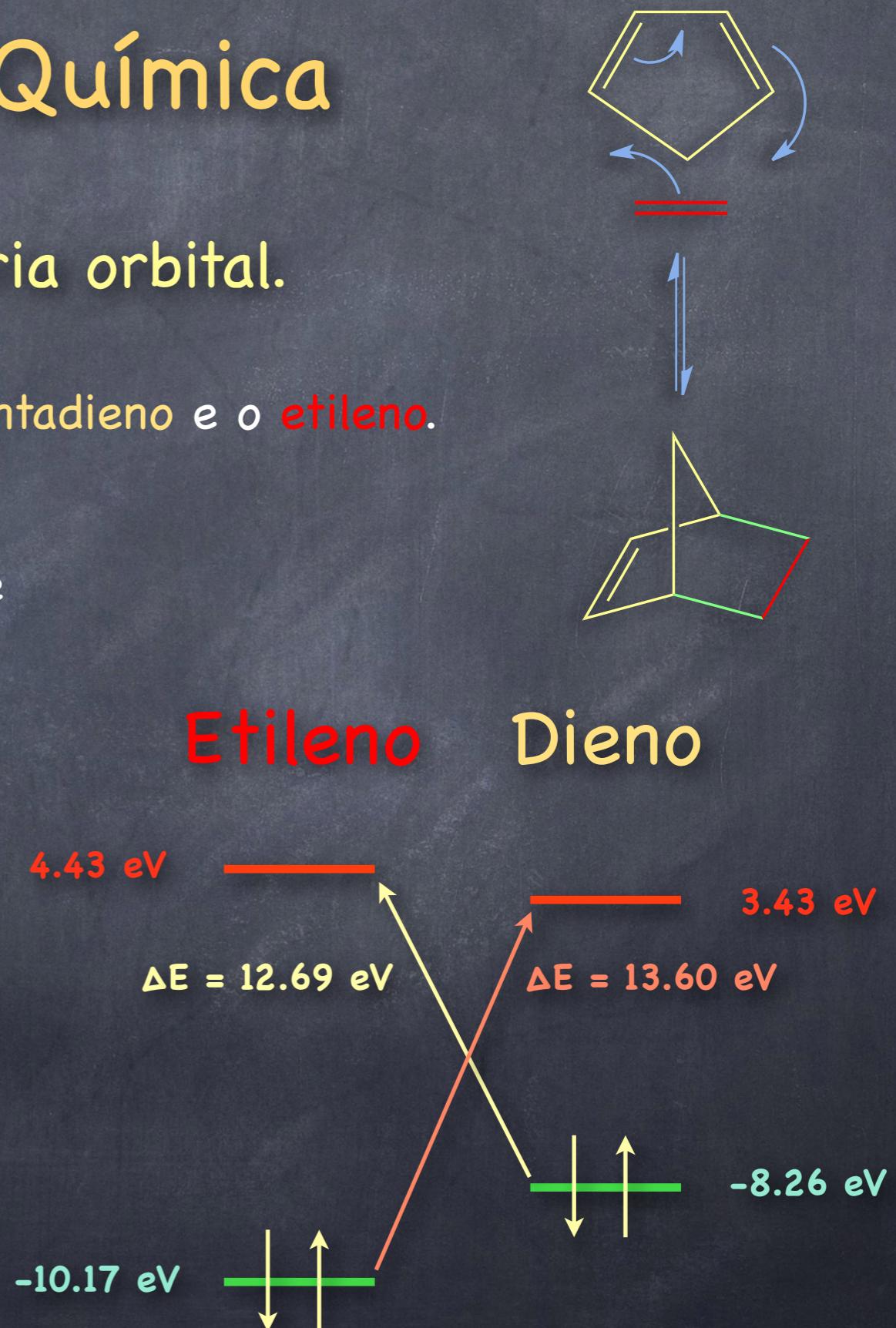
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.
- Como podemos ver, a diferença energética entre a HOMO do dieno e a LUMO do dienófilo é inferior, o que favorece este tipo de interacção.



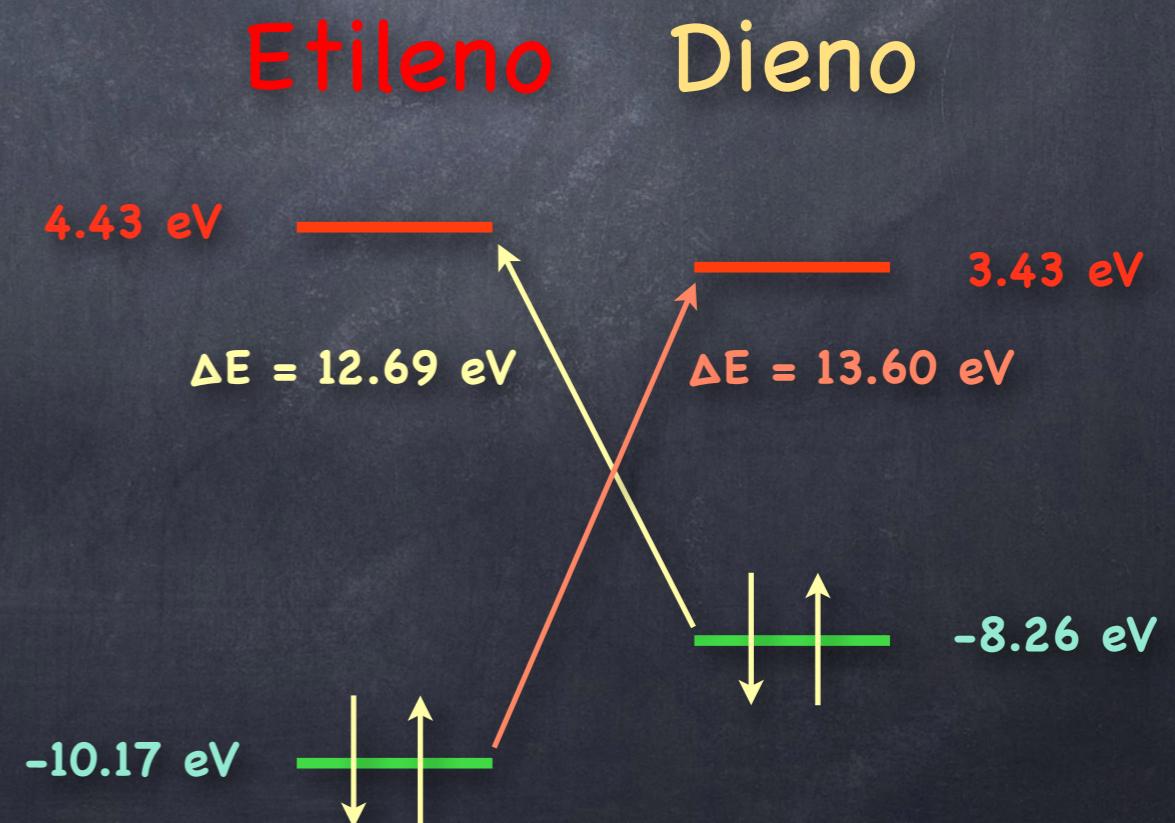
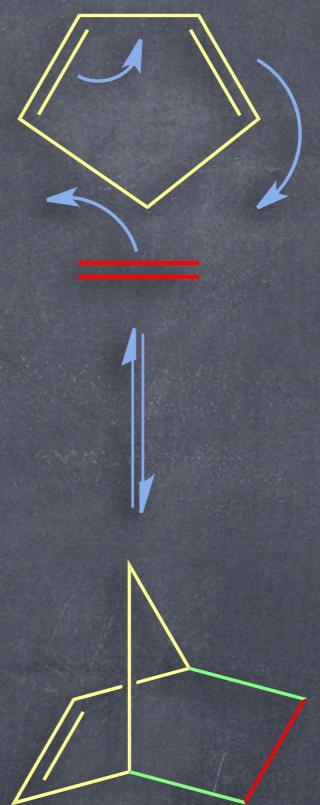
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.
- A reacção de DA entre etileno e butadieno ou ciclopentadieno, apesar de ocorrer, necessita de condições bastante agressivas, de temperatura e pressão, uma vez que a diferença de energia entre as orbitais de fronteira é relativamente elevada.
- No entanto, é possível activar um dos reagentes, diminuindo a energia de activação para a reacção.



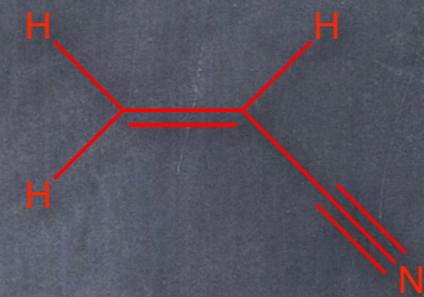
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.
- A maioria das vezes a activação do dienófilo é preferida.
- Nesta situação, o que se pretende é baixar a energia da LUMO deste reagente. Para isso, basta adicionar ao dienófilo um grupo que retire carga eletrónica. Ou seja, aumenta-se a carga nuclear efectiva no dienófilo, o que faz baixar a energia de todas as OMs.



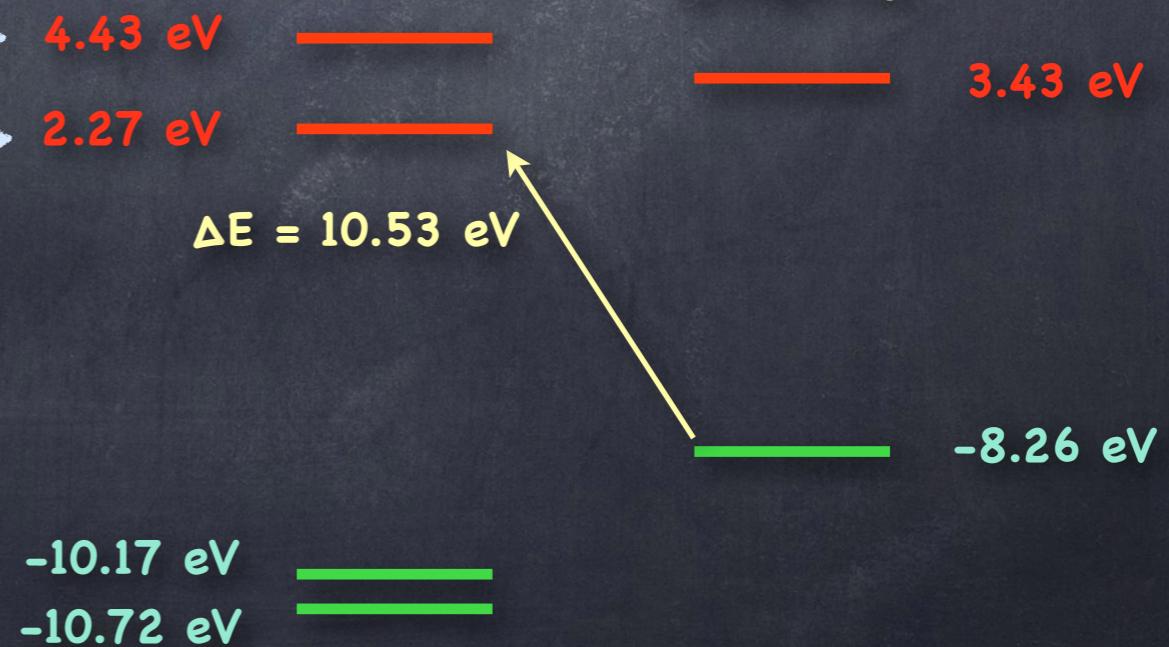
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o acrilonitrilo.
- Por exemplo, se em vez do etileno utilizarmos como dienófilo o acrilonitrilo, a reacção de DA é muito mais rápida, porque a LUMO do acrilonitrilo é de energia mais baixa do que a LUMO do etileno.



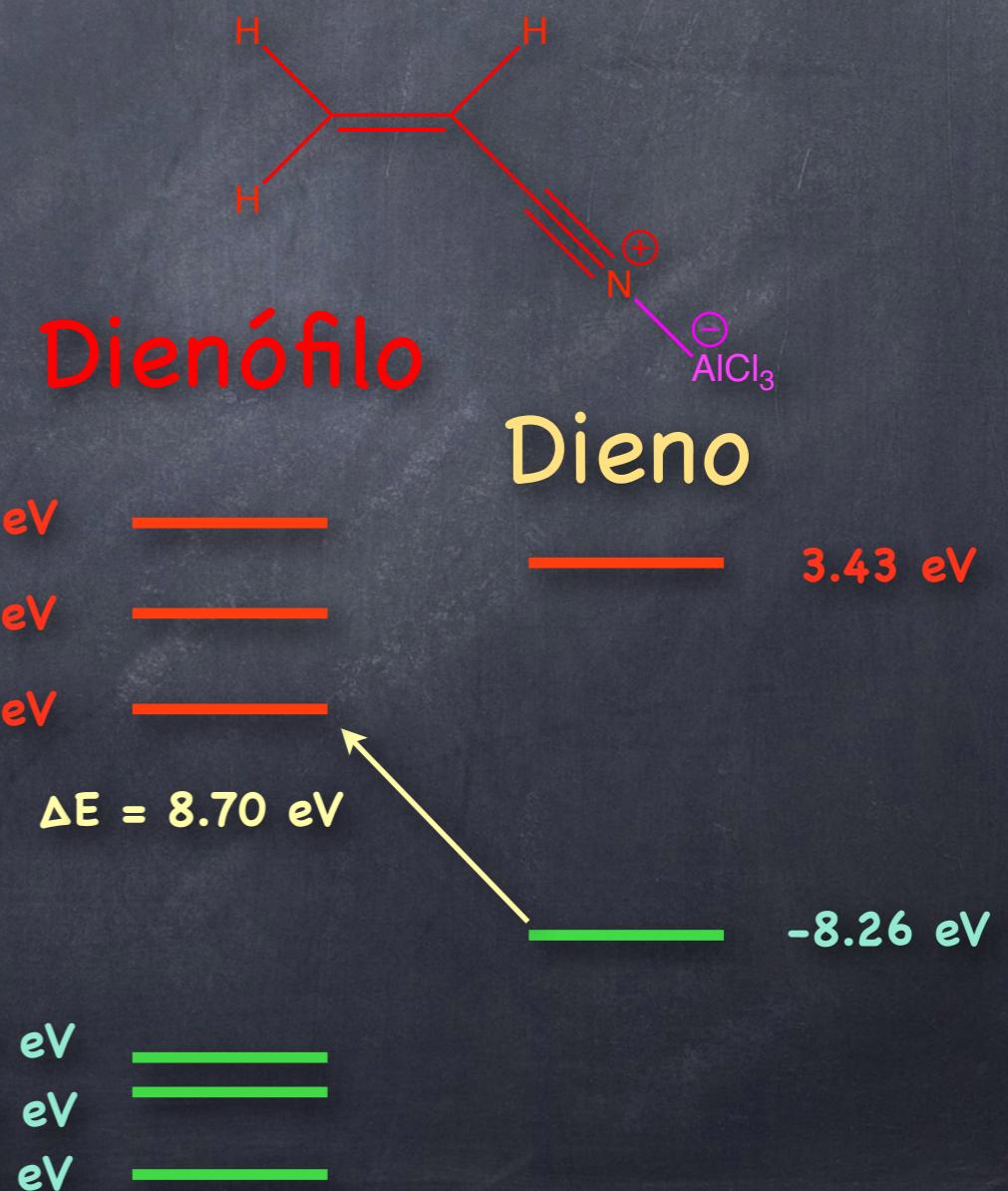
Dienófilo

Dieno



Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o acrilonitrilo.
- As reacções de DA são, na maioria das vezes, conduzidas sob catálise ácida. O ácido complexa com o dienófilo, baixando ainda mais a energia da sua LUMO.
- Veja-se o efeito da complexação de tricloreto de alumínio (AlCl_3 , um ácido de Lewis) com o acrilonitrilo.

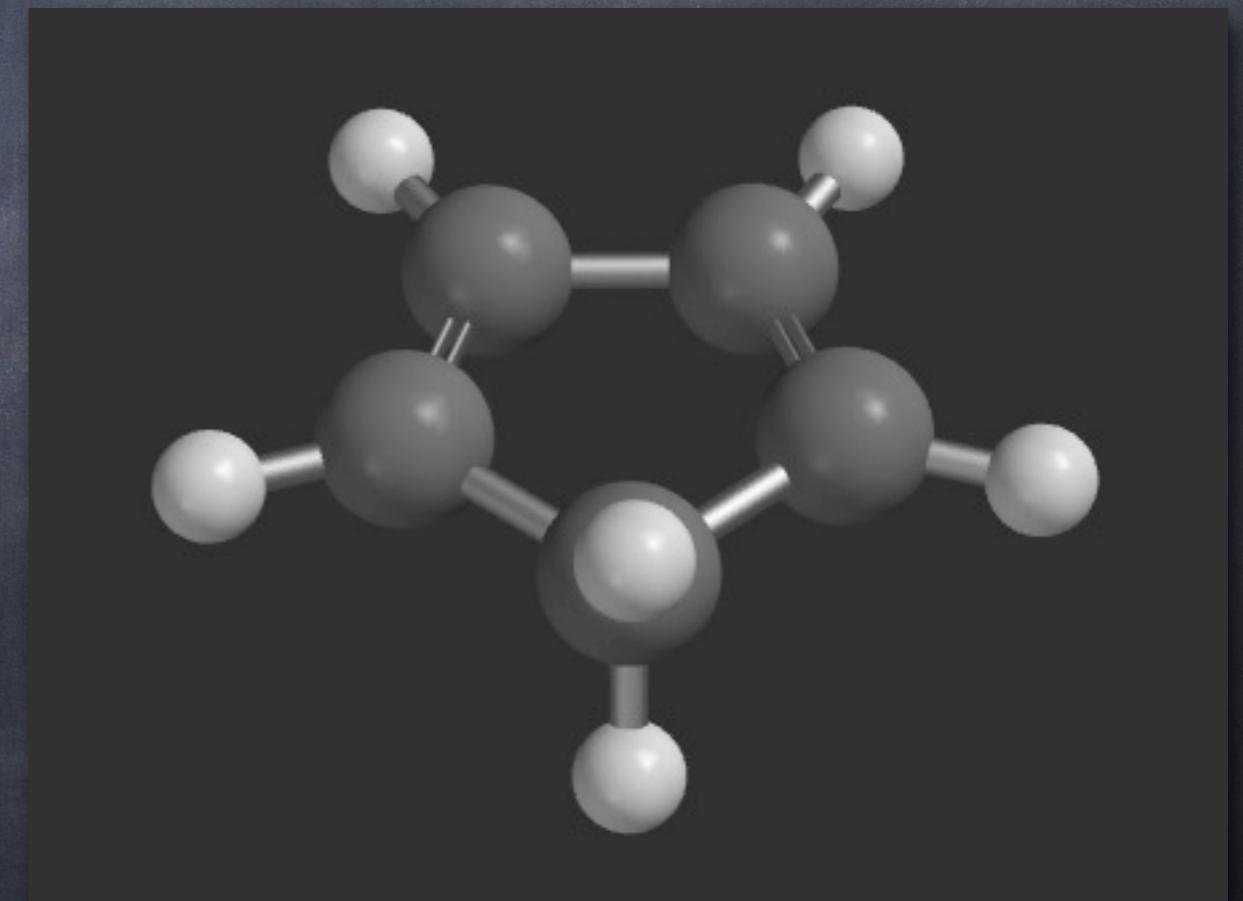


Reactividade Química

- ⦿ Reactividade química e simetria orbital.
- ⦿ Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.
- ⦿ A reacção de cicloadição de DA entre o ciclopentadieno e o etileno, processa-se através dum estado de transição (ET) concertado e síncrono, como referimos.
- ⦿ Com recurso à TOM, podemos calcular o ET associado a qualquer transformação química.
- ⦿ Associado a cada ET há um modo normal de vibração, que corresponde à coordenada reacional.
- ⦿ O número de modos normais de vibração duma determinada molécula é, para moléculas não lineares, dado pela expressão $3n-6$, em que n é o número de átomos na molécula.

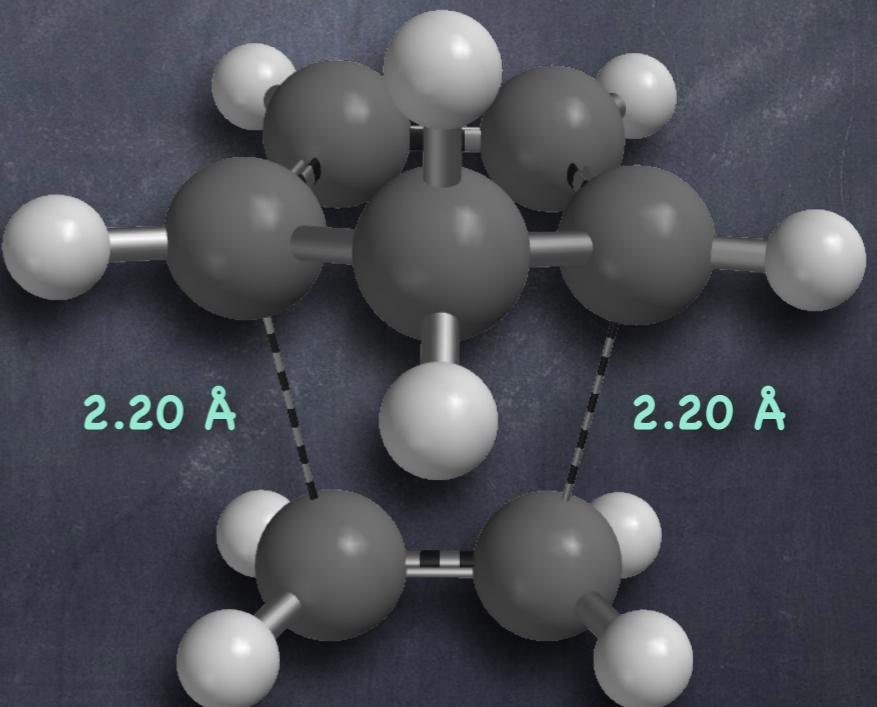
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.
- O número de modos normais de vibração duma determinada molécula é, para moléculas não lineares, dado pela expressão $3n-6$, em que n é o número de átomos na molécula.
- Vejamos alguns modos normais de vibração da molécula de ciclopentadieno.



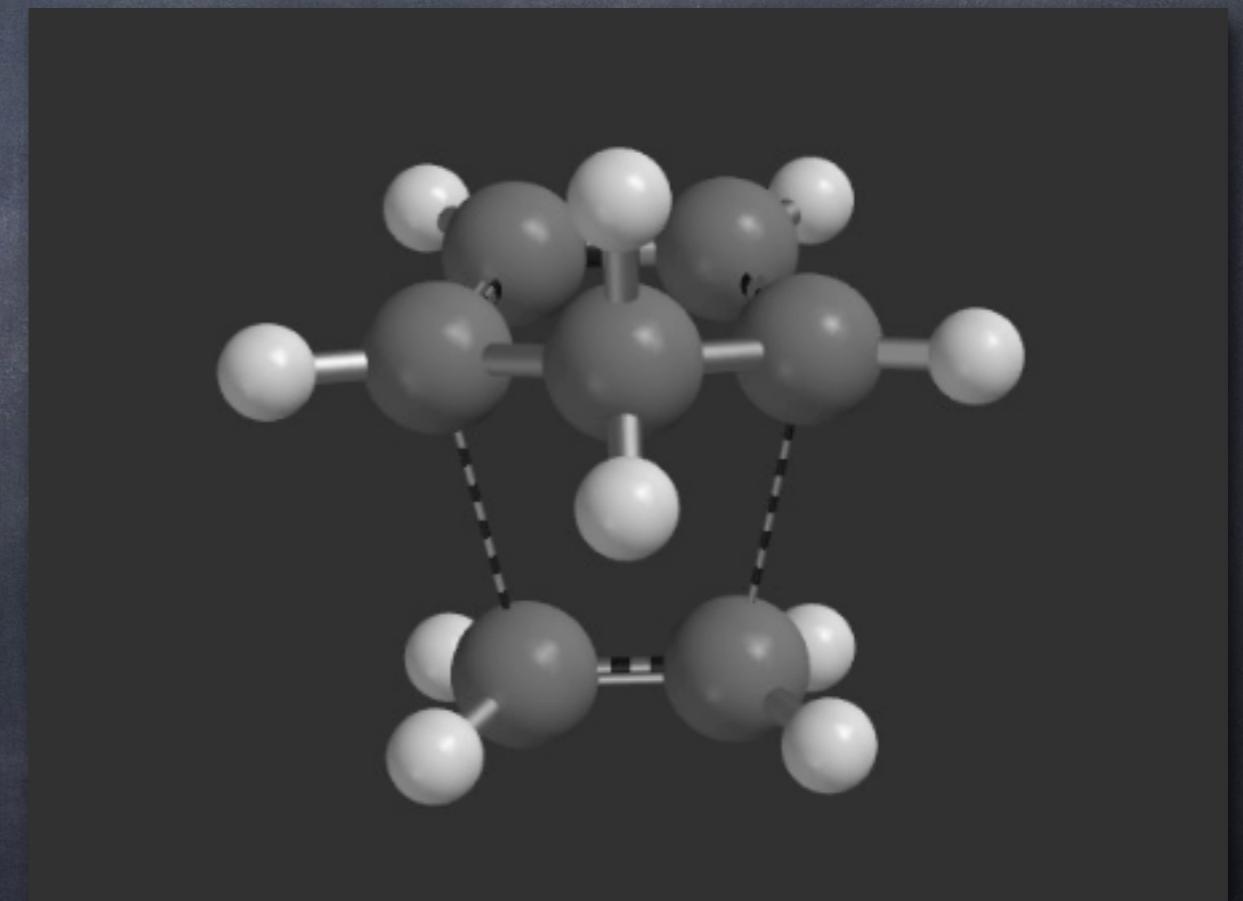
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.
- A estrutura de ET para a adição de CPD e etileno encontra-se representada ao lado.
- Como podemos ver, a adição é perfeitamente simétrica (síncrona), sendo os comprimentos das novas ligações (no ET, claro) de 2.20 Å. De notar que uma ligação C-C tem um comprimento de cerca de 1.5 Å.



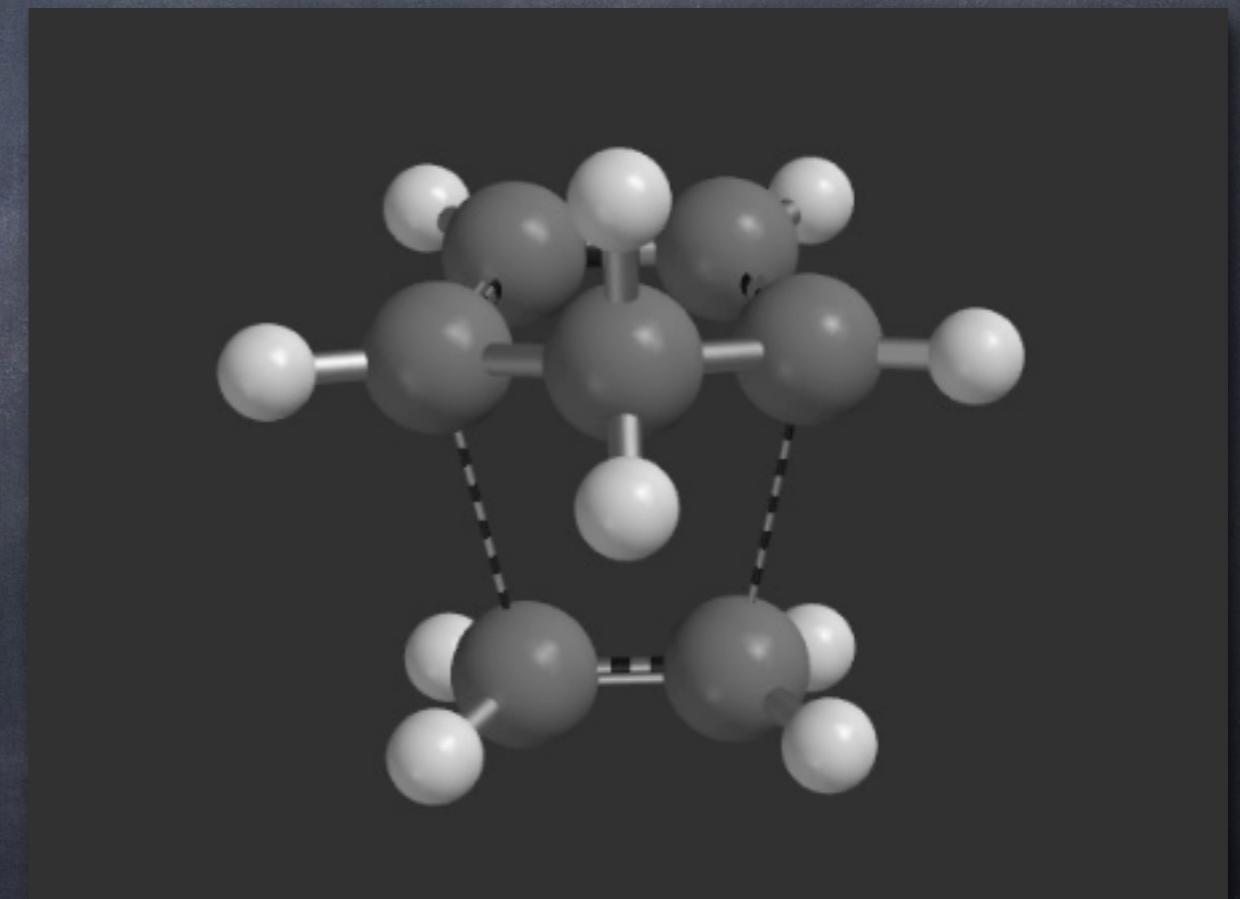
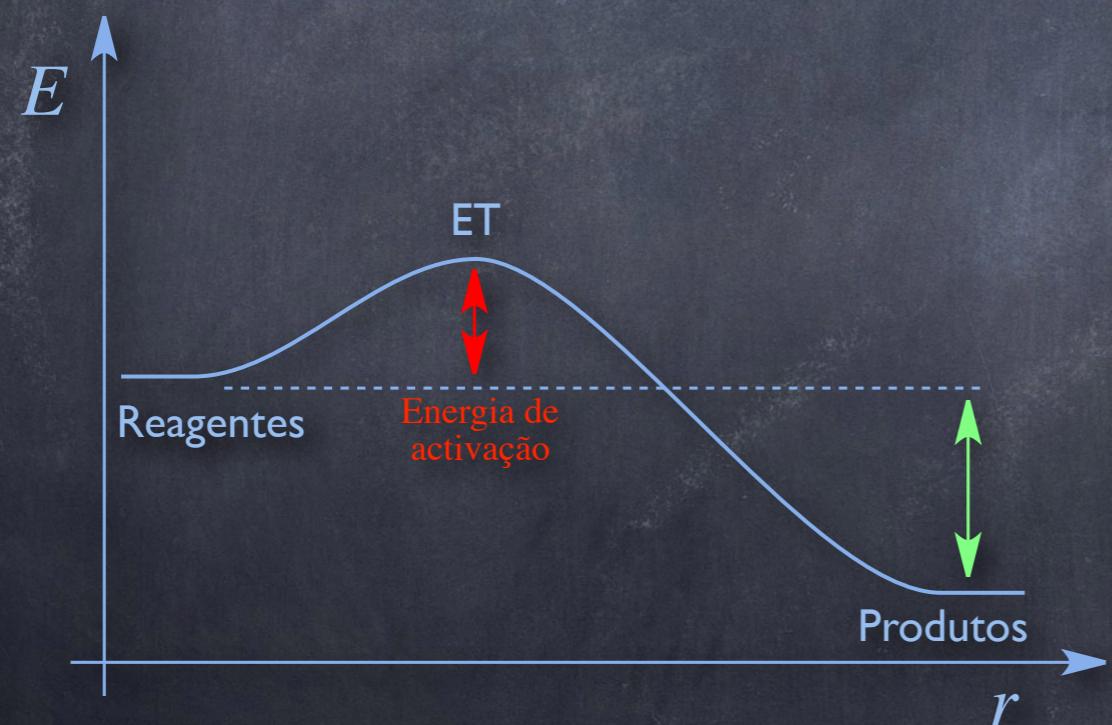
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.
- Associado a este ET, existe um modo normal de vibração, que corresponde à aproximação ou afastamento das duas moléculas.
- A energia do sistema desce com o aumento ou diminuição do comprimento das ligações, relativamente à estrutura do ET.



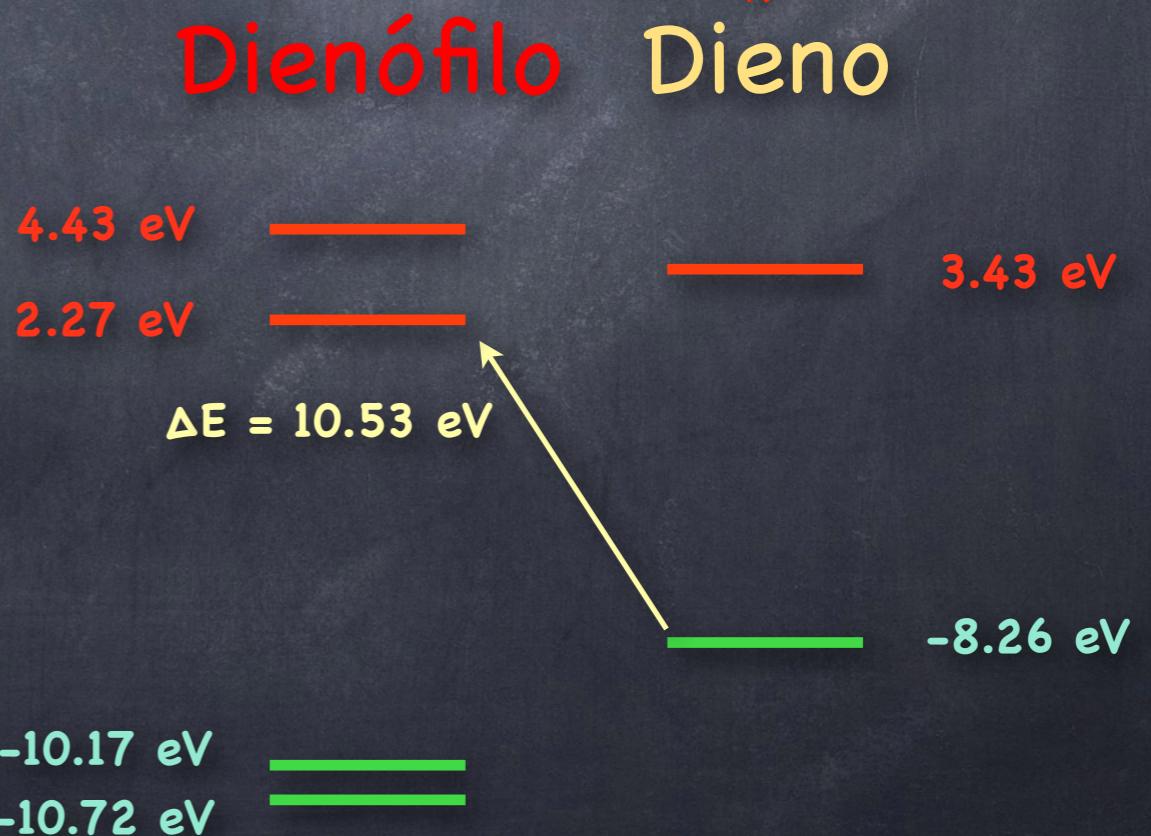
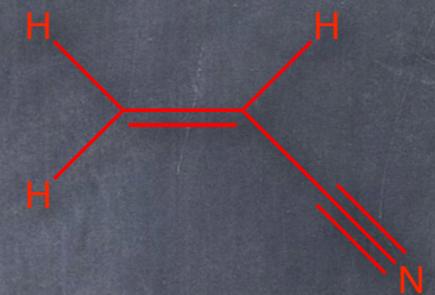
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o etileno.



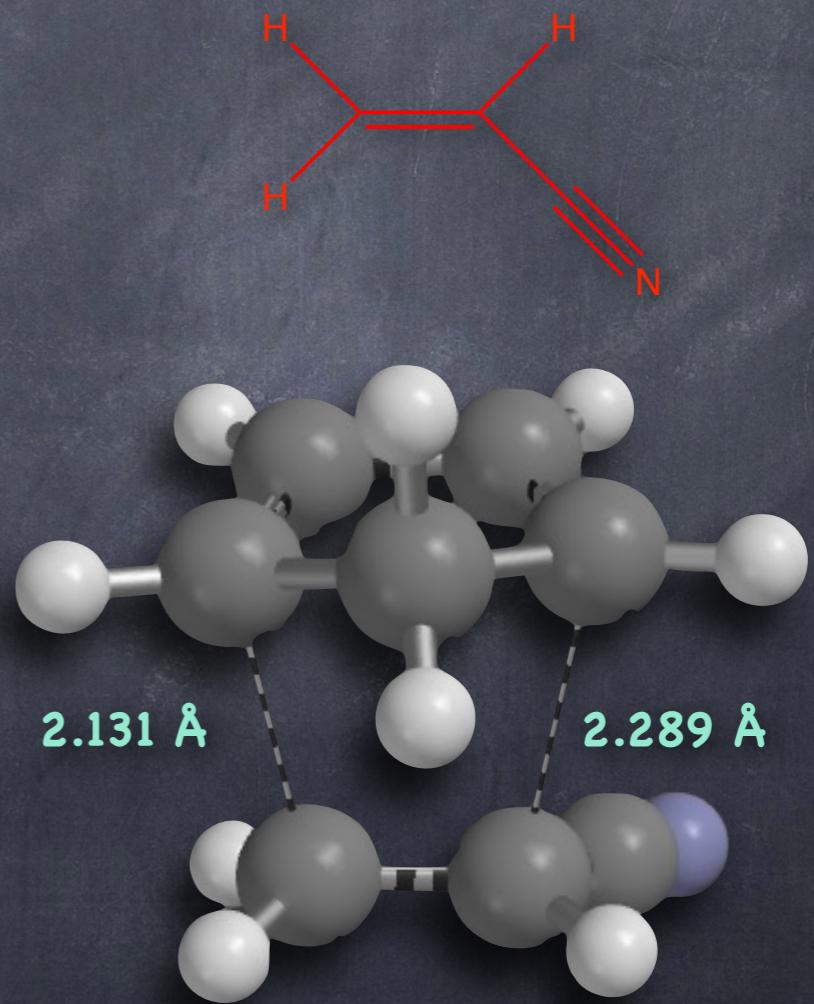
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o acrilonitrilo.
- E será que quando se activa o etileno, através de grupos electro-attractores, o ET permanece simétrico?
- Vejamos o ET para a reacção de ciclopentadieno com acrilonitrilo.



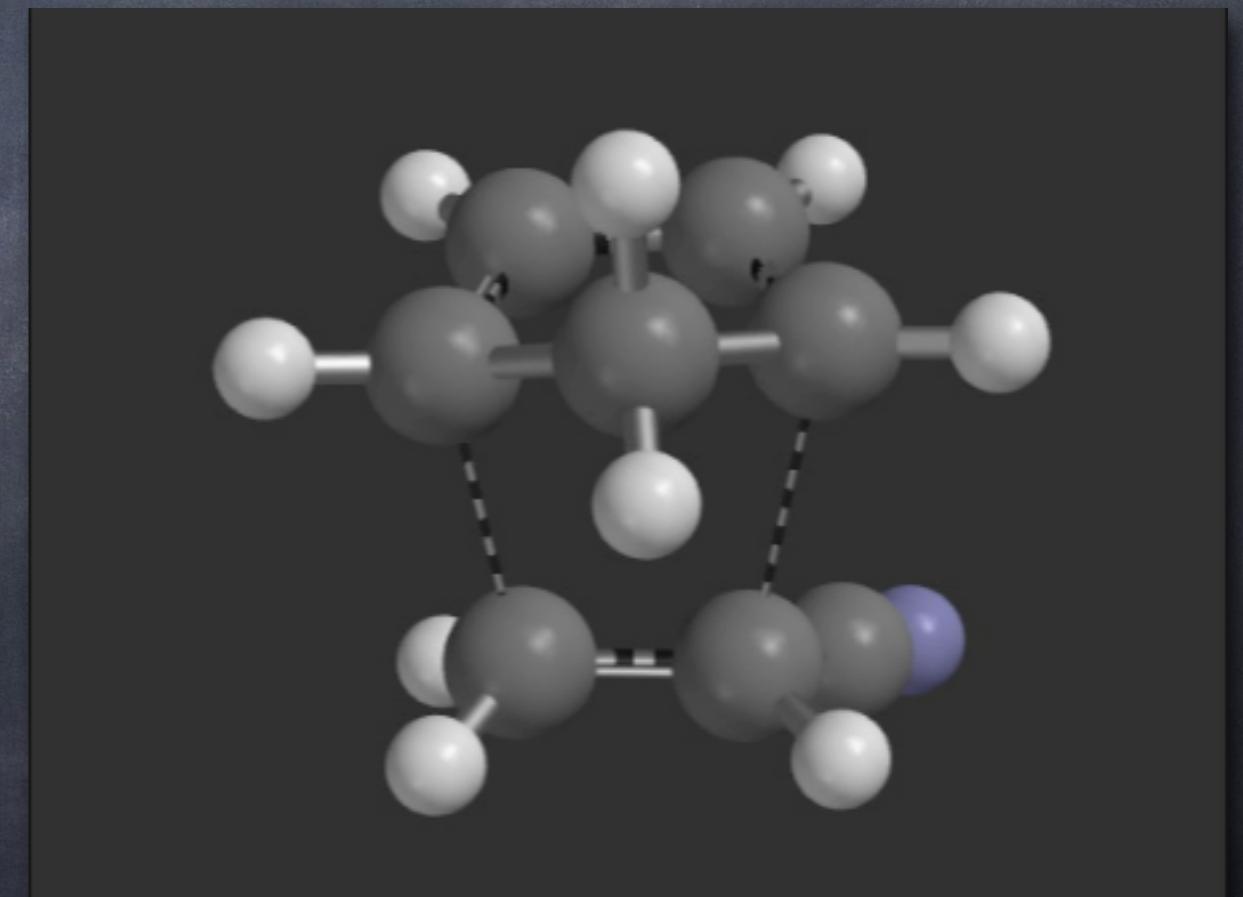
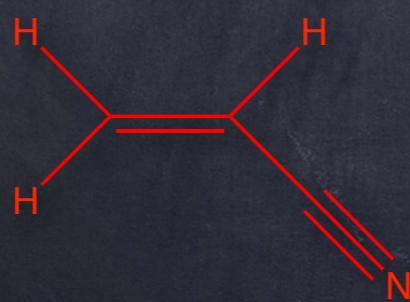
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o acrilonitrilo.
- E será que quando se activa o etileno, através de grupos electro-attractores, o ET permanece simétrico?
- Vejamos o ET para a reacção de ciclopentadieno com acrilonitrilo.



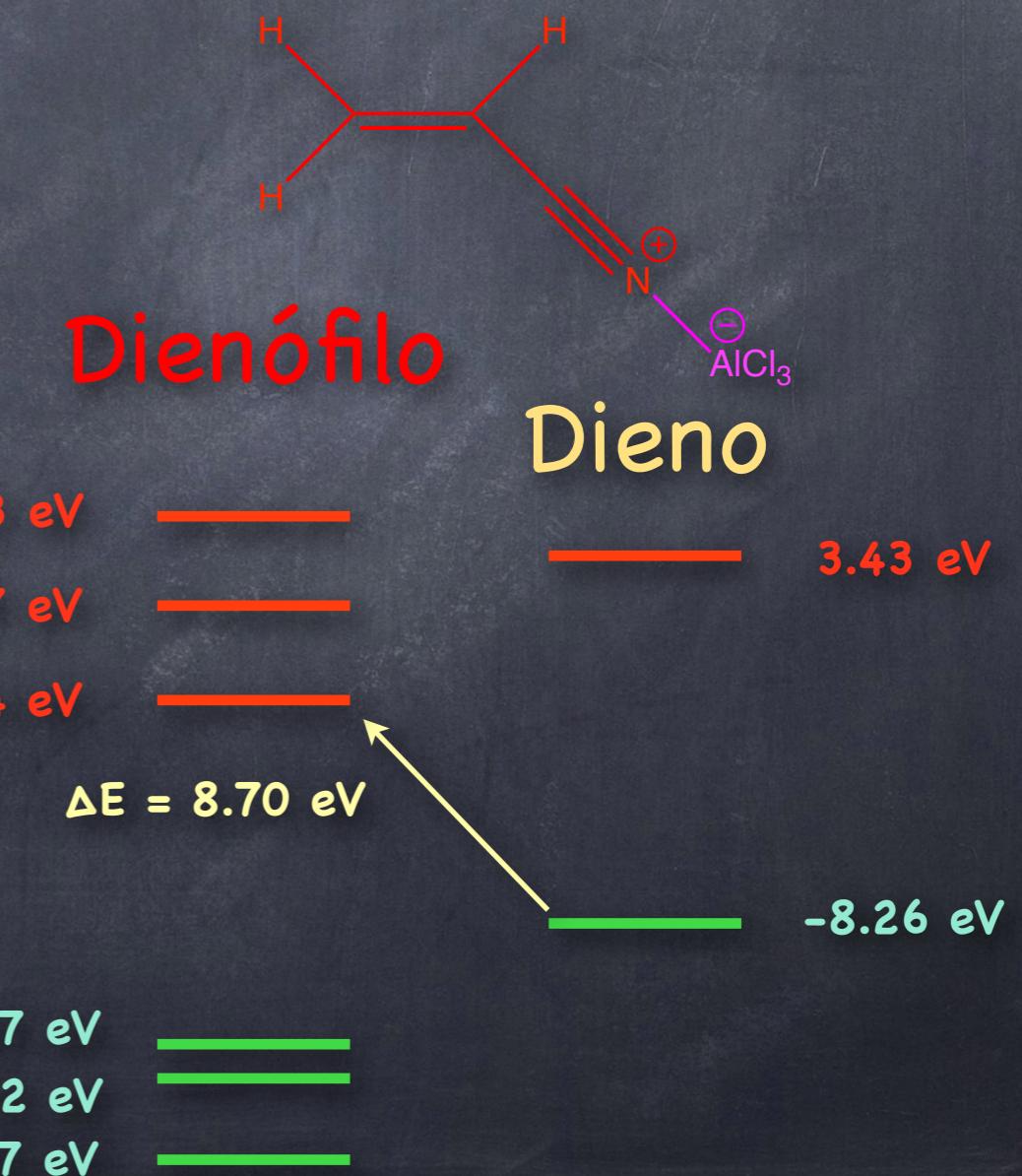
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o acrilonitrilo.
- E será que quando se activa o etileno, através de grupos electro-attractores, o ET permanece simétrico?
- Vejamos o ET para a reacção de ciclopentadieno com acrilonitrilo.



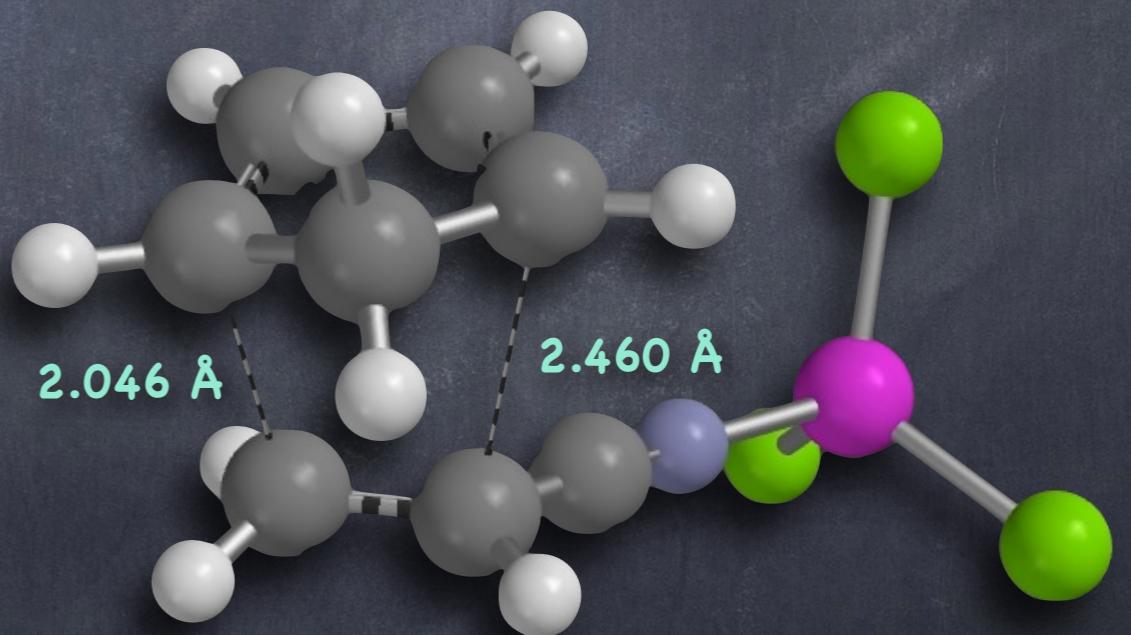
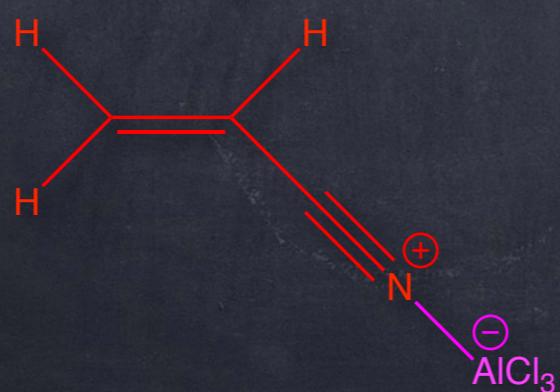
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o acrilonitrilo: AlCl_3 .
- Vejamos ainda o que acontece quando o nitrilo é activado com um ácido de Lewis (AlCl_3).
- A energia da LUMO do dienófilo desce muito, sendo de esperar um aumento da assimetria do ET associado à reacção de DA.



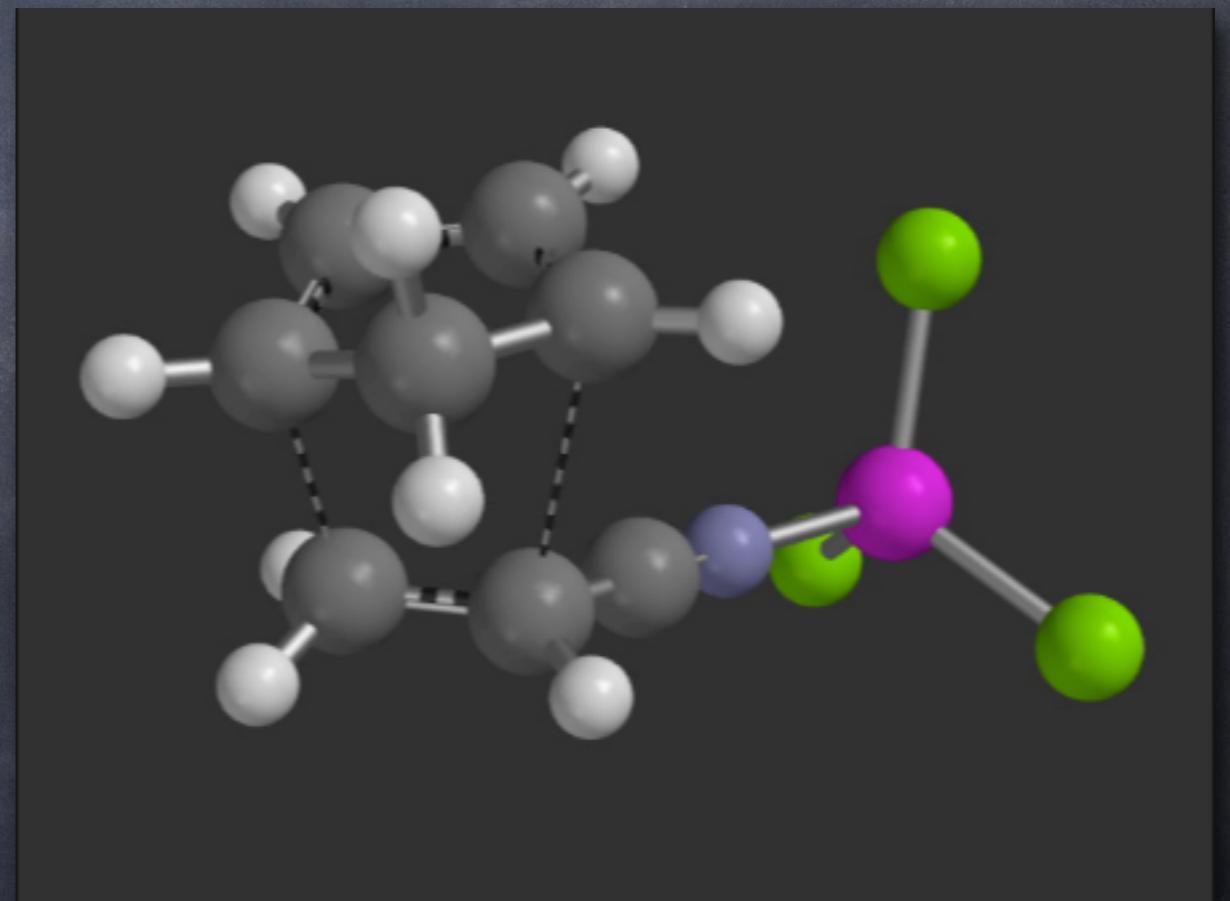
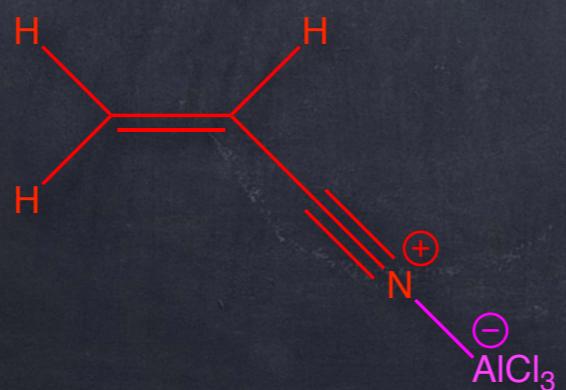
Reactividade Química

- ⦿ Reactividade química e simetria orbital.
- ⦿ Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o acrilonitrilo: AlCl_3 .
- ⦿ Vejamos ainda o que acontece quando o nitrilo é activado com um ácido de Lewis (AlCl_3).
- ⦿ A energia da LUMO do dienófilo desce muito, sendo de esperar um aumento da assimetria do ET associado à reacção de DA.
- ⦿ De facto assim é.



Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Reacção de Diels-Alder entre o ciclopentadieno e o acrilonitrilo: AlCl_3 .
- Vejamos ainda o que acontece quando o nitrilo é activado com um ácido de Lewis (AlCl_3).
- A energia da LUMO do dienófilo desce muito, sendo de esperar um aumento da assimetria do ET associado à reacção de DA.
- Vejamos o modo normal de vibração:



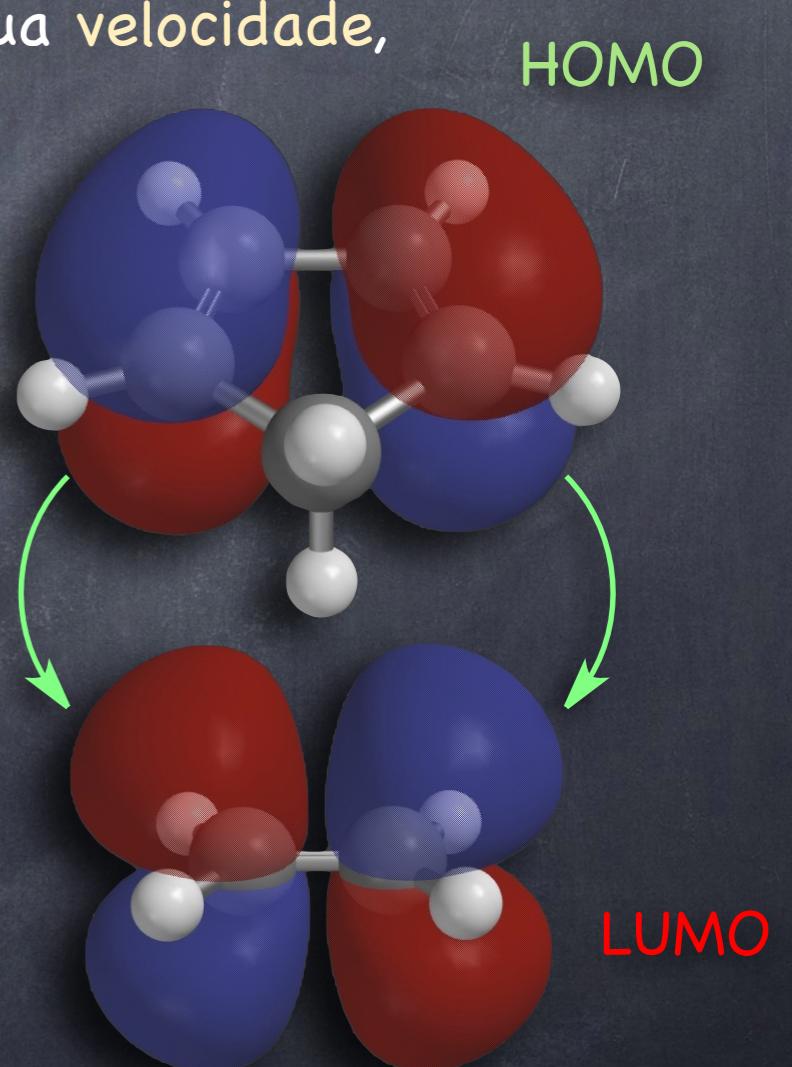
Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.

- A conclusão é que à medida que activamos o **dienófilo**, baixando a energia de activação da reacção e aumentando a sua velocidade, tornamos também o **ET** cada vez mais assíncrono.

- Poderemos explicar esta observação?

- Se observarmos a **LUMO** do **dienófilo**, quando este é o **eteno**, constatamos que os **coeficientes de participação das OAs** são exactamente iguais (são simétricos, mas o que importa para o caso é o **quadrado da função de onda**).

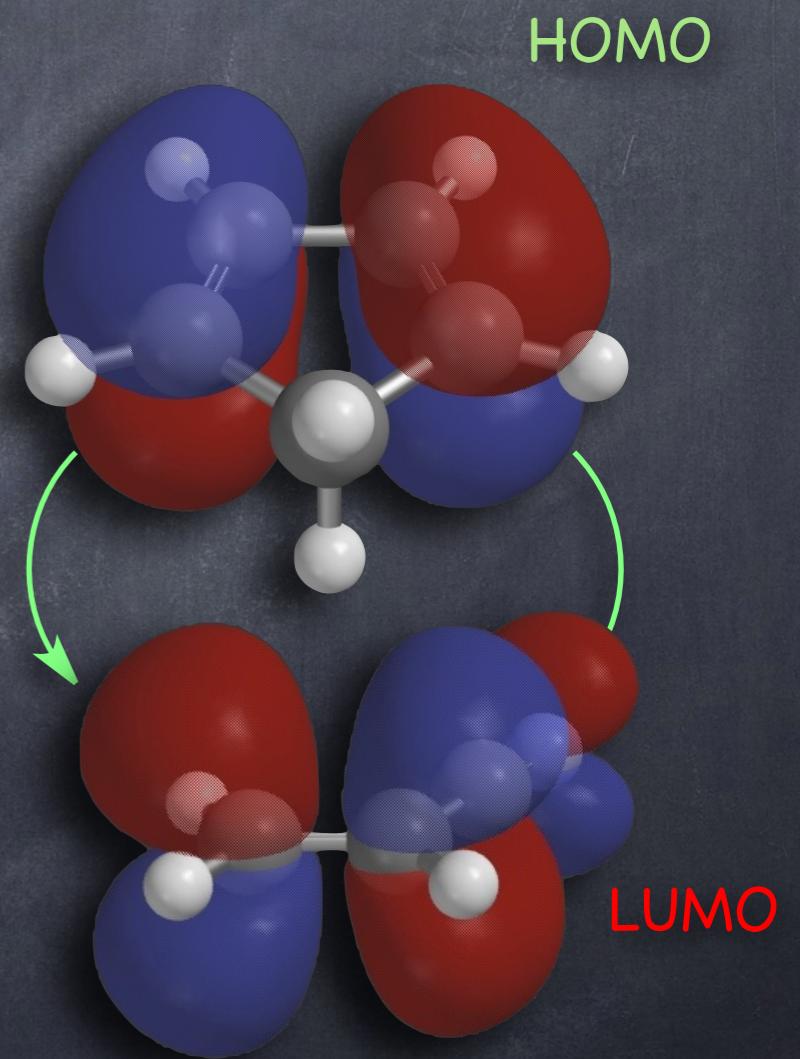


$$c^1 = 0.81; c^2 = -0.81$$

Reactividade Química

• Reactividade química e simetria orbital.

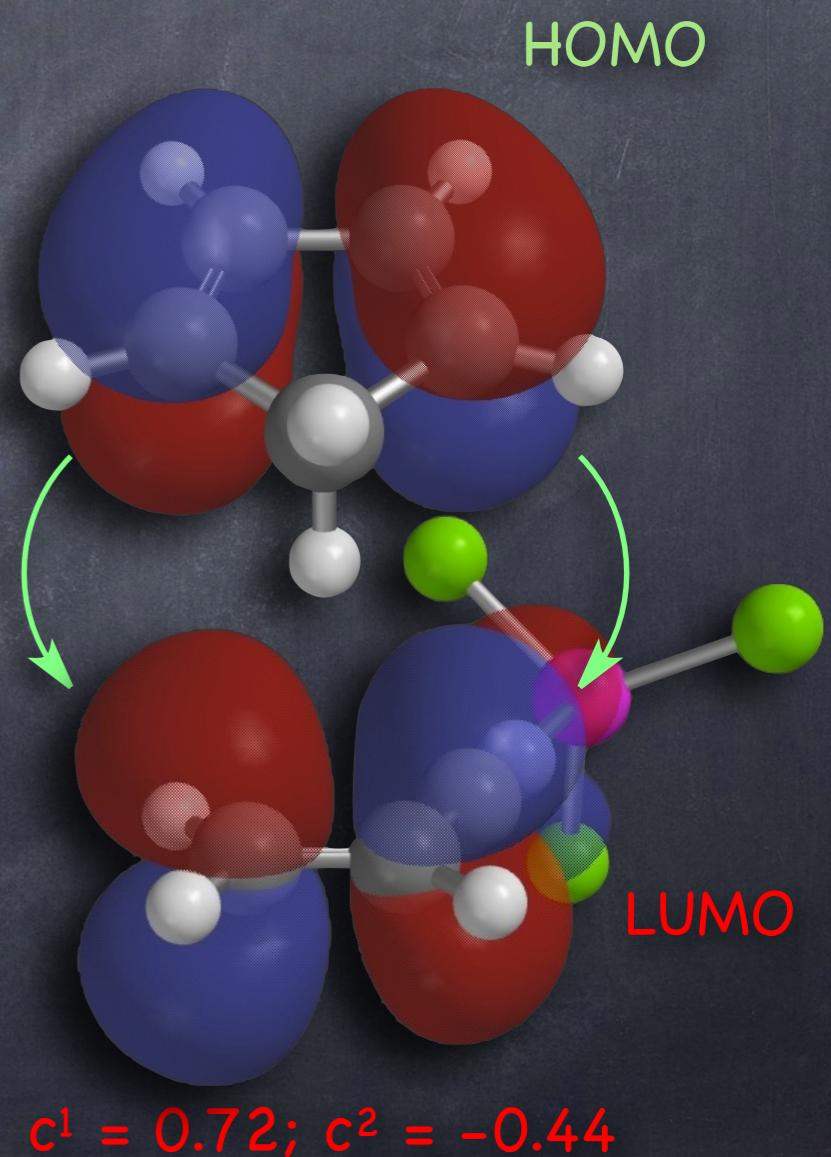
- Por outro lado, quando o **dienófilo** é o **acrilonitrilo**, os valores dos coeficientes de participação das OA **alteram-se**. O que apresenta o valor mais elevado corresponde ao carbono que aceita mais facilmente os **eletrões** doados pela **HOMO** do **dieno**. Assim, a reacção segue um mecanismo concertado mas assíncrono.



$$c^1 = 0.74; c^2 = -0.58$$

Reactividade Química

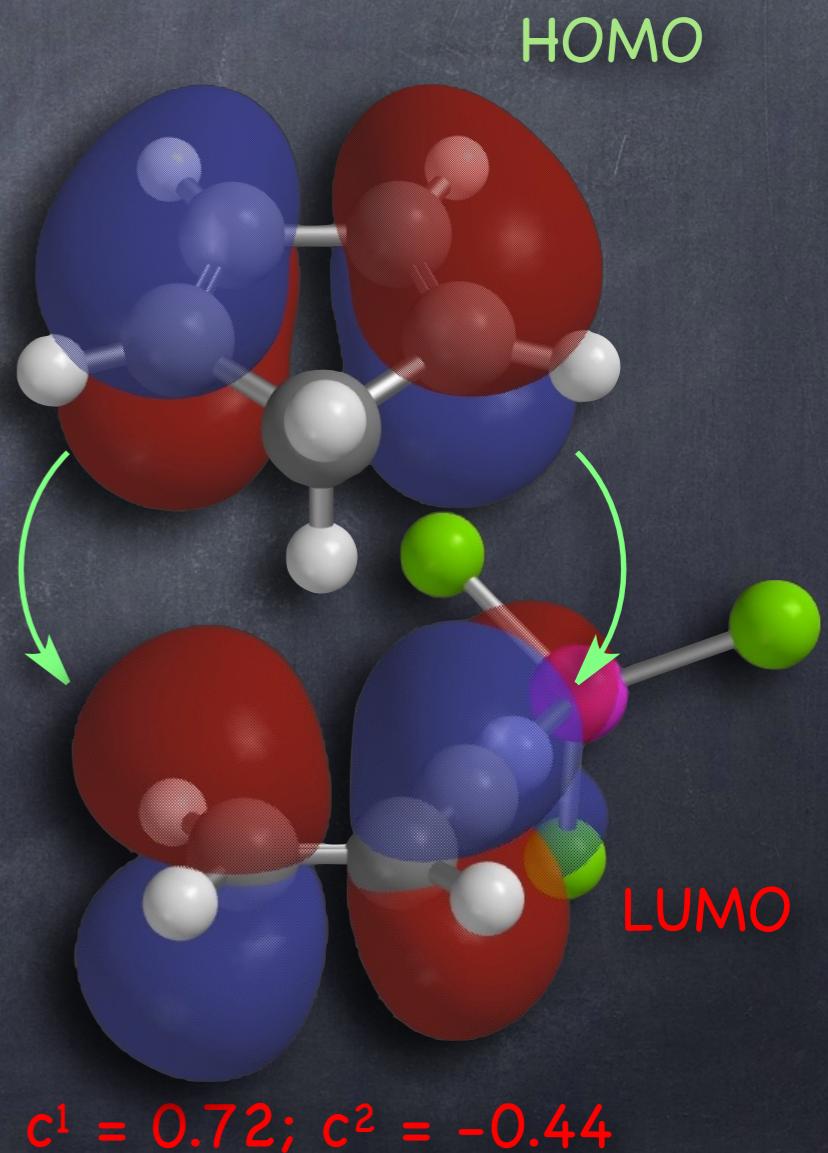
- Reactividade química e simetria orbital.
- Por outro lado, quando o **dienófilo** é o **acrilonitrilo**, os valores dos coeficientes de participação das OA **alteram-se**. O que apresenta o valor mais elevado corresponde ao carbono que aceita mais facilmente os **eletrões** doados pela **HOMO** do **dieno**. Assim, a reacção segue um mecanismo concertado mas assíncrono.
- O efeito torna-se ainda mais evidente, quando o **nitrilo** é activado com um **ácido de Lewis**.



Reactividade Química

• Reactividade química e simetria orbital.

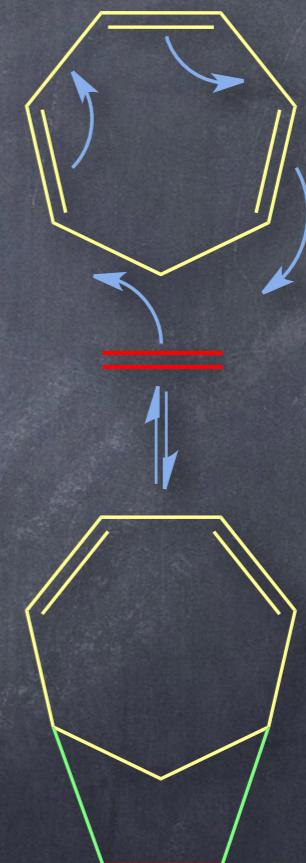
- Concluimos então que a TOF permite não só decidir se uma determinada reacção química pode ou não acontecer, devido à simetria relativa das OMs de fronteira dos reagentes mas, também, permite prever a geometria dos ETs.
- Em última análise, a TOF permite prever a estereoselectividade das reacções químicas (o modo como os reagentes se aproximam), por análise dos valores relativos dos coeficientes de participação das OMs de fronteira.



Reactividade Química

• Reactividade química e simetria orbital.

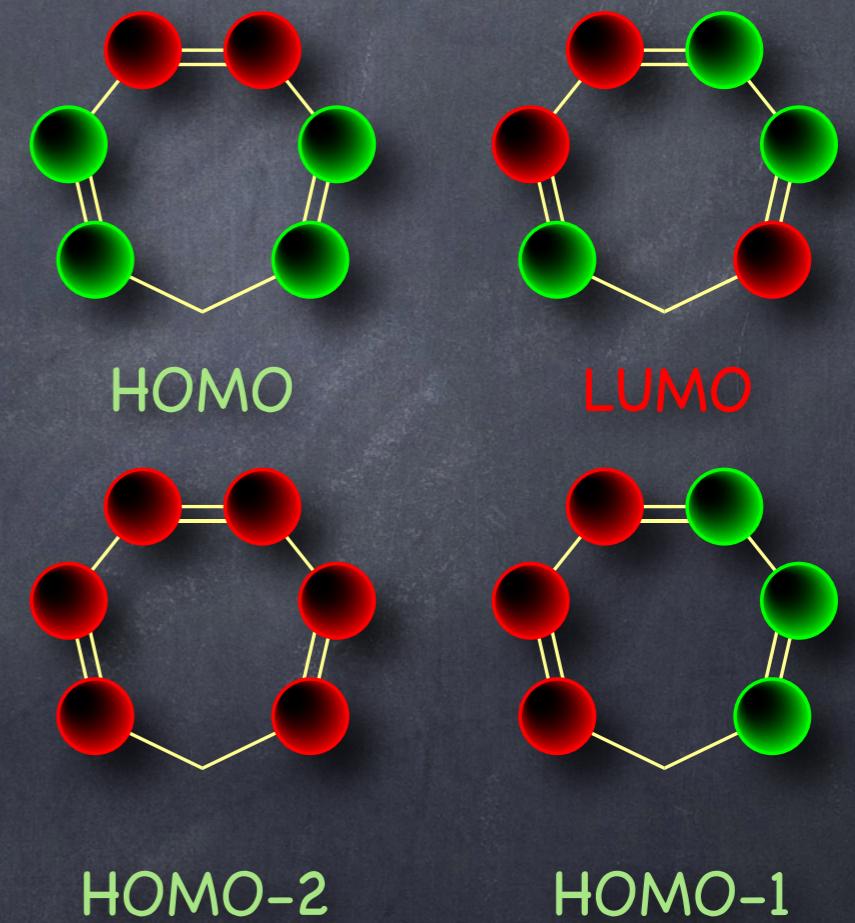
- Como exercício, vamos tentar prever se o composto ao lado, poderia reagir com etileno, segundo um ET semelhante ao que calculámos para a reacção de DA.
- Assumindo que a reacção acontecerá entre a HOMO do trieno e a LUMO do etileno, e como já conhecemos a LUMO deste reagente, teremos de calcular a HOMO do trieno.



Reactividade Química

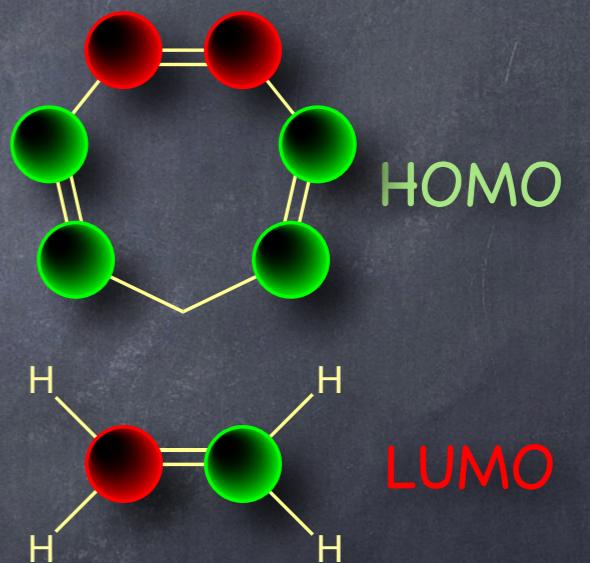
• Reactividade química e simetria orbital.

- Como exercício, vamos tentar prever se o composto ao lado, poderia reagir com etileno, segundo um ET semelhante ao que calculámos para a reacção de DA.
- Assumindo que a reacção acontecerá entre a HOMO do trieno e a LUMO do etileno, e como já conhecemos a LUMO deste reagente, teremos de calcular a HOMO do trieno.



Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Como exercício, vamos tentar prever se o composto ao lado, poderia reagir com etileno, segundo um ET semelhante ao que calculámos para a reacção de DA.
- Assumindo que a reacção acontecerá entre a HOMO do trieno e a LUMO do etileno, e como já conhecemos a LUMO deste reagente, teremos de calcular a HOMO do trieno.
- Como podemos concluir, a reacção será proibida por simetria.



Reactividade Química

• Reactividade química e simetria orbital.

- Como exercício, vamos tentar prever se o composto ao lado, poderia reagir com etileno, segundo um ET semelhante ao que calculámos para a reacção de DA.
- Assumindo que a reacção acontecerá entre a HOMO do trieno e a LUMO do etileno, e como já conhecemos a LUMO deste reagente, teremos de calcular a HOMO do trieno.
- Como podemos concluir, a reacção será proibida por simetria.

