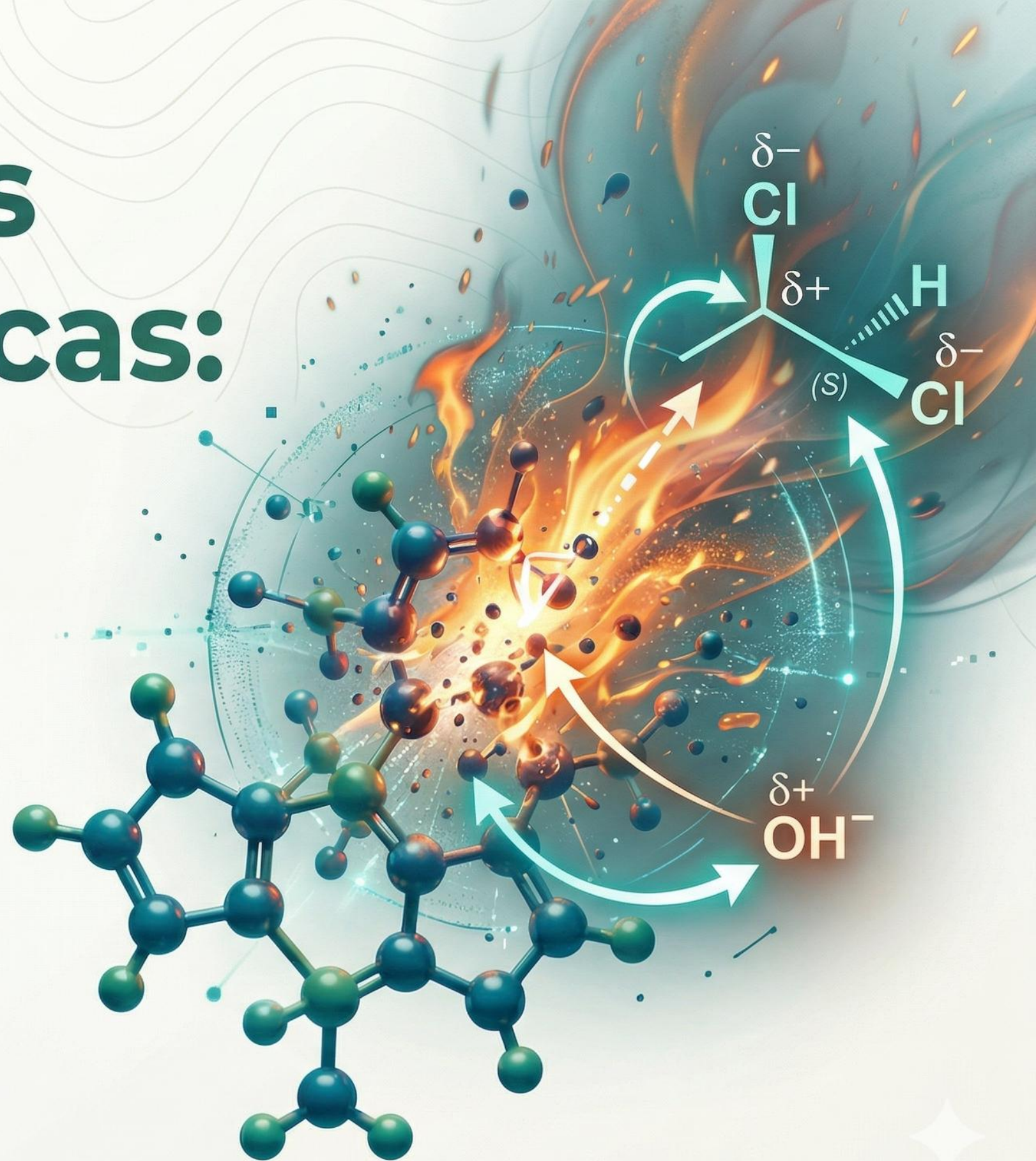


Mecanismos das Reações Orgânicas: Entendendo o Passo a Passo

Unidade 2

Professor Carlos Júnior



A Força Motriz das Reações: Termodinâmica e Cinética

Olá, meus amados!

Professor Carlos Júnior

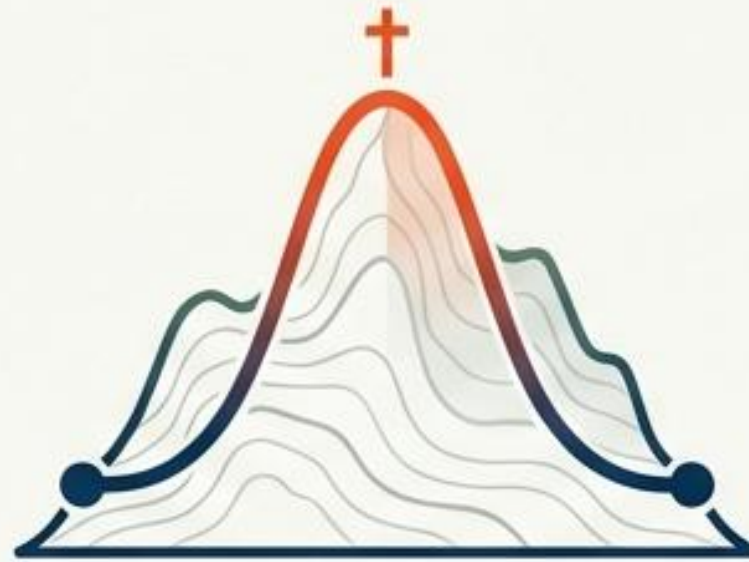


O Mapa da Nossa Jornada de Hoje



O Destino vs. O Caminho

Diferenciar a termodinâmica da cinética nas reações.



A Anatomia do Relevo

Interpretar mapas de coordenada de reação de ponta a ponta.



Fantasmas e Entidades

Separar o estado de transição efêmero do intermediário tangível.

Termodinâmica: Pagando o Preço Energético para Reagir

Visão da Bancada



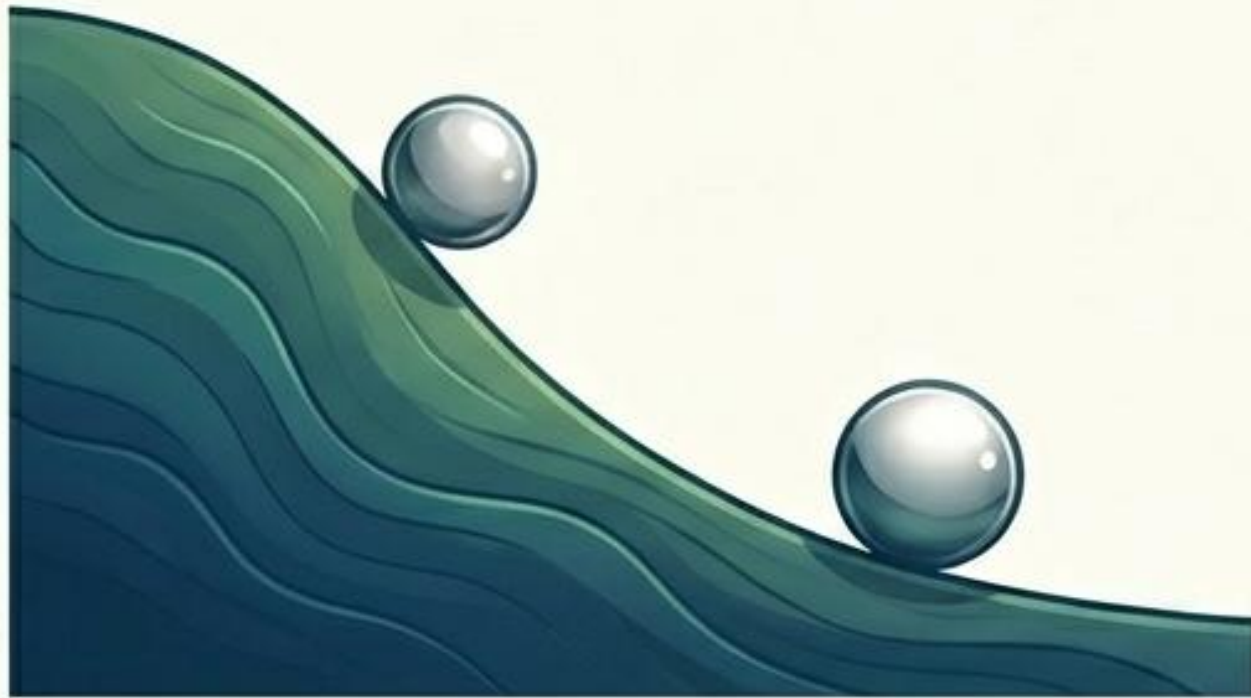
Visão Analítica

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

- ΔG (Energia Livre): A moeda que dita se a reação tem permissão para acontecer.
- ΔH (Entalpia): O balanço de quebra e formação de ligações (calor).
- ΔS (Entropia): A desordem e a liberdade molecular.

A Ladeira Topográfica: Exergônica vs. Endergônica

Exergônica ($\Delta G < 0$)



- O sistema perde energia livre.
- Formam-se ligações mais fortes.
- Favorecida termodinamicamente.

Endergônica ($\Delta G > 0$)



- O sistema absorve energia livre.
- Exige trabalho contínuo do ambiente.
- Desfavorecida termodinamicamente.

A Ilusão Termodinâmica: Por Que Seu Diamante Não Vira Grafite?

O Fato

O grafite é termodinamicamente mais estável que o diamante ($\Delta G < 0$).



O Paradoxo

Se a conversão é exergônica (ladeira por que ela não ocorre espontaneamente agora mesmo?)

A **Termodinâmica** dita **SE** a reação pode acontecer, mas é totalmente cega para o **TEMPO**.

A Cinética Responde: A Muralha Intransponível no Caminho



A Barreira Física e Energética

- Reações favoráveis podem ser paralisadas.
- A quebra das ligações originais exige um 'pedágio' antecipado.
- O diamante está preso atrás de uma muralha cinética colossal.

Energia de Ativação (E_a): O Pedágio Obrigatório da Reação

$$k = A e^{-E_a/RT}$$



Barreira Baixa

Reação instantânea à temperatura ambiente. O pedágio é barato.



Barreira Alta

Reação infinitamente lenta. As moléculas não possuem fundos para pagar o pedágio (o caso do diamante).

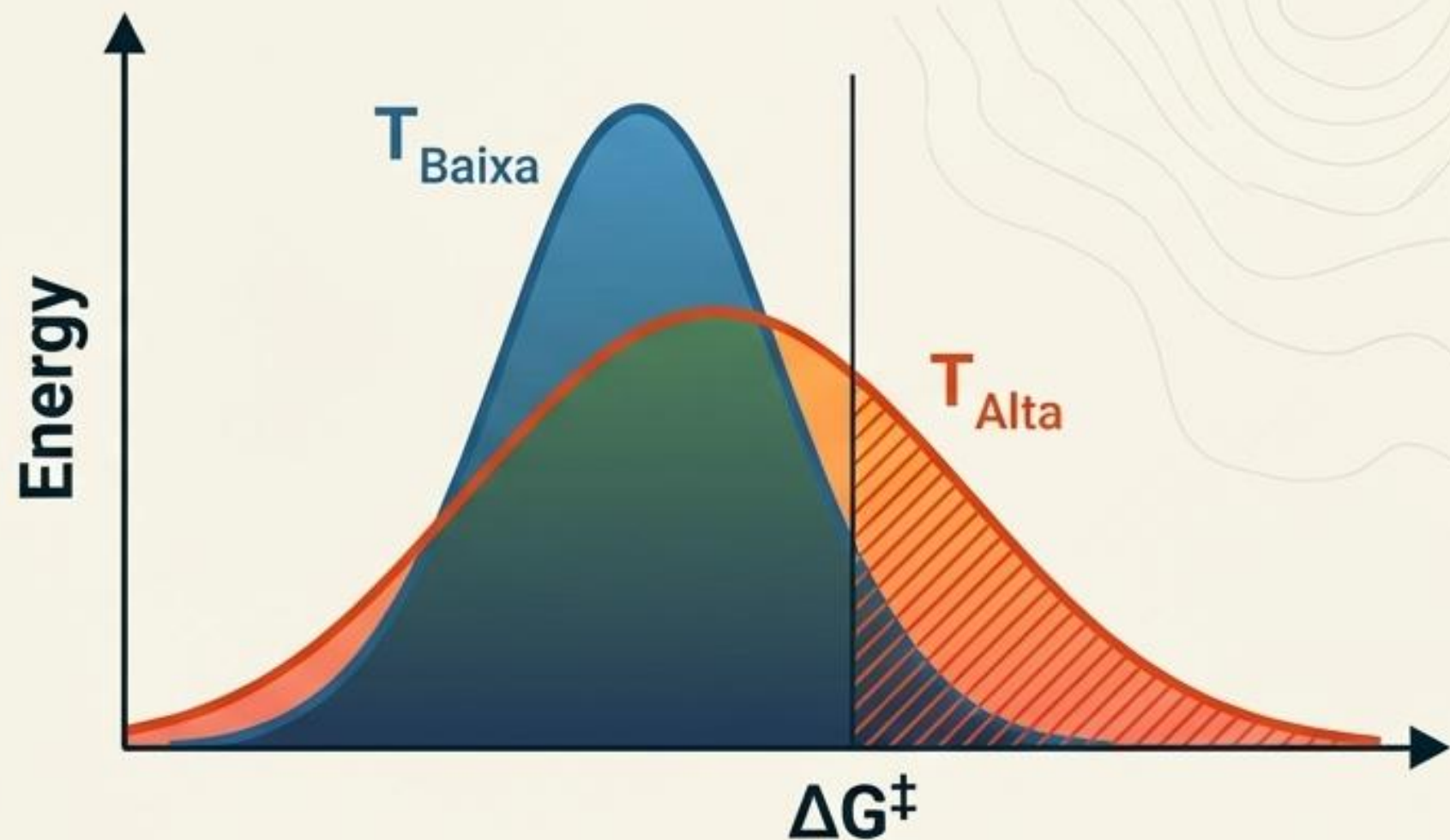


Calor e Colisões: Empurrando Moléculas Sobre a Montanha

Macro

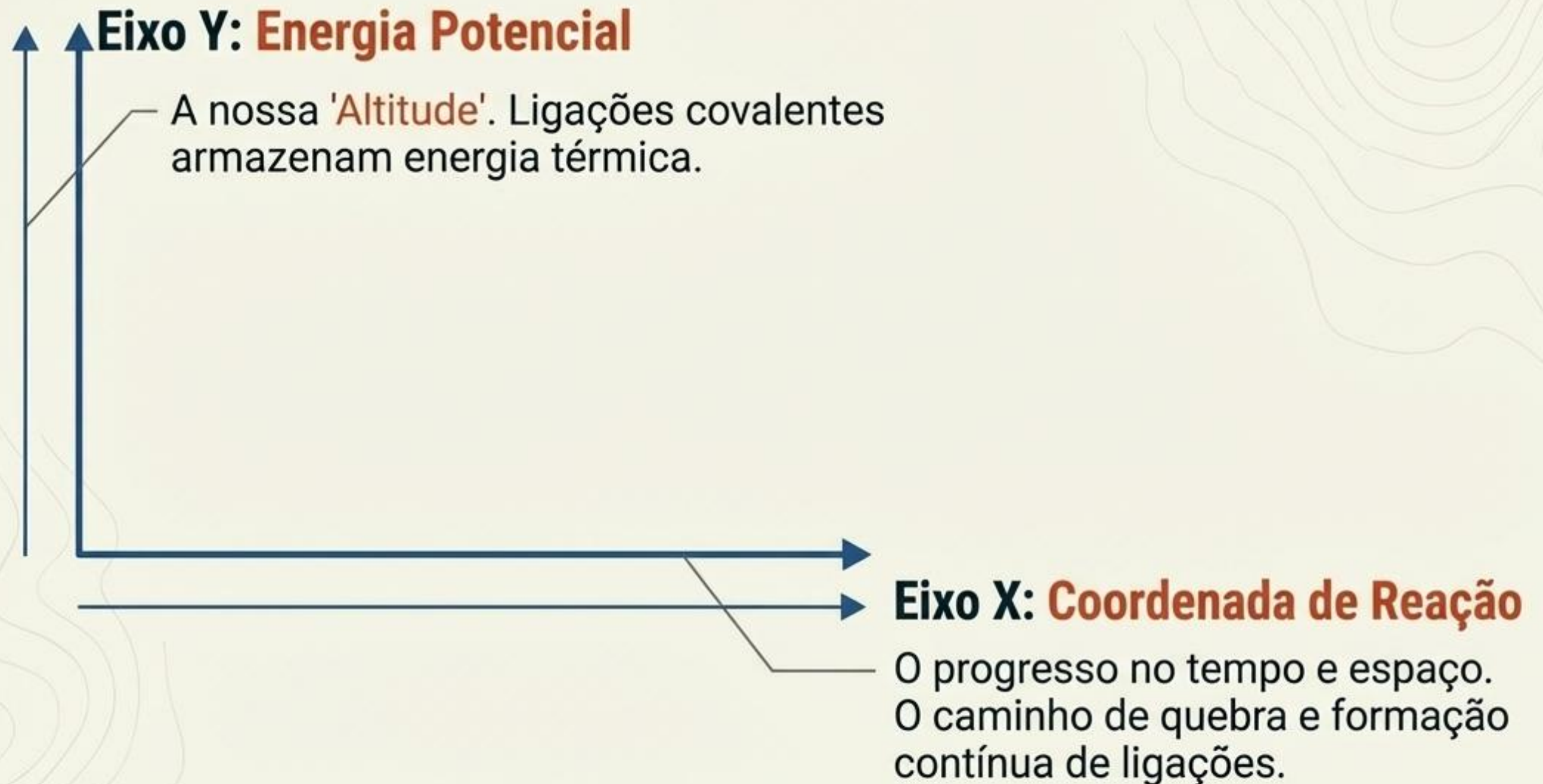


Micro

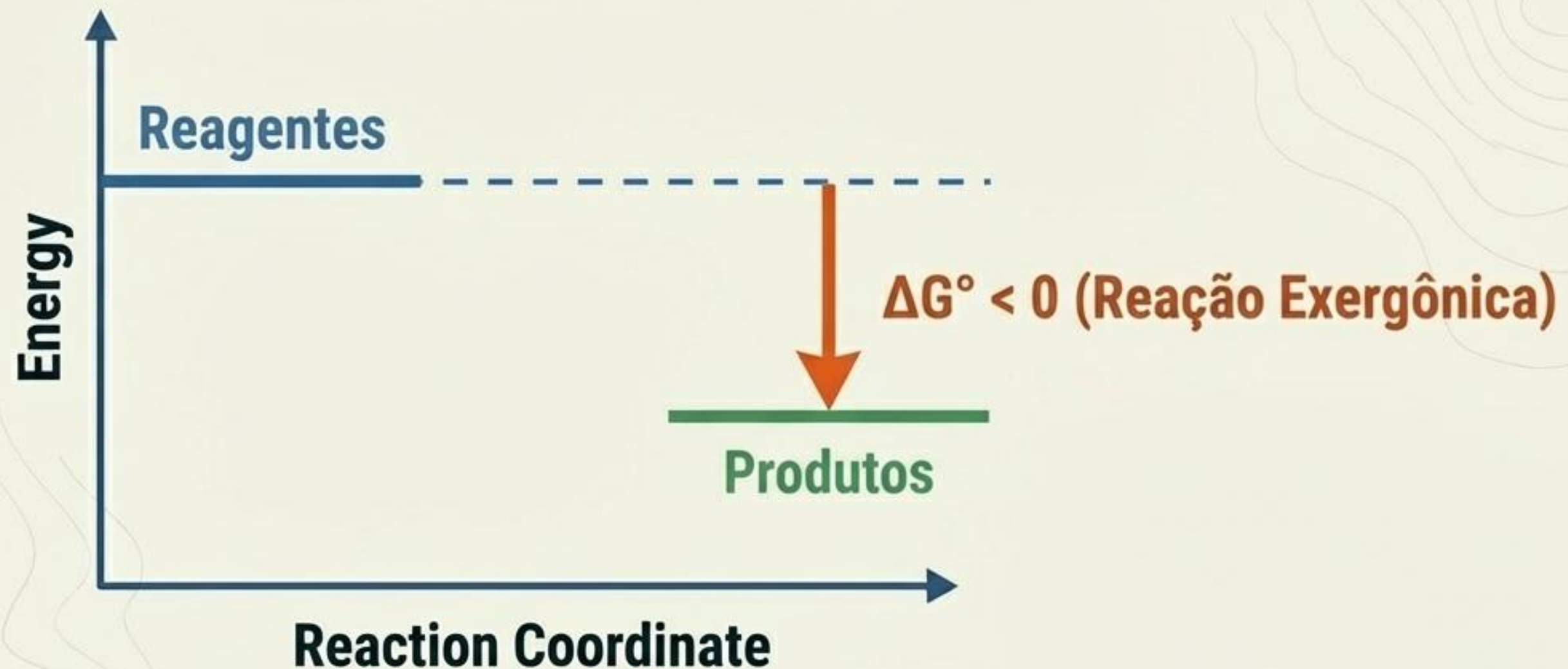


O aumento da temperatura alarga a curva, jogando uma fatia maior da população molecular acima da linha de corte da Energia de Ativação.

Construindo o Mapa Topográfico da Reação: Os Eixos

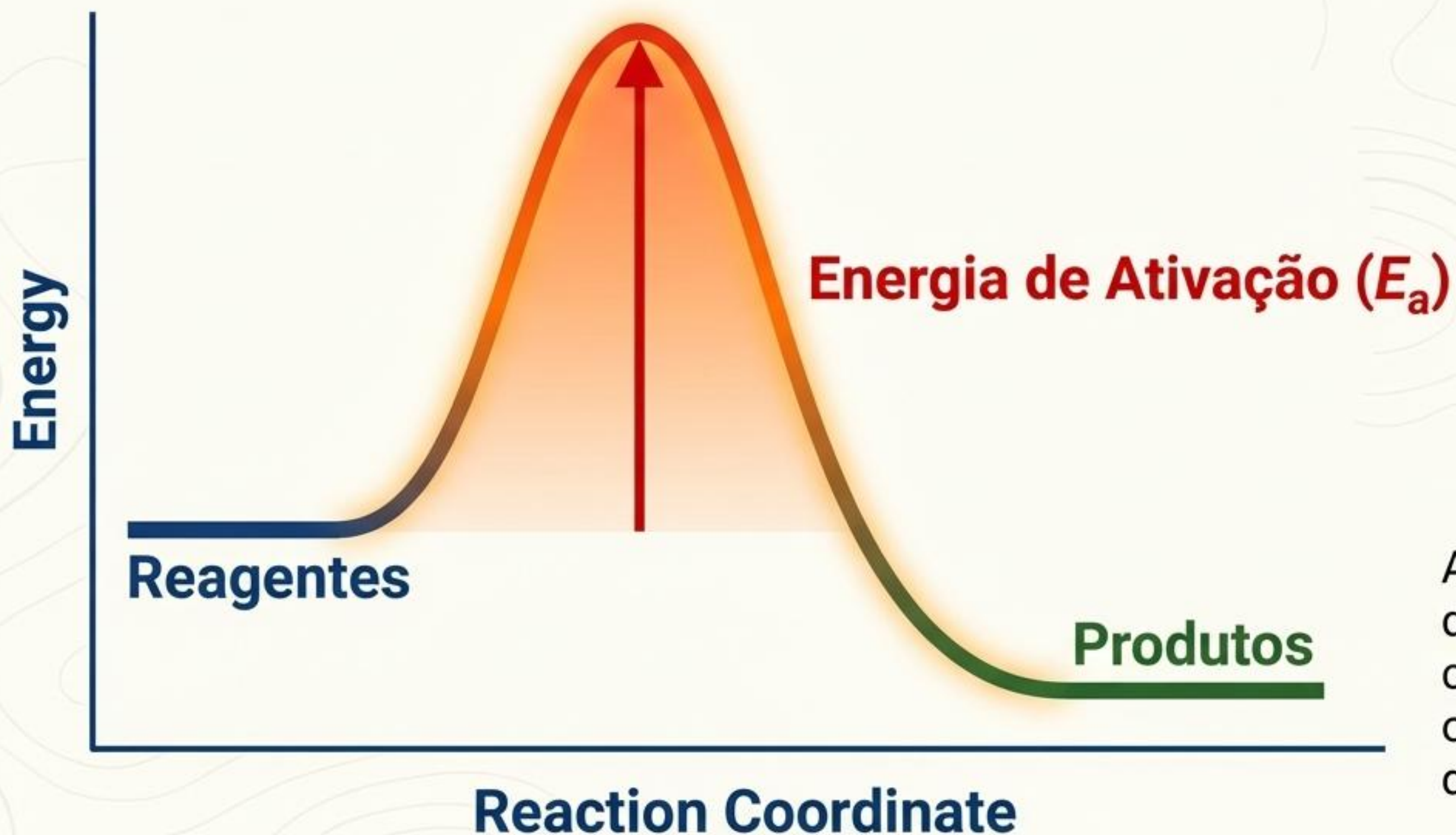


Desenhando os Terrenos: O Ponto de Partida e o Destino



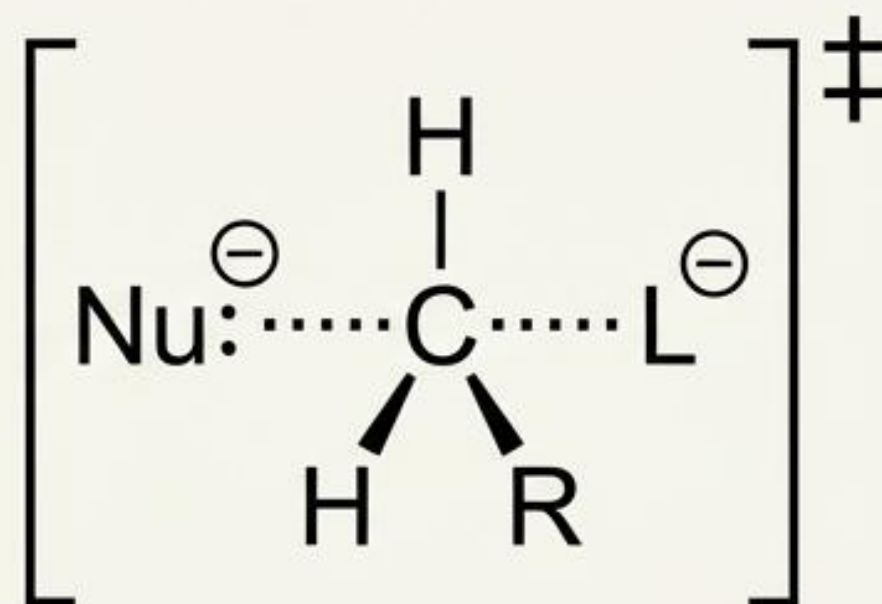
Se os Produtos habitam um vale mais profundo, a descida topográfica libera energia.

Desenhando a Montanha: O Cume do Perfil de Energia



A **alfabetização visual** do químico orgânico está completa. Toda jornada obriga a subir antes de descer.

O Fantasma no Cume: O Estado de Transição (\ddagger)



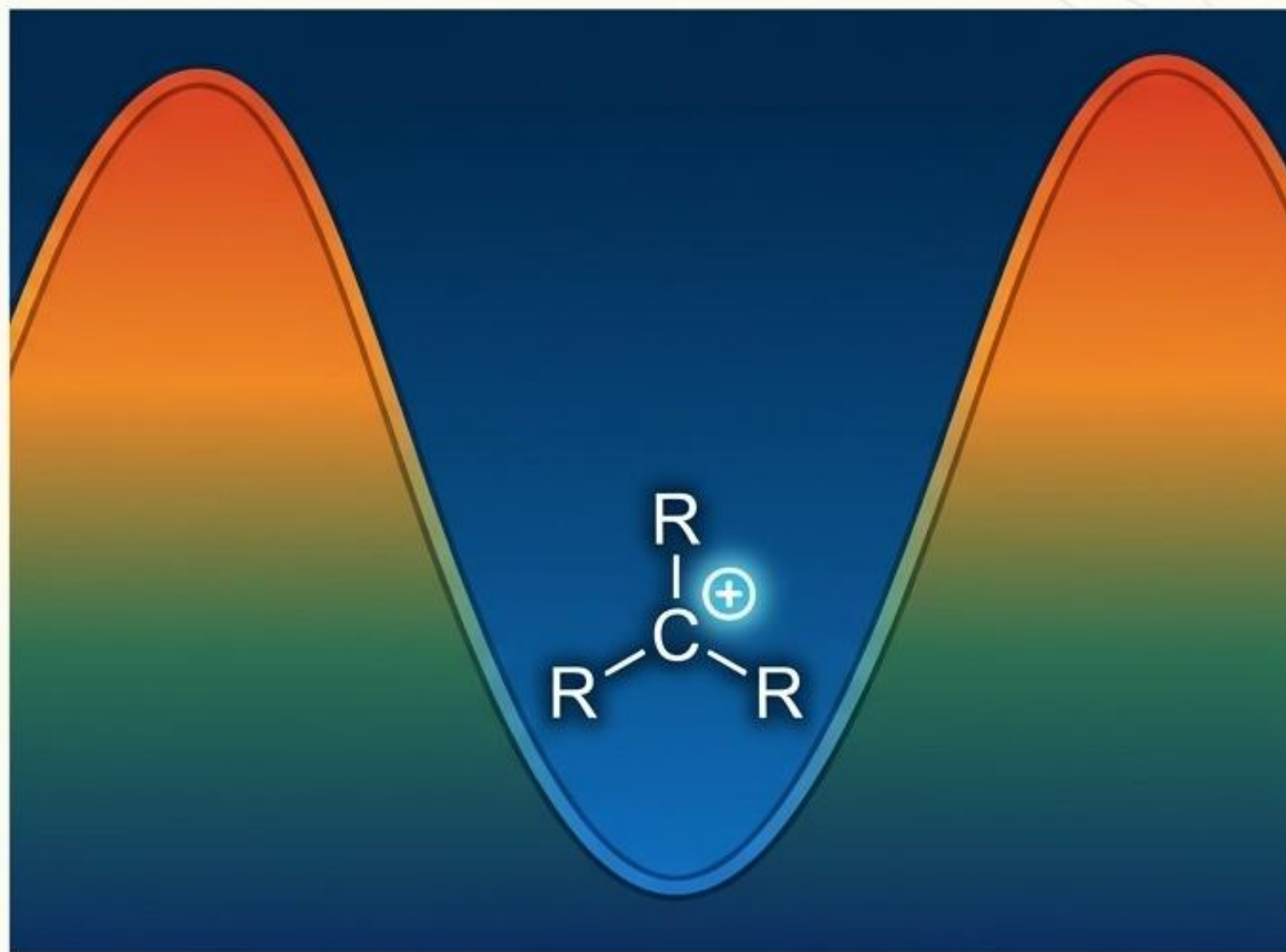
O momento de tensão máxima.

- Vibração molecular efêmera ($\sim 10^{-12}$ s).
- Ligações esticadas, quebrando e formando em sincronia perfeita.
- O Fantasma: Jamais pode ser isolado em um frasco. É apenas uma passagem.

A Entidade no Vale: O Intermediário

Um acampamento base no meio da cordilheira.

- É um mínimo local de energia.
- A Entidade: Tem tempo de vida finito e ligações reais.
- Pode ser detectado por espectroscopia ou isolado sob frio extremo.



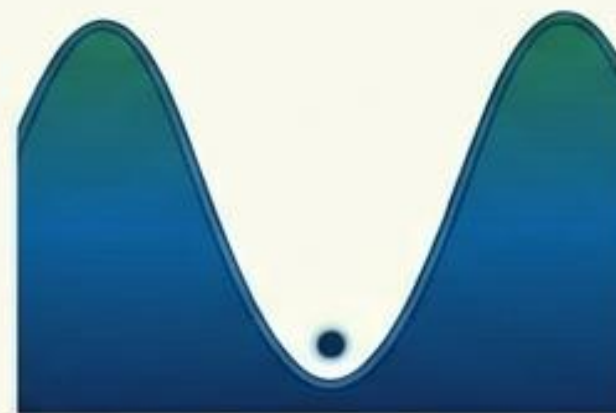
Diagnóstico Visual: Pico Inalcançável vs. Vale Real



Natureza: Máximo absoluto de Energia.

Estrutura: Ligações pontilhadas em sincronia.

Realidade: O Fantasma. Não isolável, tempo de vida irrelevante.

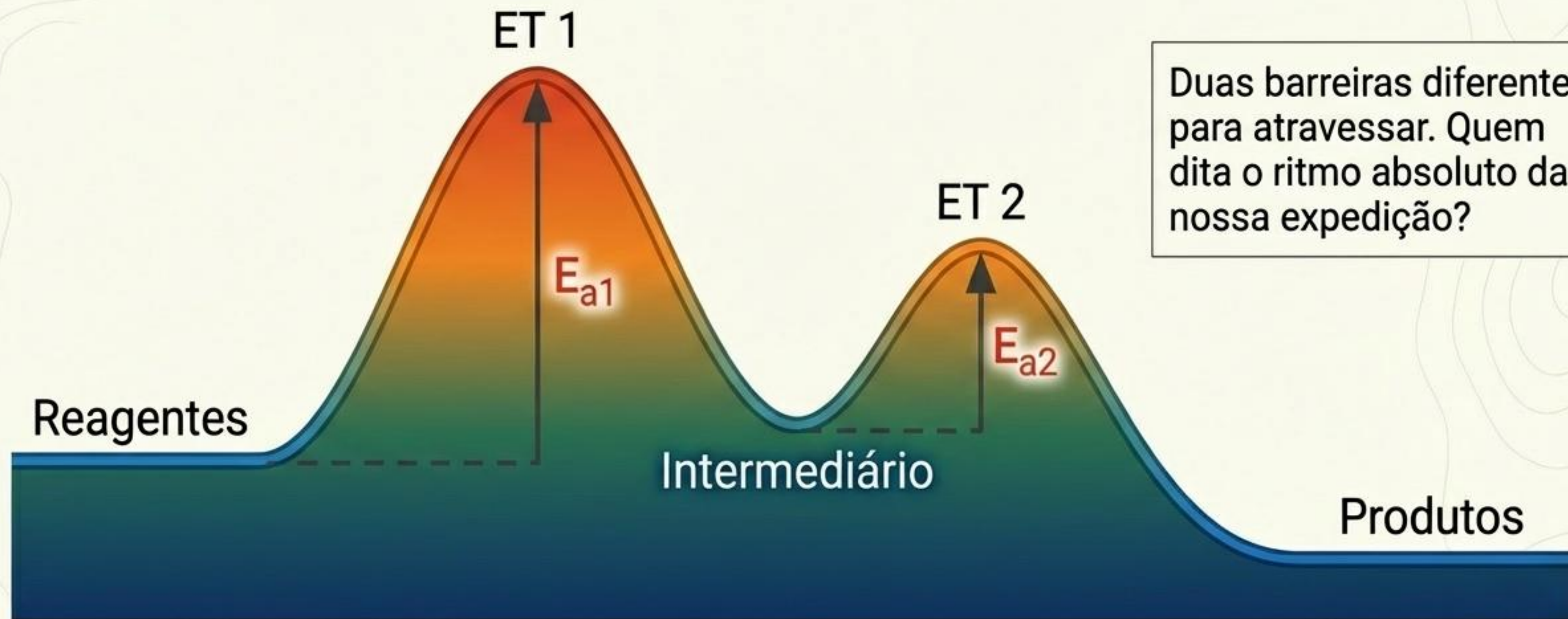


Natureza: Mínimo local de Energia.

Estrutura: Espécie química definida (íon, radical).

Realidade: A Entidade. Teoricamente ou fisicamente isolável.

Expedições Longas: Mapeando Rotas em Múltiplas Etapas



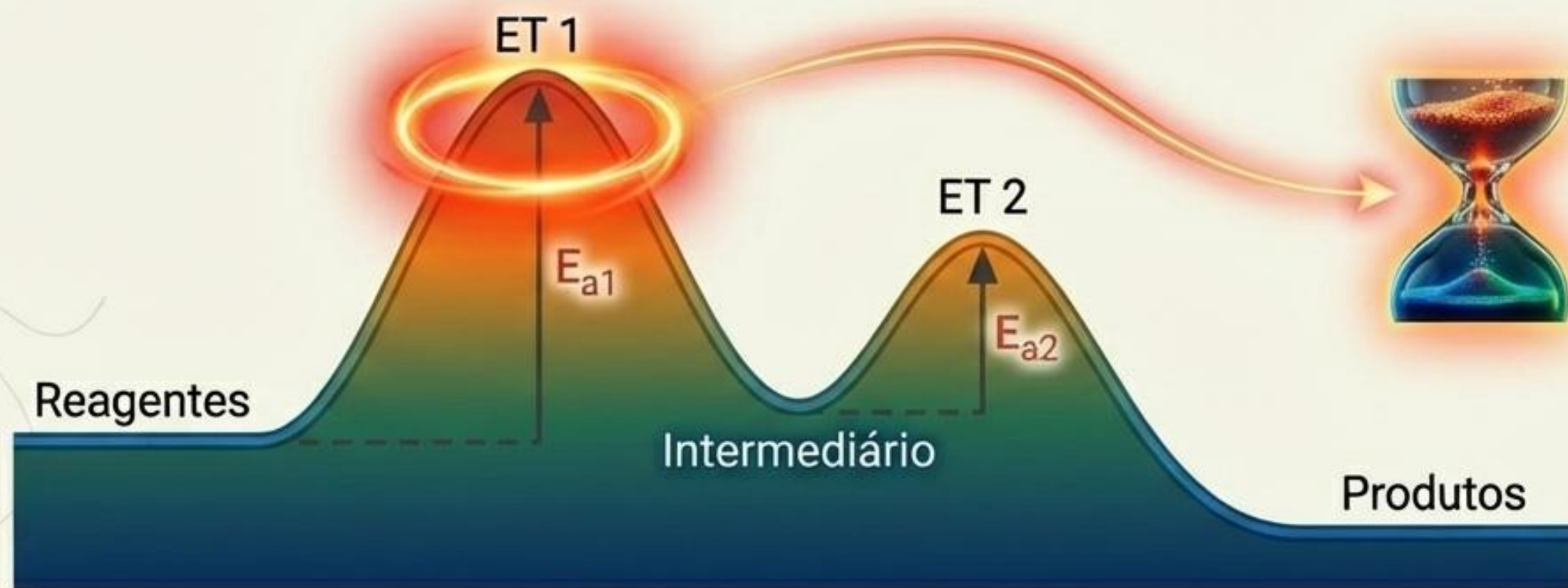
Duas barreiras diferentes para atravessar. Quem dita o ritmo absoluto da nossa expedição?

O Gargalo da Bancada: A Etapa Determinante da Velocidade



- A velocidade global de um mecanismo complexo NUNCA é mais rápida que sua etapa mais lenta.
- A areia (moléculas) é obrigada a esperar na passagem mais estreita.
- Esta é a Etapa Determinante da Velocidade (EDV).

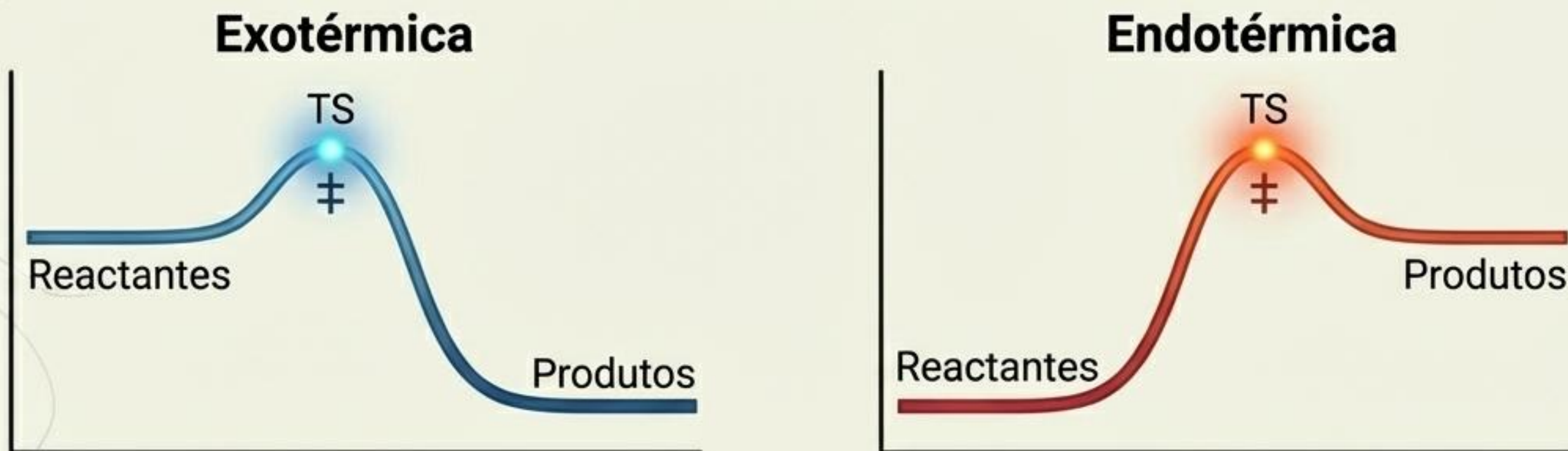
Encontrando o Gargalo no Gráfico



Como identificar a etapa lenta:

Busque o pico mais formidável a partir do seu próprio ponto de partida. A maior E_a dita todo o relógio da reação. Se um químico industrial quer acelerar o processo, ele deve focar **exclusivamente** em dinamitar esta montanha.

O Postulado de Hammond: O Que Acontece no Escuro?



**“Diga-me com quem andas em energia,
e te direi quem és em estrutura.”**

O estado de transição assume a geometria e a distribuição de carga da espécie da qual ele está mais próximo em energia.

A Grande Síntese: Termodinâmica vs. Cinética

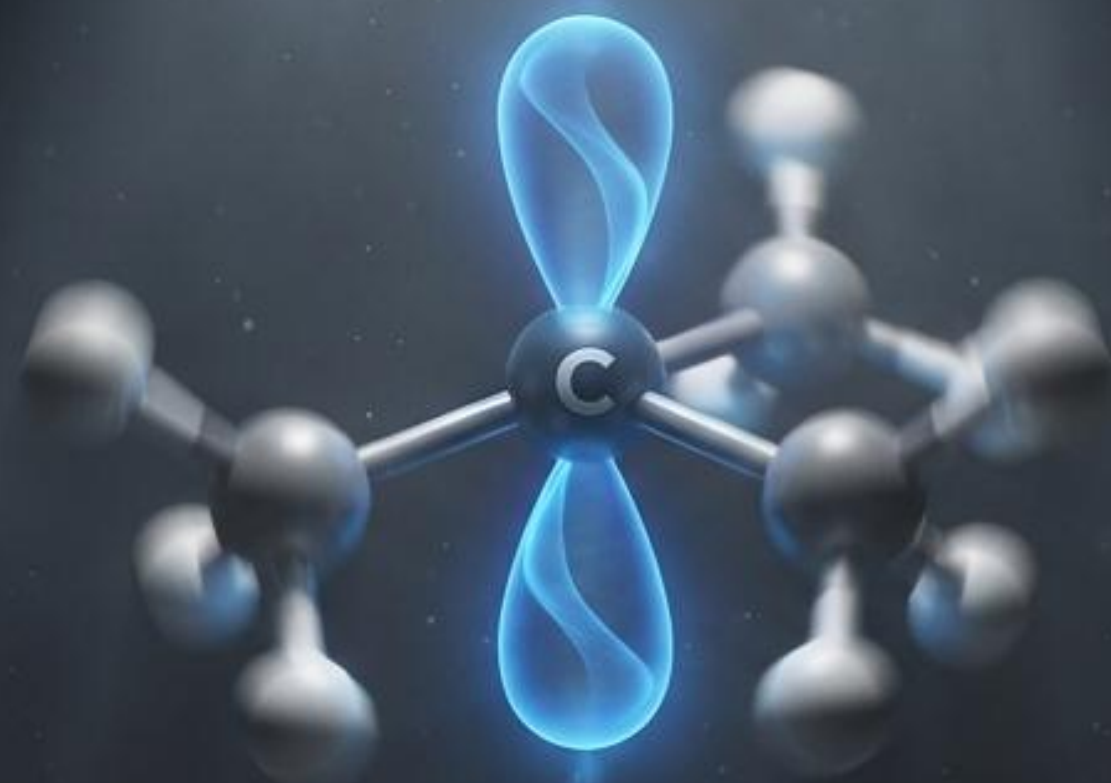
TERMODINÂMICA O Destino	CINÉTICA O Caminho
Foco: Estabilidade & Equilíbrio	Foco: Velocidade & Tempo
Operador: Variação de Energia Livre (ΔG)	Operador: Energia de Ativação (E_a)
Domínio no Gráfico: Eixo Y (A diferença de altitude entre início e fim)	Domínio no Gráfico: Eixo X (O tamanho do cume a ser escalado)

Próximos Passos: Quem Habita os Vales Escuros?

Vimos que rotas complexas exigem acampamentos nos vales (intermediários).
Mas quem são essas entidades fugazes? Como elas resistem e ditam a química?
Na próxima aula desvendaremos: **Os Carbocátions, Os Carbânions e Os Radicais!**



**Até a próxima,
meus amados!**



Os Atores Temporários

Compreendendo a lógica por trás da instabilidade e a dança dos elétrons na Química Orgânica.

Guia para Licenciatura em Química

Foco: Explorando os bastidores dos mecanismos de reação sem depender da memorização mecânica.

O Fim da “Decoreba”

A Regra de Ouro Universal: A natureza odeia o acúmulo de carga e adora a deslocalização.



Objetivo 1: Conhecer as arquiteturas geométricas dos três grandes intermediários do carbono.

Objetivo 2: Dominar os fatores eletrônicos de estabilização (Efeito Indutivo, Hiperconjugação e Ressonância) usando lógica, não tabelas.

Carbocátions: A Fome por Elétrons

(Before)



A Origem:
Formados via
Quebra Heterolítica

(After)



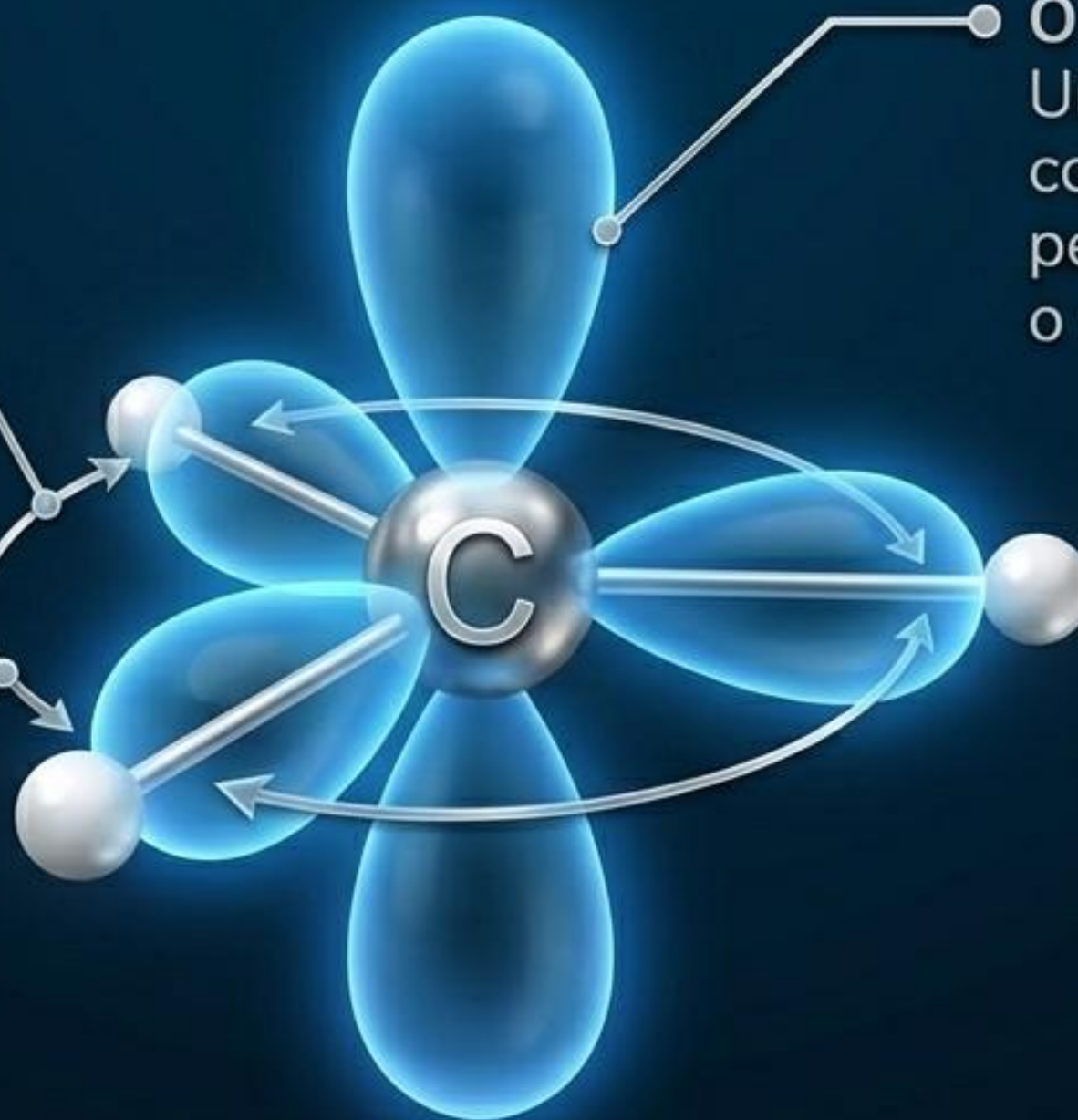
O Déficit: O átomo central fica com apenas 6 elétrons na camada de valência. Não atinge o octeto.

O Resultado: Carga formal +1. Um verdadeiro "buraco negro" eletrostático, desesperado por densidade eletrônica.

A Arquitetura do Vazio

Hibridização:
Muda para sp^2

Geometria:
Trigonal plana
(ângulos exatos de 120°)



O Calcanhar de Aquiles:
Um orbital p puro e completamente vazio, perpendicular ao plano. É o alvo exato para o ataque.

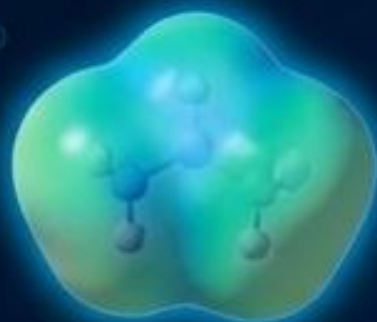
Para minimizar a repulsão entre os 3 pares de elétrons restantes, o carbono altera sua arquitetura íntima.

Sobrevivendo à Fome: O Efeito Indutivo

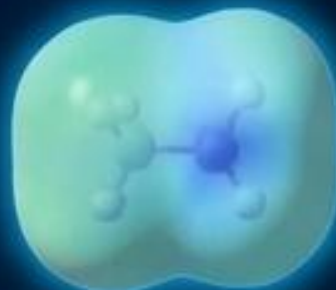
Uma carga dividida é uma carga estabilizada!



Metila



Primário (1°)



Secundário (2°)



Terciário (3°)

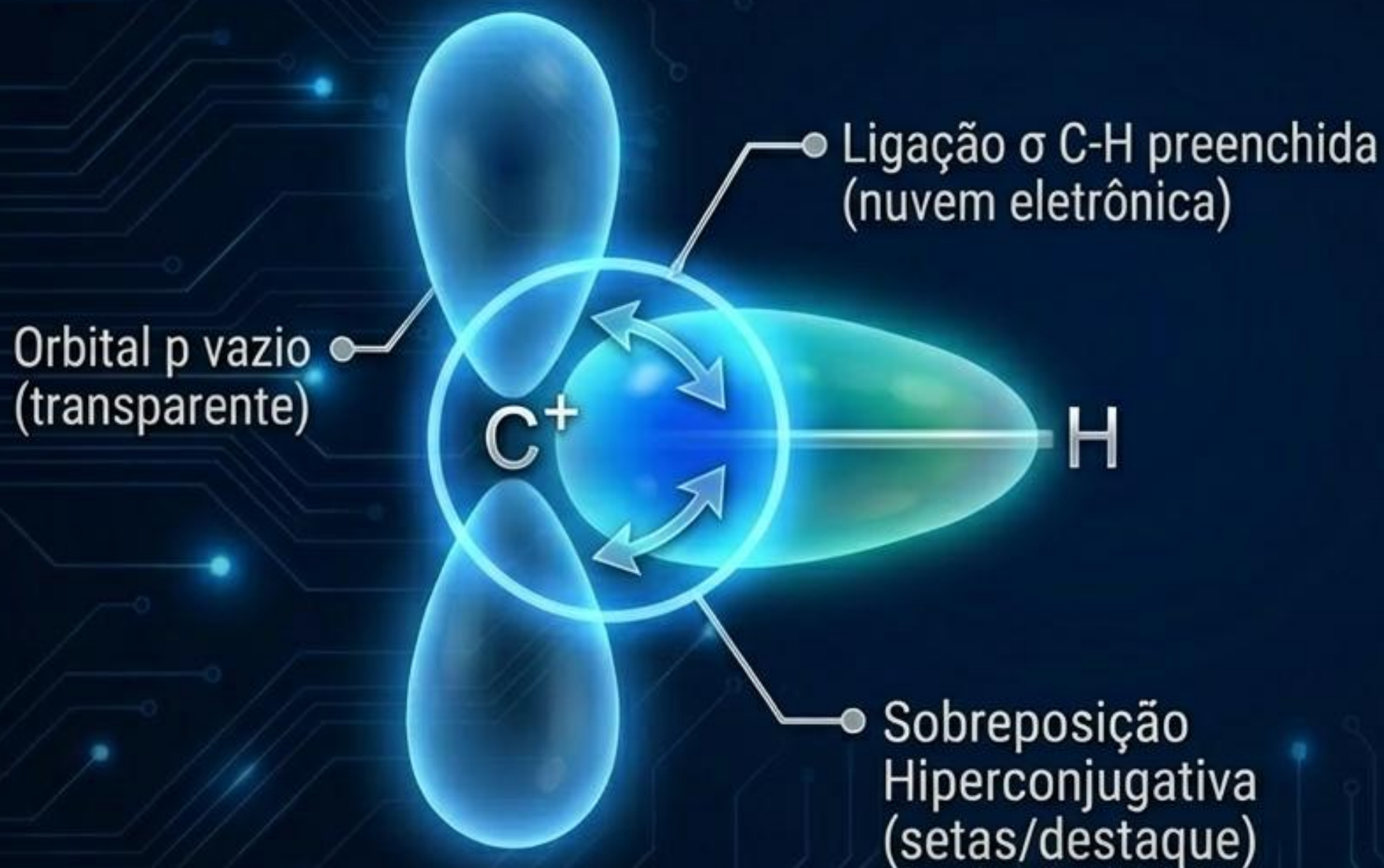
A Lógica: Grupos alquila (ex: metila) atuam como vizinhos solidários, "empurrando" suavemente a densidade eletrônica de suas ligações σ em direção ao carbono deficiente (C^+).



Nota mental: O cátion metila não tem vizinhos; morre de inanição eletrônica.

O Segredo Físico-Químico: Hiperconjugação

O suporte físico real por trás da doação de elétrons.



O Mecanismo:

Deslocalização parcial de elétrons de uma ligação σ (C-H ou C-C) adjacente preenchida para o orbital p vazio.

A Regra Espacial:

Acontece porque os orbitais estão paralelos e próximos o suficiente para "se tocarem". Quanto mais carbonos α , maior a hiperconjugação.

Radicais Livres: A Busca pelo Par



A Origem: Formados por Quebra Homolítica (frequentemente iniciada por calor Δ ou luz $h\nu$). A ruptura é igualitária.

O Déficit: Espécies neutras (carga 0), mas com apenas 7 elétrons na camada de valência.

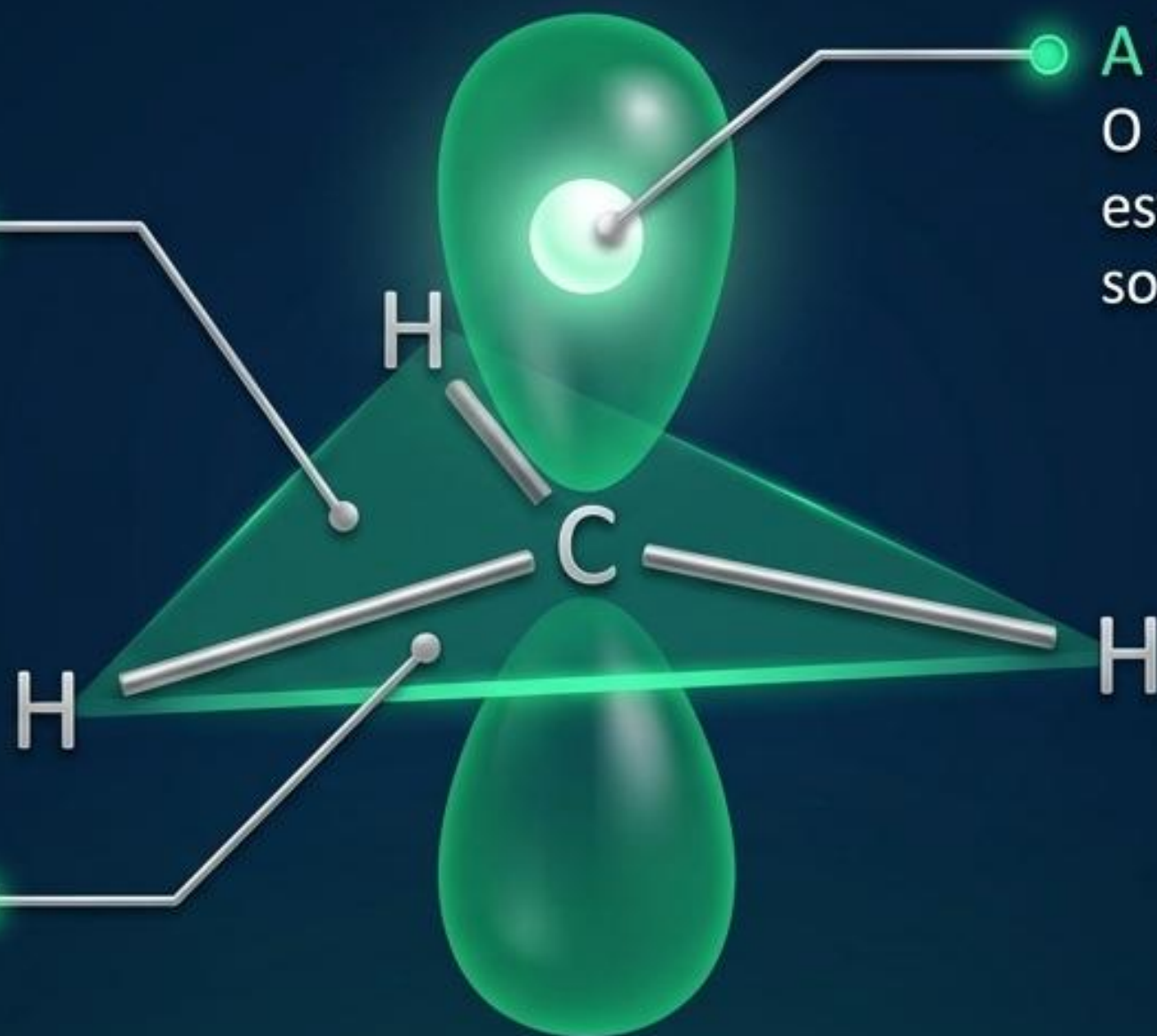


Ainda possuem 'fome' de elétrons, pois um elétron solitário busca desesperadamente seu par para completar o octeto.

A Geometria Quase Plana

Hibridização:
Predominantemente sp^2

Geometria:
Trigonal plana



A Diferença Crucial:

O orbital p perpendicular não está vazio; ele abriga o elétron solitário (semipreenchido).

A estrutura é incrivelmente similar à dos carbocátions.

Estabilidade Radicalar



Como o átomo central ainda é **deficiente** em elétrons (7 elétrons não fazem um octeto), a lógica de estabilização é exatamente a mesma.

- **A Hiperconjugação ataca novamente:** Ligações σ vizinhas doam densidade eletrônica para o orbital p semipreenchido.

- **Ordem Idêntica:** Terciário > Secundário > Primário > Metila.

Carbânions: O Excesso de Riqueza



A Origem: Quebra heterolítica invertida. O Carbono é mais **eletronegativo** que o metal (ex: Magnésio) e rouba o par de elétrons.



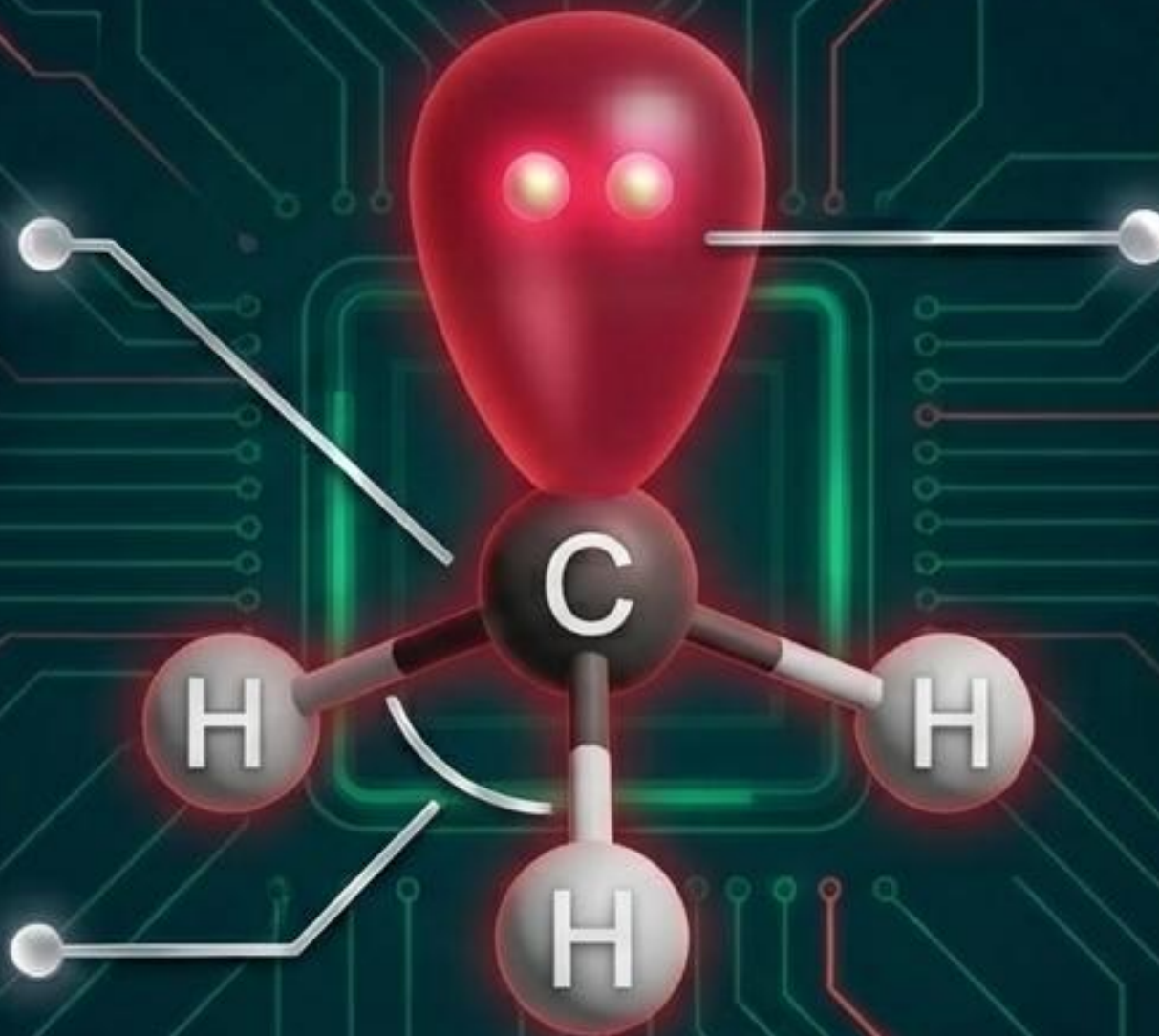
O Cenário Oposto: O carbono atinge o **octeto completo** (8 elétrons), mas agora tem um **elétron a mais** do que seus prótons no núcleo podem equilibrar.

O Resultado: Carga formal -1. Uma **Base de Lewis** (Nucleófilo) extremamente agressiva.

A Arquitetura do Excesso

Hibridização: Adota a arquitetura sp^3 (diferente dos sp^2 vistos antes).

Geometria: Piramidal.

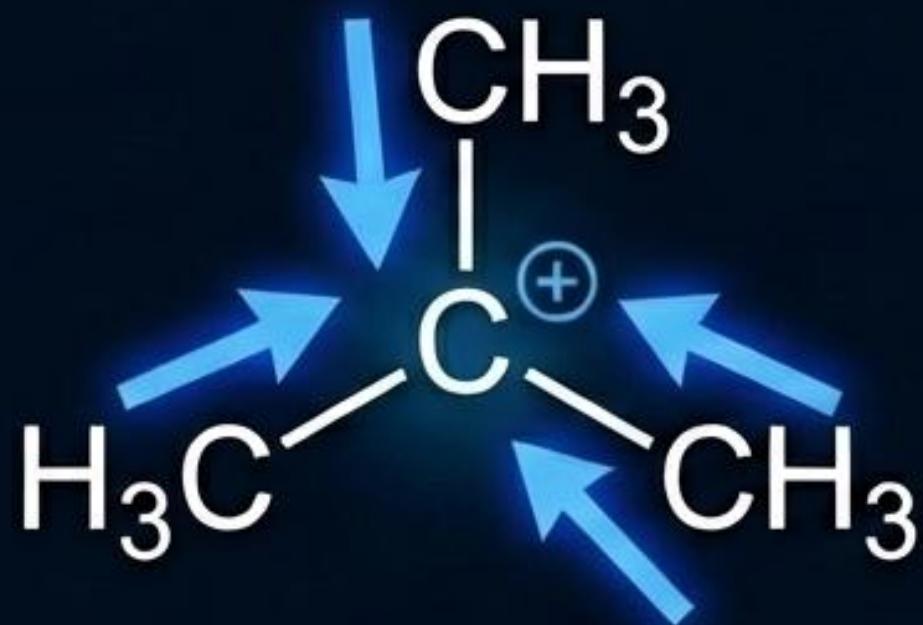


O Foco Eletrostático: Não há orbital p vazio. O par não ligante ocupa um orbital sp^3 , agindo como a 'ponta de lança' que atacará moléculas deficientes.

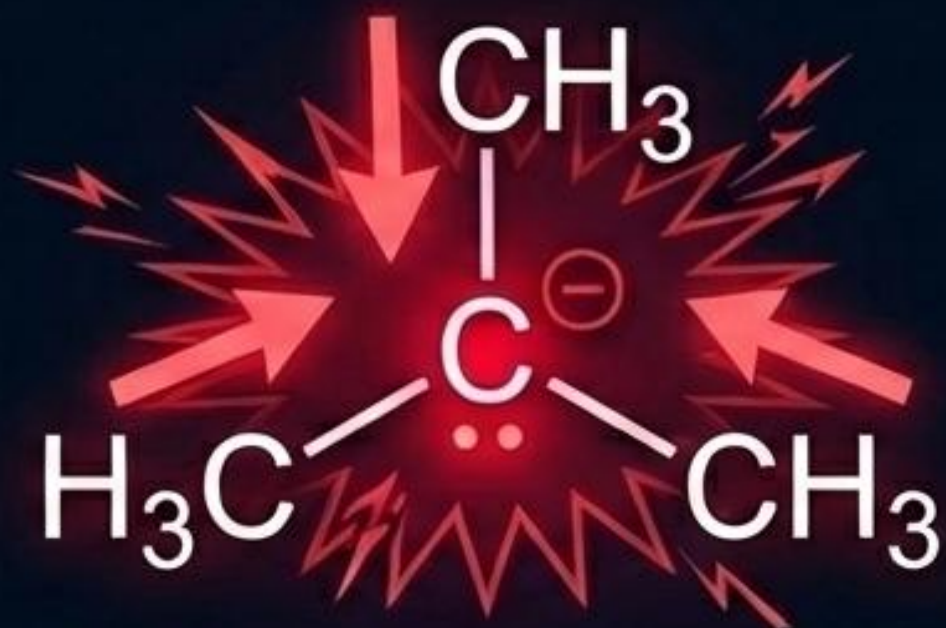
Com 3 ligantes e 1 par solitário (4 domínios eletrônicos), o carbono precisa se **expandir em 3D**.

A Lógica se Inverte:

Como estabilizar um carbono que já está extremamente negativo? Você **NÃO** dá mais elétrons para ele!



Cátion Terciário: Vizinhos doadores estabilizam o vazio.



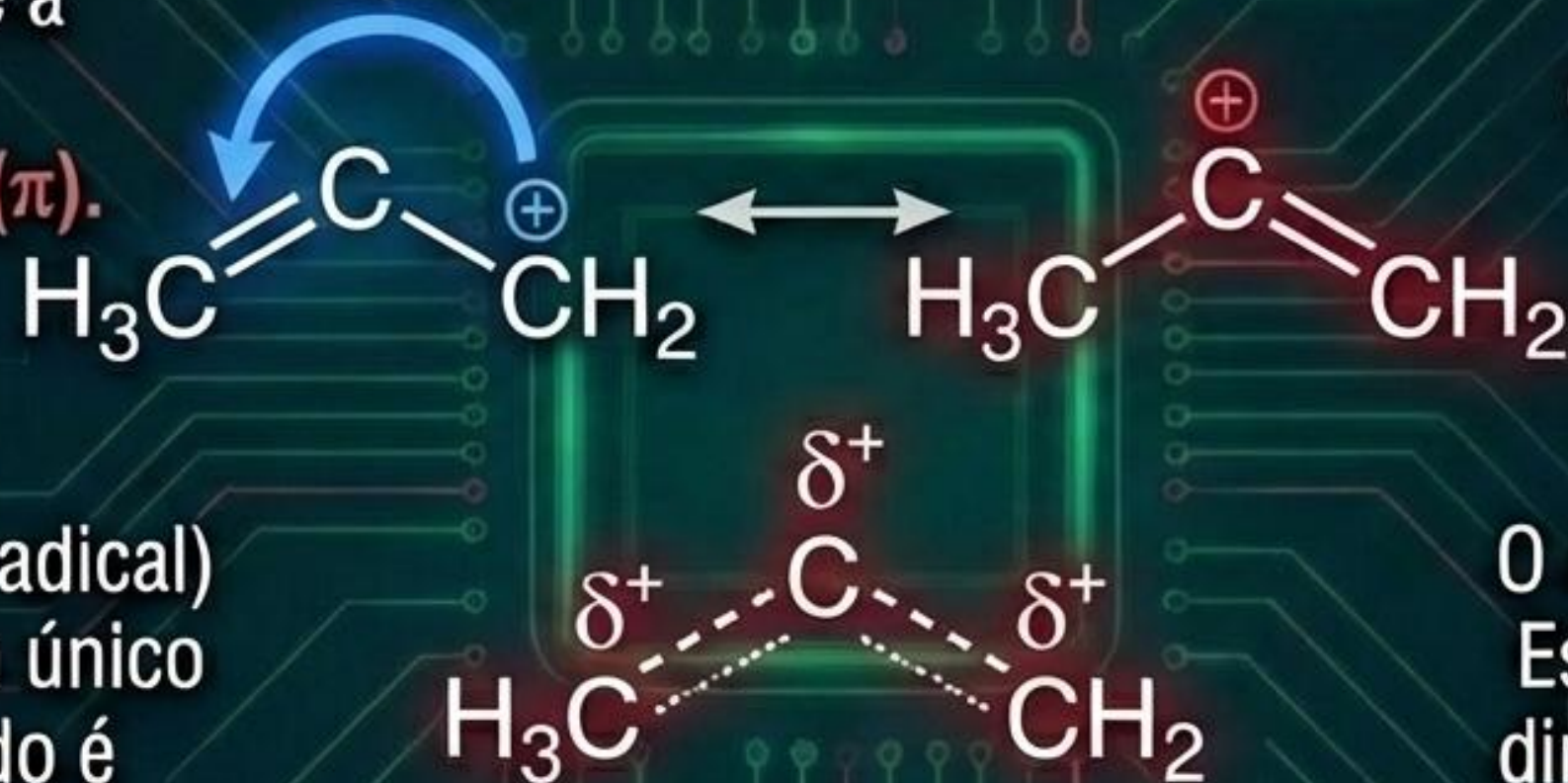
Ânion Terciário: Grupos alquila empurram densidade para um centro já sobrecarregado (-1), causando severa repulsão.

A Ordem Invertida: Metila > Primário > Secundário > Terciário.

O carbânion terciário acumula tanta carga que colapsa quase instantaneamente.

Ressonância

Existe algo mais poderoso que o Efeito Indutivo e a Hiperconjugação: a **Deslocalização Total (π)**.



A carga (+1, -1 ou o radical) não fica presa em um único átomo. **Ela flui**. O fardo é dividido por toda a molécula.

Em sistemas alílicos ou benzílicos, a nuvem de elétrons π 'cobre' o vazio (ou o excesso).

O sistema **respira aliviado**: Estruturas de ressonância diminuem drasticamente a energia do intermediário.

Or **cargon** é dessonário:

onsadonção em o ínar o fluii da teocdradiva do calpior.

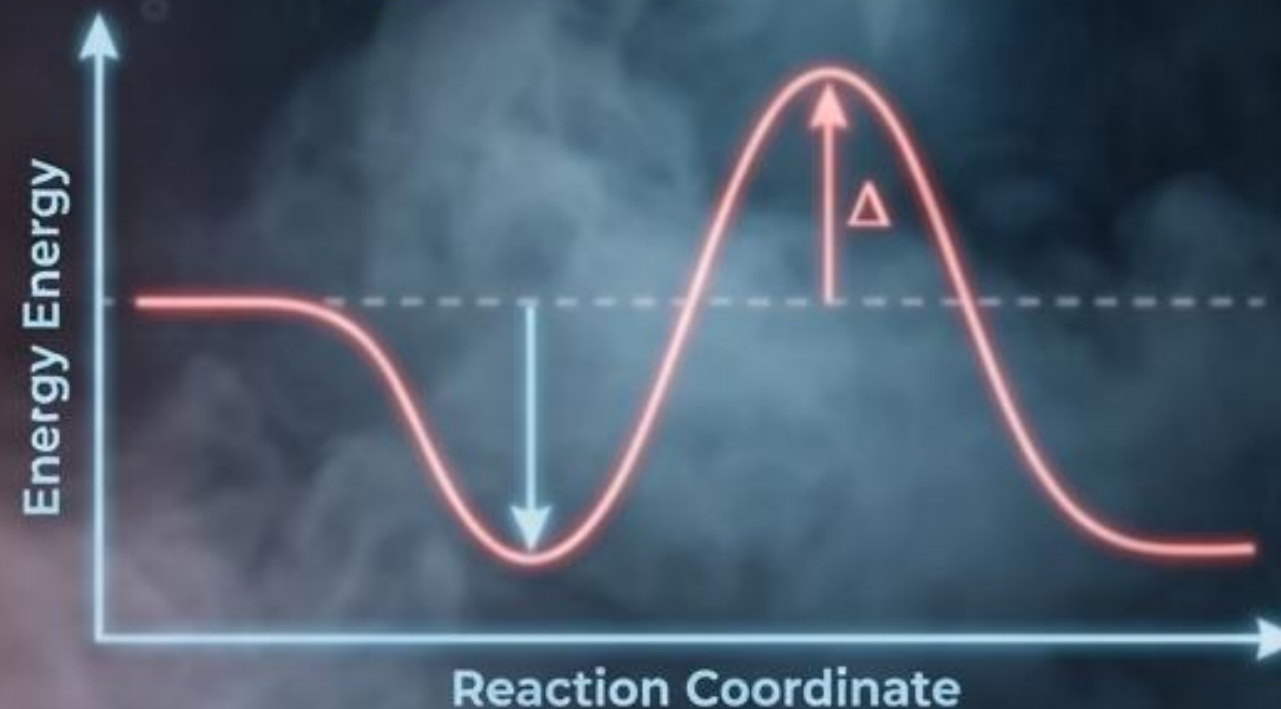
O Guia Definitivo dos Atores

Característica	Carbocátion (C ⁺)	Radical (C [•])	Carbânion (C ⁻)
Carga Formal	+1	0 (Neutro)	-1
Geometria	Trigonal Plana	Trigonal Plana	Piramidal
Hibridização	sp ²	sp ²	sp ³
Orbital Reativo	p (Vazio)	p (Semipreenchido)	sp ³ (Par Isolado)
Ordem de Estabilidade	3° > 2° > 1° > Metila	3° > 2° > 1° > Metila	Metila > 1° > 2° > 3°

O Palco Está Pronto. Chegou a Hora da Ação!



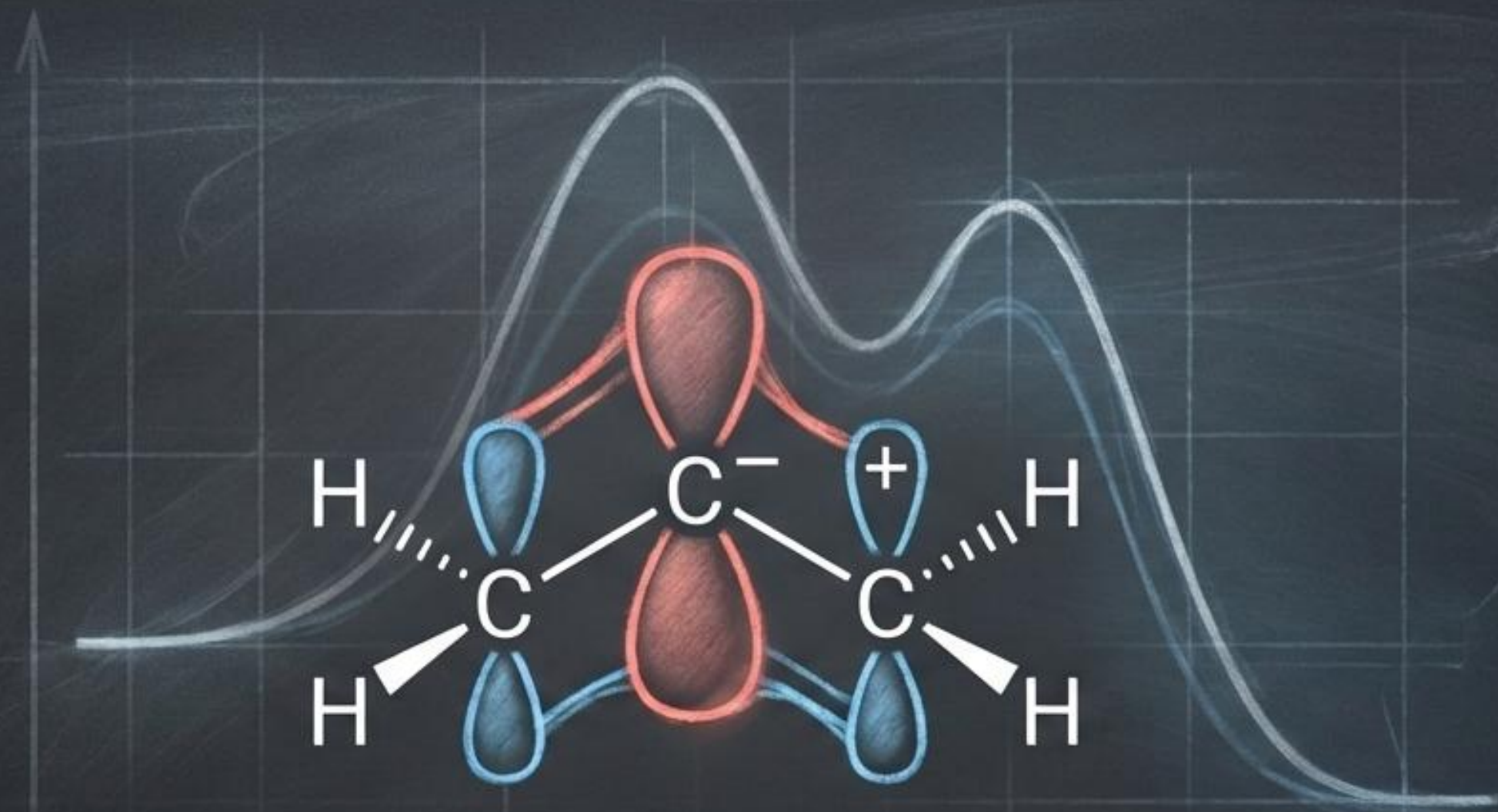
Reações de Substituição
e Eliminação - Toma 1



Unidade 1: O mapa do teatro (Termodinâmica e Cinética).

Unidade 2: Hoje conhecemos profundamente o elenco (Os Intermediários Reativos).

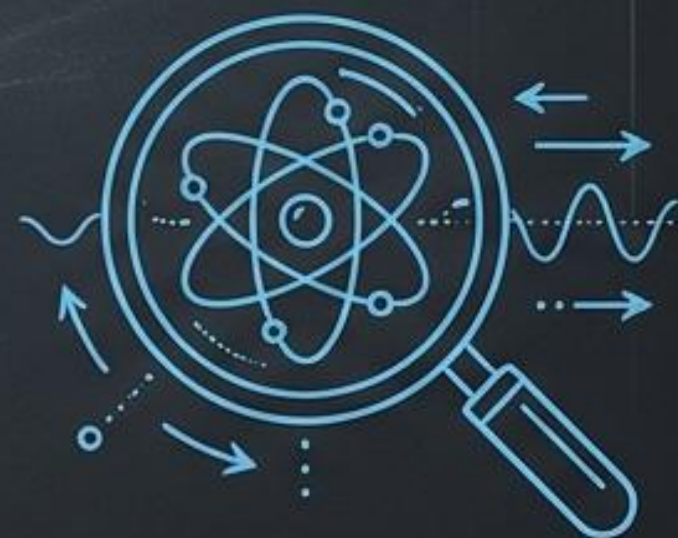
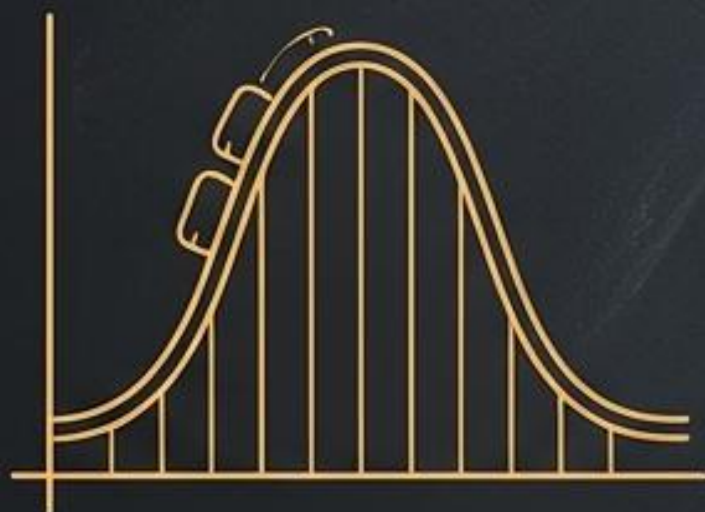
Na próxima aula: Onde esses intermediários lutarão por suas vidas! Substituição Nucleofílica (SN) e Eliminação (E). A química orgânica acontece agora.



Química Orgânica: A Dinâmica das Reações

Professor Carlos Júnior

A Jornada da Reação: Do Macro ao Micro



1. A Visão Macro (Energia):
Como a Termodinâmica (ΔG) dita o destino e a Cinética (E_a) dita o ritmo.

2. A Ponte (O Estado de Transição): Usando o Postulado de Hammond para enxergar o invisível.

3. A Visão Micro (Estrutura):
A guerra eletrônica (Hiperconjugação, Indução e Ressonância) que define a vida dos Cátions e Ânions.

Tema da Questão: Interpretação de Perfil de Energia Simples

Vamos começar mapeando o terreno. Abaixo temos o perfil de uma reação de etapa única. Peguem seus cadernos: quem pode ir ao quadro e identificar corretamente os pontos correspondentes à Energia de Ativação (E_a), à Variação de Energia Livre (ΔG), aos Reagentes, aos Produtos e ao Estado de Transição? E a grande pergunta: essa reação é termodinamicamente favorável?

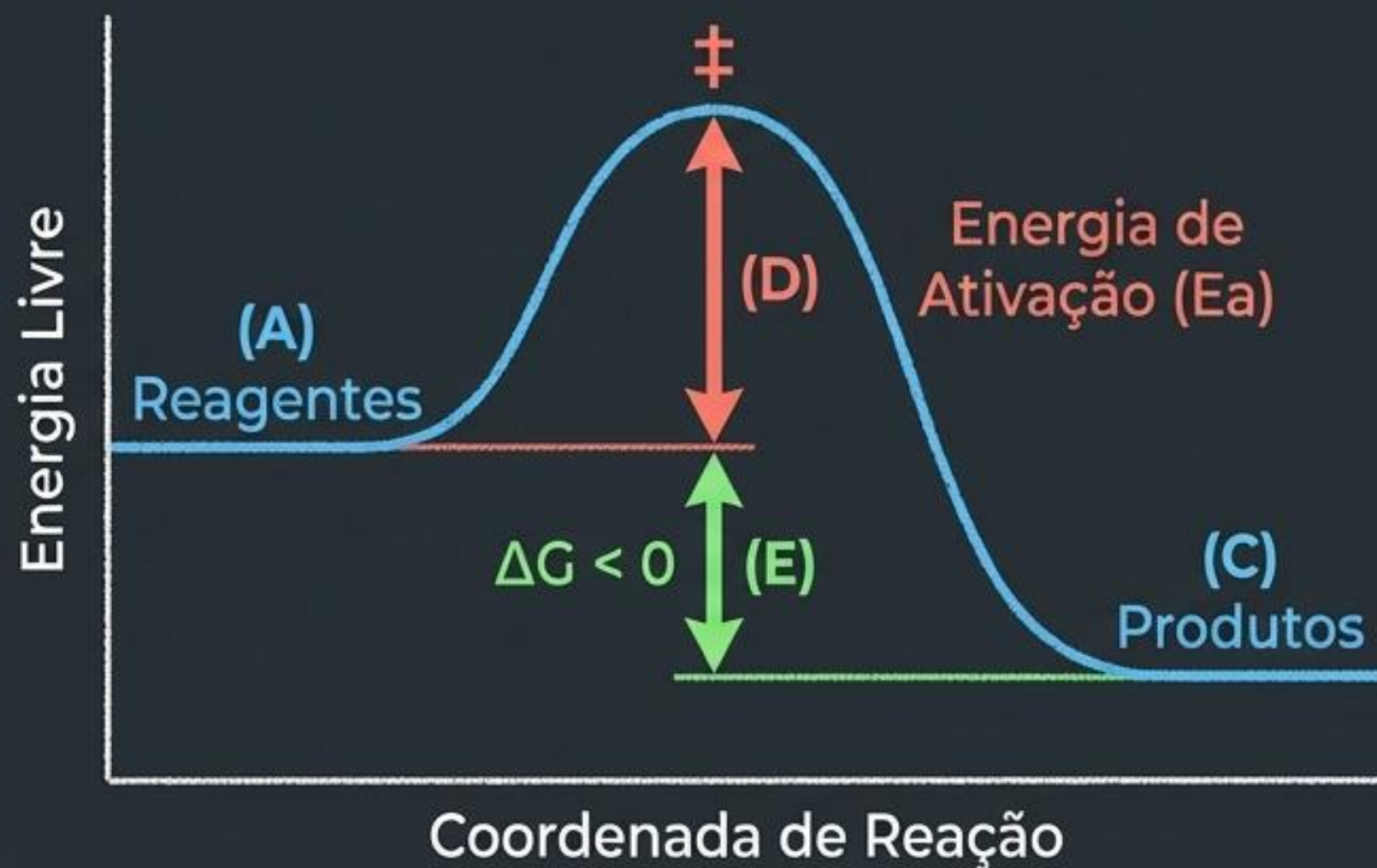


O Gabarito: Cinética vs. Termodinâmica

Excelente! Vejam como o gráfico nos conta duas histórias diferentes:

Termodinâmica: A diferença de energia entre os Reagentes (A) e Produtos (C) nos dá o ΔG (E). Como os produtos estão num vale mais profundo, a energia foi liberada ($\Delta G < 0$, reação exergônica). É termodinamicamente favorável!

Cinética: Mas a reação não desce a montanha sem antes subir. O Estado de Transição (B) é o complexo ativado de alta energia, e o E_a (D) é o "pedágio" cinético. Quanto maior o E_a , mais lenta a reação.



Tema da Questão: Reações em Múltiplas Etapas e a Etapa Determinante

A maioria das reações orgânicas não ocorre em um único salto mágico. Considere o perfil abaixo de uma reação de substituição nucleofílica (SN1). Analise as montanhas e os vales: Onde se esconde o nosso intermediário reativo? E qual destas duas etapas é a "Etapa Determinante da Velocidade" (a mais lenta)? Por quê?



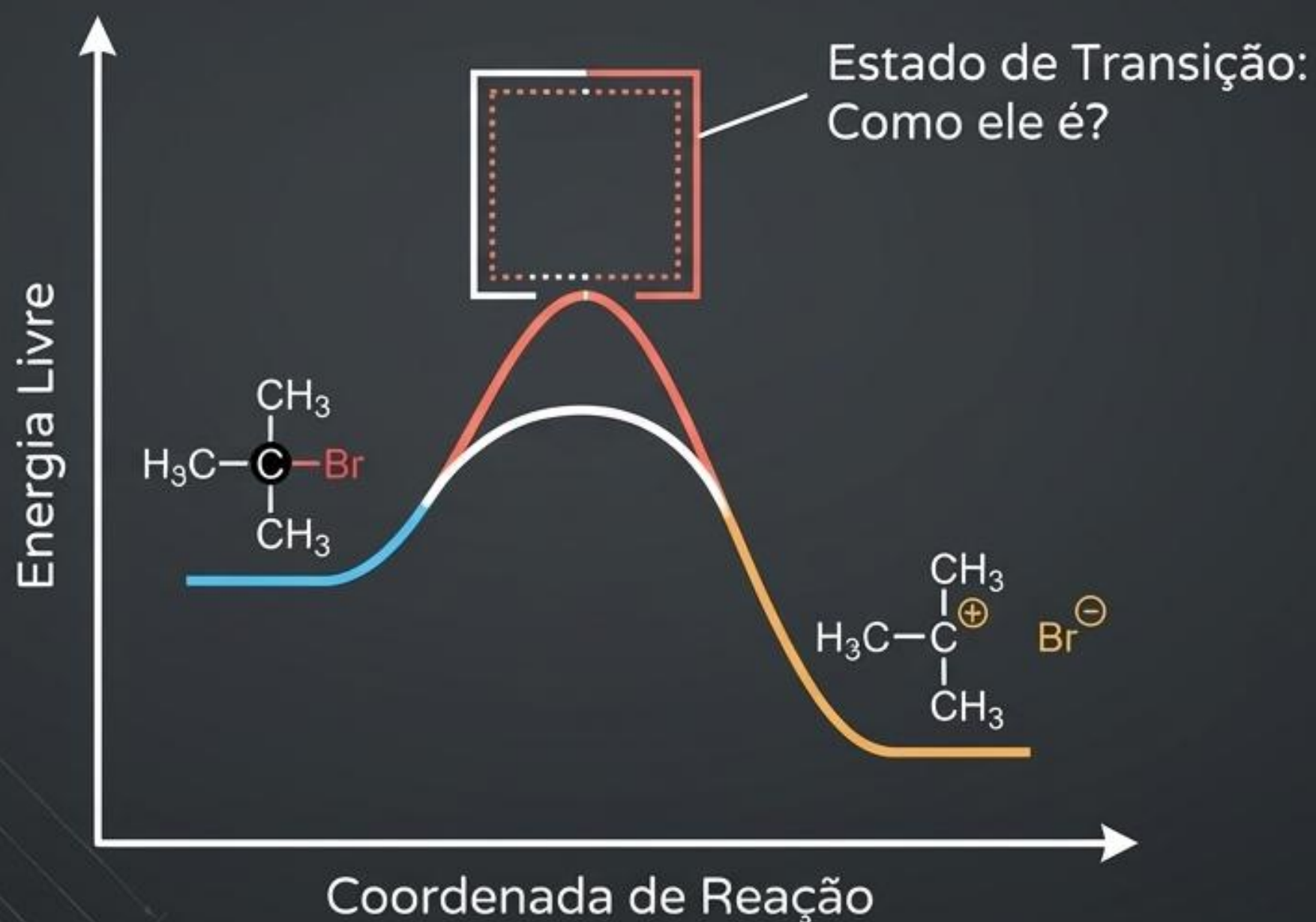
O Gabarito: O Elo Mais Fraco

A regra de ouro da cinética: a corrente quebra no elo mais fraco. A Etapa 1 é a nossa Etapa Determinante da Velocidade (RDS). Por quê? Porque ela possui a maior Energia de Ativação ($E_{a1} > E_{a2}$). É a barreira mais difícil de escalar. O vale raso entre os dois picos é o nosso Intermediário (um carbocátion, por exemplo). Diferente do estado de transição (que é o topo da montanha, indetectável), o intermediário tem um tempo de vida finito ali naquele pequeno “poço” de energia, antes de seguir para os produtos.



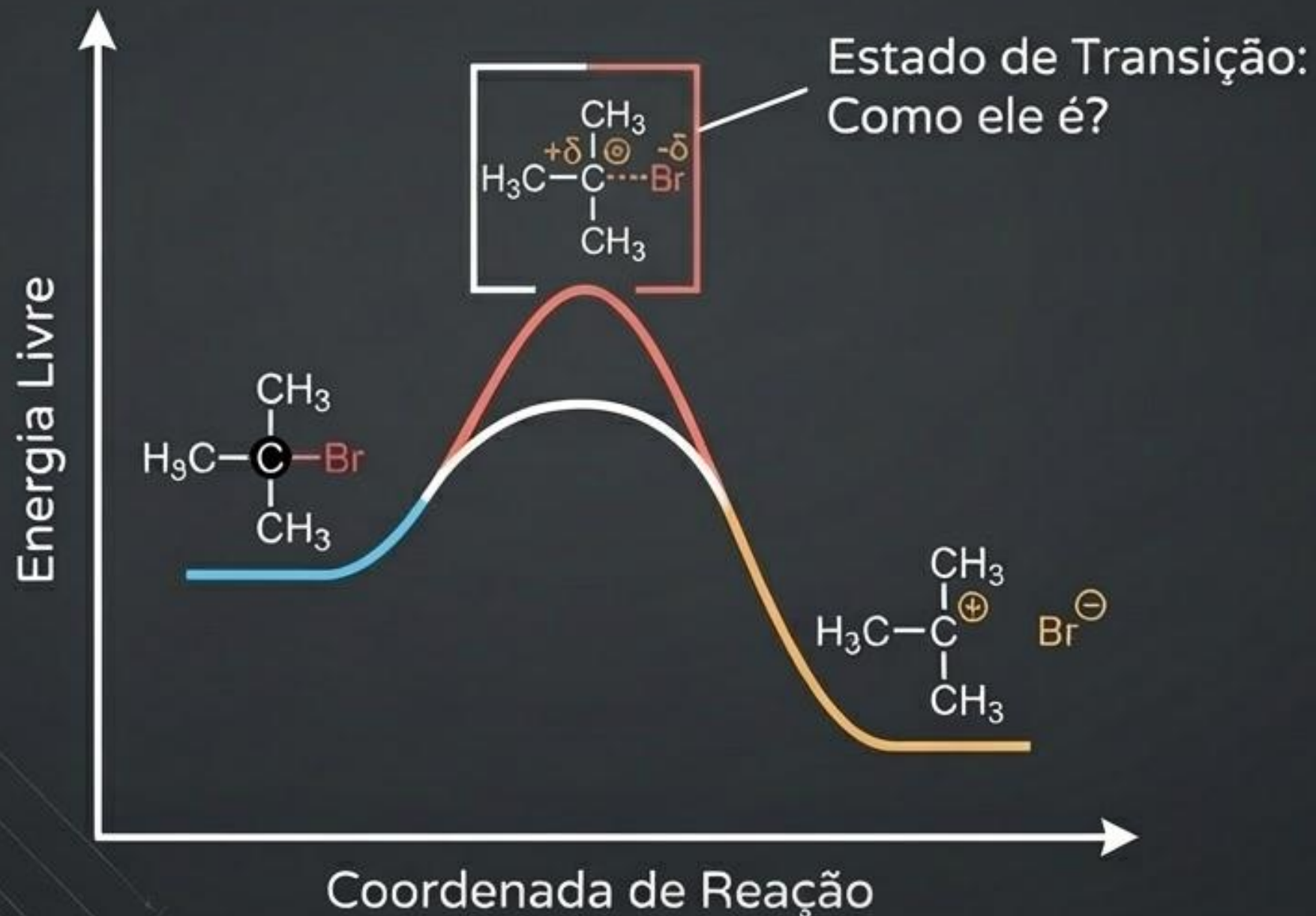
Tema da Questão: O Postulado de Hammond

Nós não podemos "tirar fotos" de um Estado de Transição, mas podemos deduzir sua aparência. O Postulado de Hammond é a nossa bola de cristal. Considere a primeira etapa da reação anterior (endotérmica, rumo ao intermediário). O complexo ativado no topo da barreira se parece estruturalmente mais com os reagentes de partida ou com o intermediário carbocatiônico que está se formando?



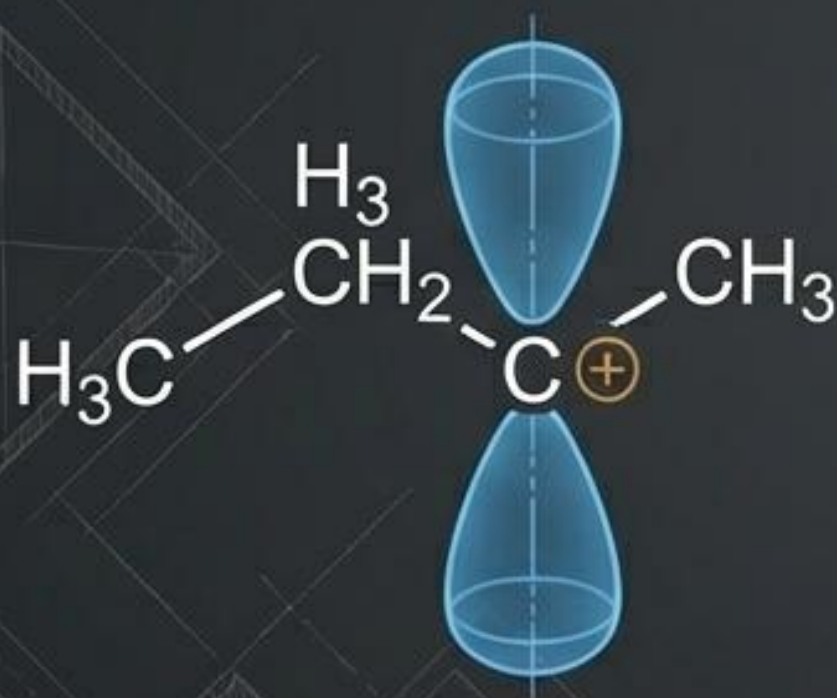
O Gabarito: Estados de Transição Tardios

A resposta está na energia! O Postulado de Hammond afirma que espécies próximas em energia são próximas em estrutura. Em uma etapa endotérmica, o Estado de Transição está muito mais próximo em energia do Intermediário (os produtos daquela etapa) do que dos reagentes iniciais. Portanto, o estado de transição é 'tardio'. Estruturalmente, a ligação Carbono-Bromo já está quase totalmente rompida, e a espécie no topo da montanha já tem muito caráter de carbocátion.

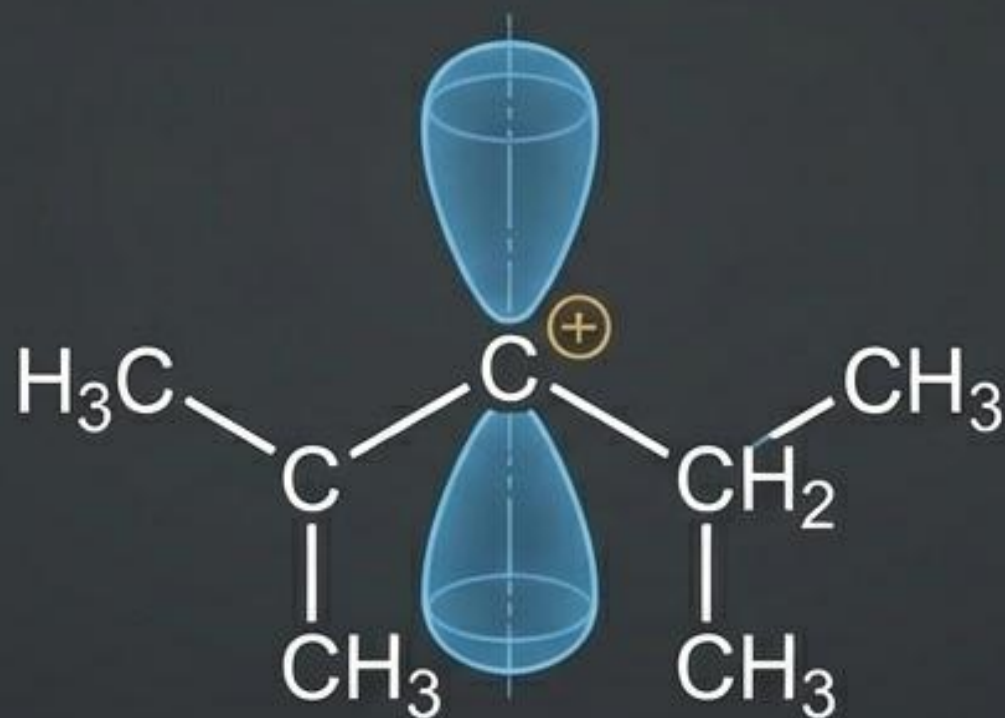


Tema da Questão: Estabilidade de Carbocátions (A Força da Hiperconjugação)

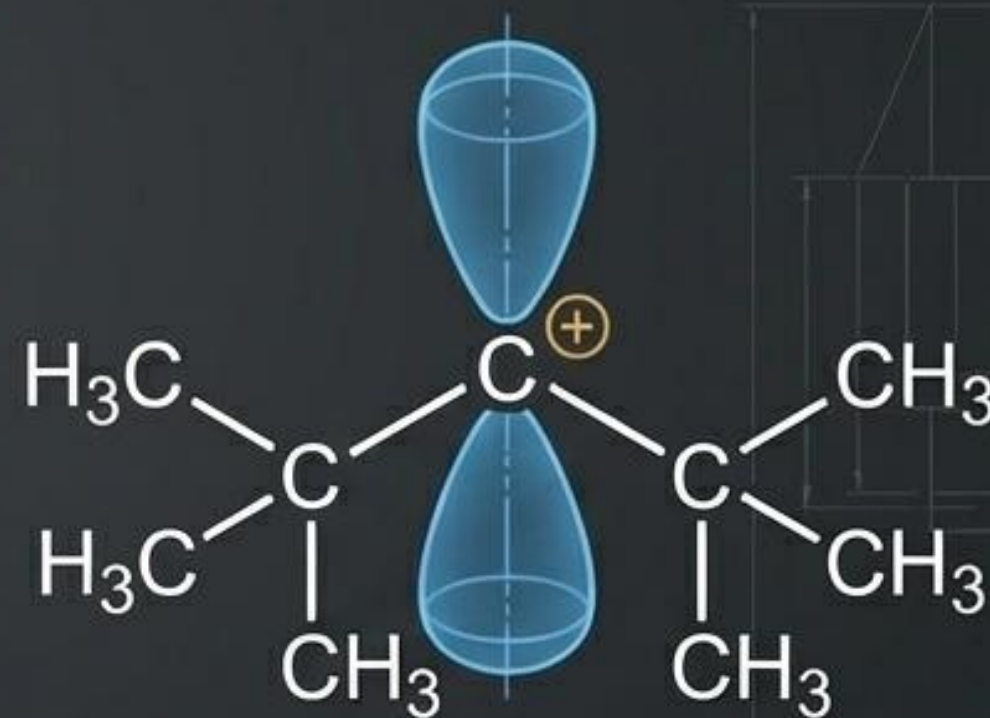
Descemos para o nível microscópico! Agora que sabemos que formar carbocátions dita a velocidade da reação, precisamos saber quem é mais estável. Temos três “candidatos” no quadro: um carbocátion primário (1°), um secundário (2°) e um terciário (3°). Qual é a ordem de estabilidade entre eles? Qual é o fenômeno eletrônico responsável por “salvar” esse carbono deficiente em elétrons?



1°



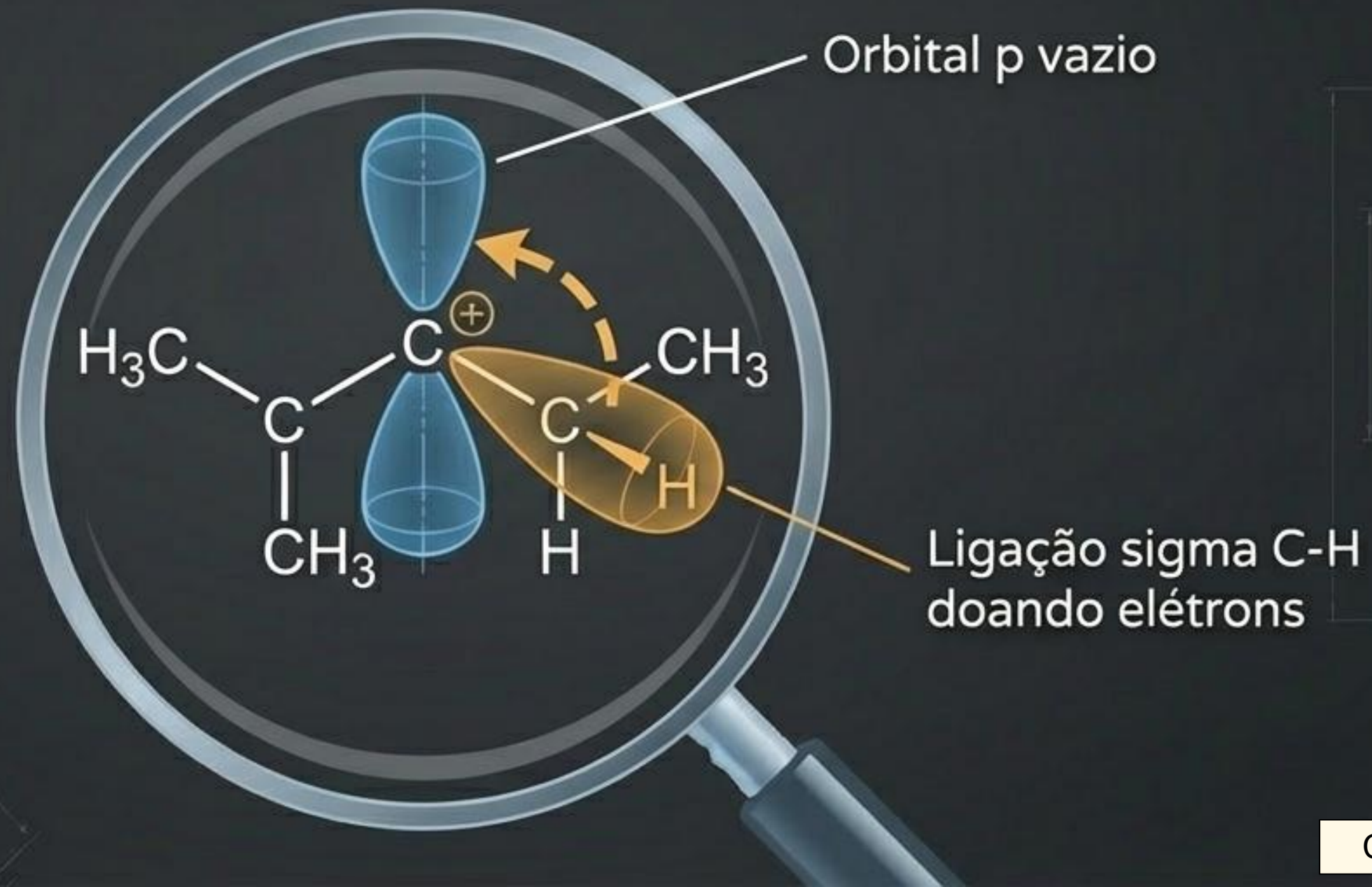
2°



3°

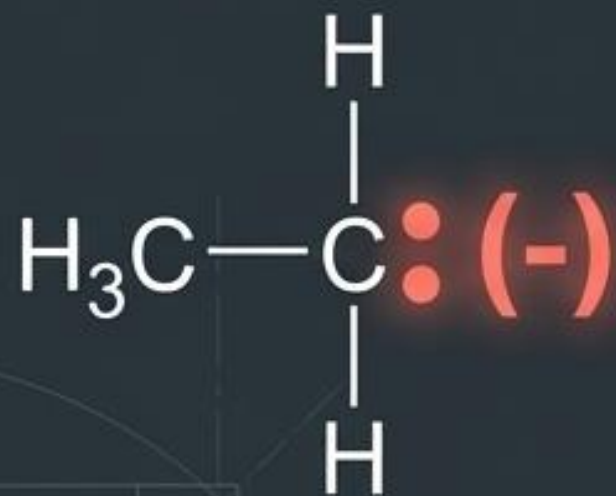
O Gabarito: A Salvação por Hiperconjugação

O vencedor é o Terciário (3°)! A ordem é $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$. A magia por trás disso se chama Hiperconjugação. O carbono central sp^2 possui um orbital p vazio faminto por elétrons. Os grupos alquila vizinhos não ficam parados; as ligações sigma (C-H ou C-C) adjacentes se alinham e compartilham parcialmente sua densidade eletrônica com esse orbital p vazio. Quanto mais 'vizinhos' (grupos alquila) doando elétrons, maior a deslocalização da carga positiva e menor a energia do sistema.

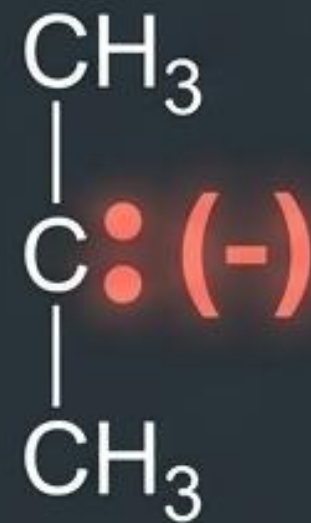


Tema da Questão: Estabilidade de Carbânions (O Efeito Indutivo)

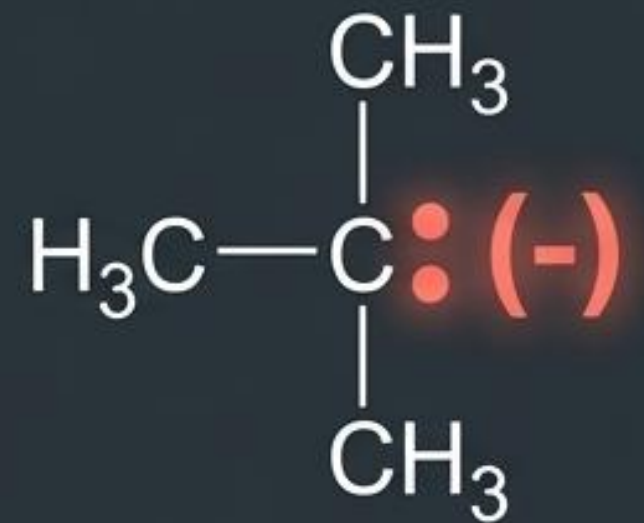
Vamos virar o tabuleiro. E se o carbono em questão não tiver falta, mas sim excesso de elétrons? Vamos analisar os carbânions: um carbânion metílico, um primário, um secundário e um terciário. Se aplicarmos a mesma lógica dos grupos vizinhos, qual será a ordem de estabilidade agora? Os grupos alquila são amigos ou inimigos do ânion?



1°



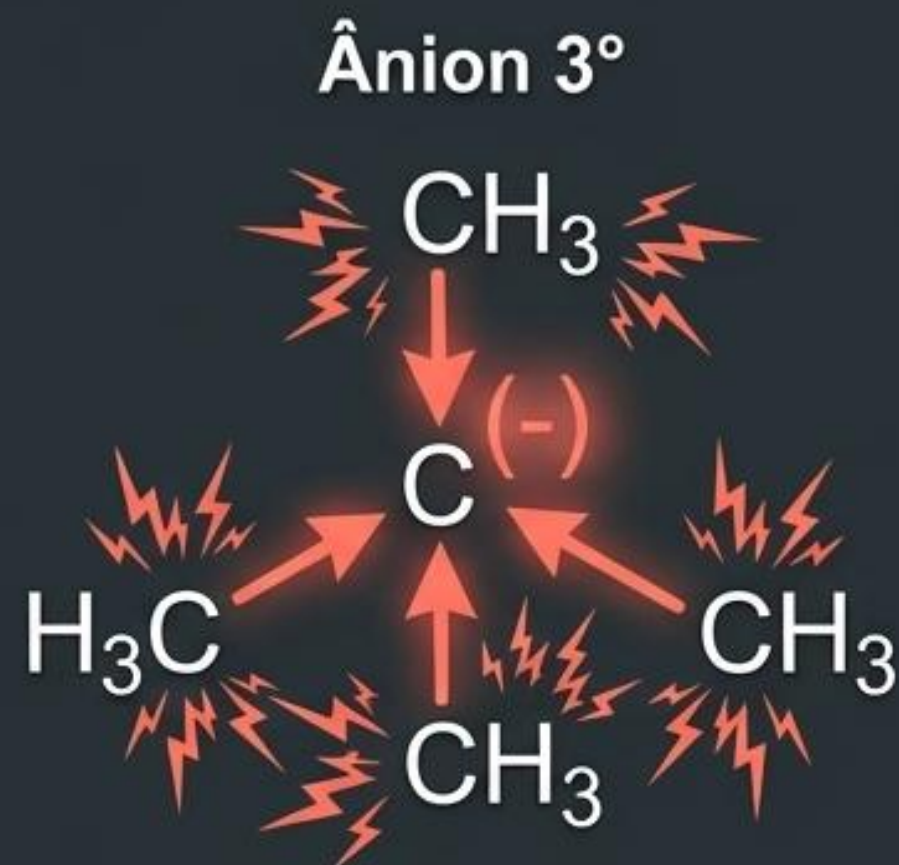
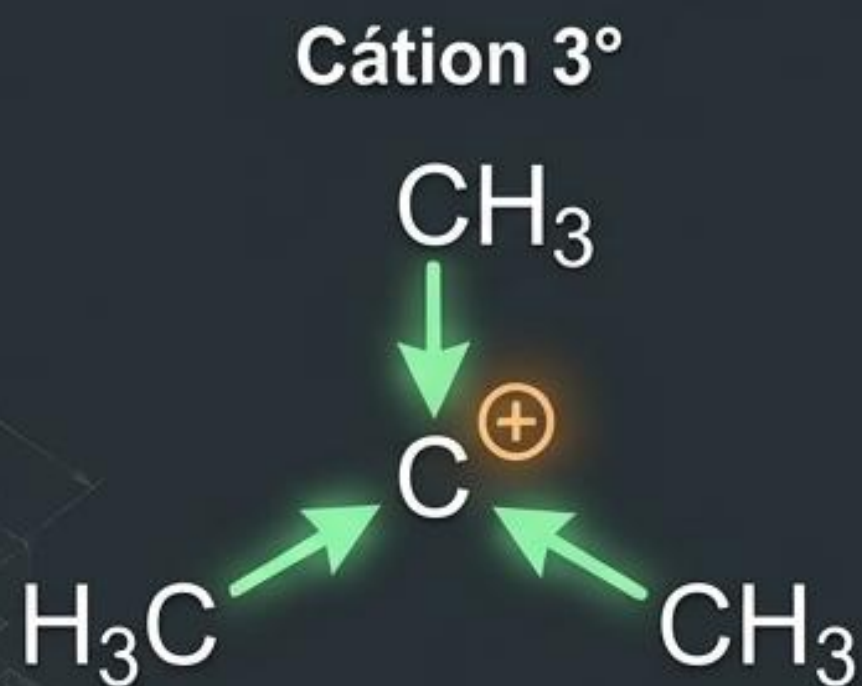
2°



3°

O Gabarito: Repulsão e Efeito Indutivo

Aqui, a lógica se inverte! A ordem de estabilidade é **Metil > 1° > 2° > 3°**. O **terciário** agora é o menos estável. Por quê? O **Efeito Indutivo**. Os grupos alquila são doadores de elétrons (por repulsão e polarizabilidade). O carbono do carbânion já possui um par extra de elétrons e uma intensa carga negativa. Quando grupos alquila vizinhos empurram mais elétrons na direção dele, ocorre uma tremenda **repulsão eletrostática, concentrando a carga e desestabilizando o sistema**. Para o carbânion, os grupos alquila são inimigos!

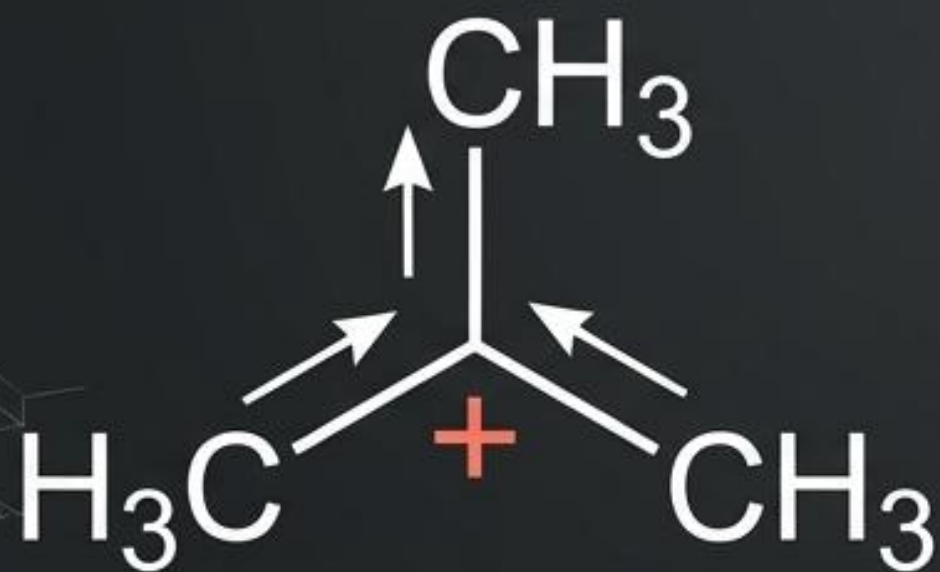


Tema da Questão: O Fator Ressonância (O Coringa)

Chegamos ao desafio final. O Coringa. De um lado do ringue, temos um sólido carbocátion secundário (estabilizado por 2 grupos via hiperconjugação). Do outro lado, temos um carbocátion primário!

Normalmente, apostaríamos contra o primário. Mas este é um carbocátion alílico primário. Quem vence essa disputa de estabilidade e qual é o truque escondido na manga do cátion alílico?

O Peso-Pesado: Secundário Comum



VS

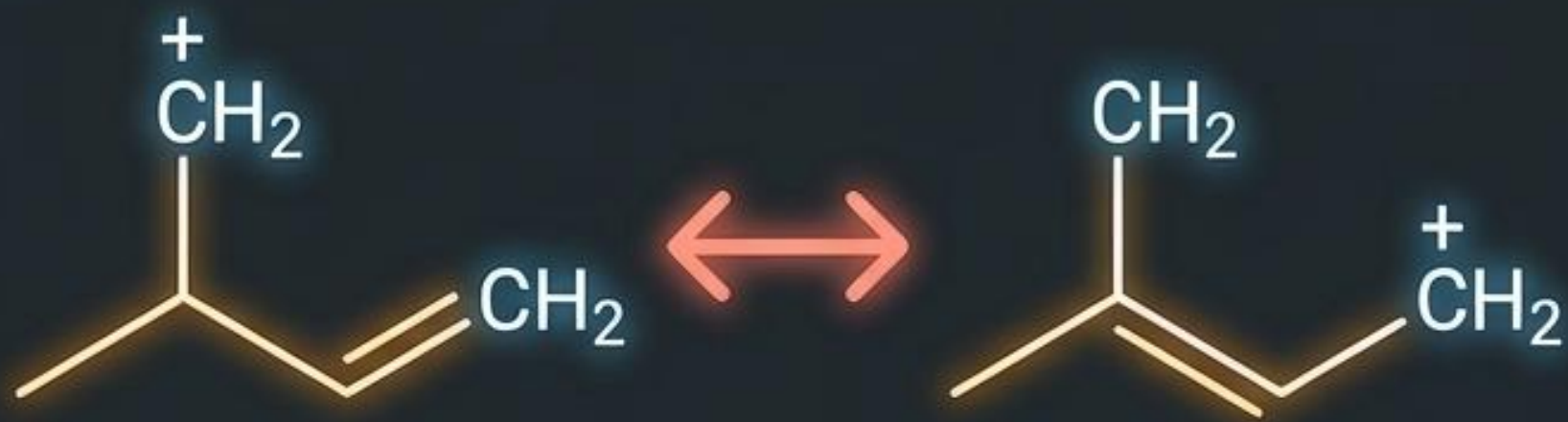
O Desafiante: Alílico Primário



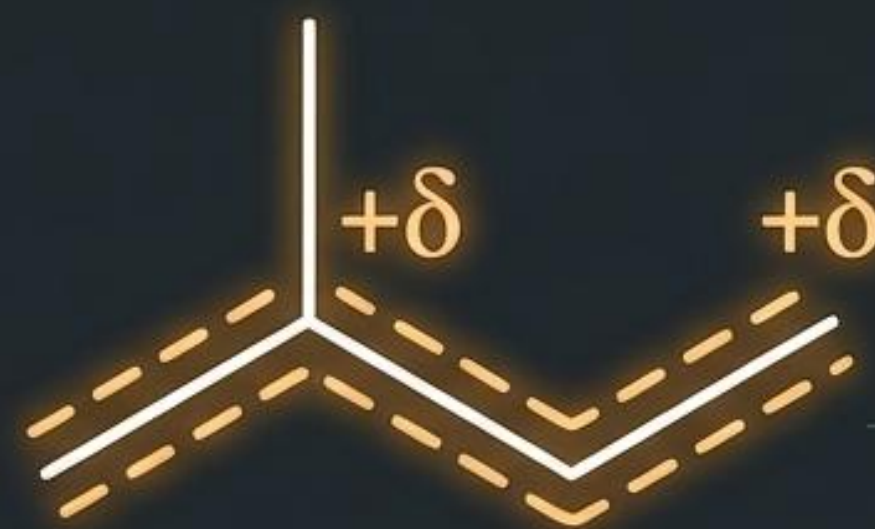
O Gabarito: A Supremacia da Deslocalização

O peso-leve derrota o peso-pesado! O Cátion Alílico Primário vence o secundário comum. O seu trunfo é a Ressonância. Enquanto a hiperconjugação fa elétrons através de ligações sigma (um efeito fraco), a rressonância deslocaliza os elétrons pi verdadeiramente sobre múltiplos átomos. O cátion alila não é apenas uma estrutura; ele é um híbrido onde a carga positiva é distribuída e suportada igualmente pelos carbonos 1 e 3. A deslocalização por ressonância é um fator de estabilização tão poderoso que supera as regras básicas de hiperconjugação.

Estruturas de Ressonância Discretas



Híbrido de Ressonância Verdadeiro



A Equação Mestra da Dinâmica e Estabilidade

Cinética vs Termodinâmica

A **Cinética** dita o ritmo (baseado na energia do estado de transição, E_a).

A **Termodinâmica** dita o destino (baseado na diferença de energia dos produtos, ΔG).

Carbocátions (O Vazio)

Amam elétrons.

Estabilizados por

Hiperconjugação ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$) e **Ressonância**.



Carbânions (O Excesso)

Odeiam elétrons.

Desestabilizados por **Indução Alquílica** ($\text{CH}_3^- > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$).

Requerem **espalhamento de carga** para existir.



O Grande Segredo

Reações buscam inexoravelmente os caminhos de **menor energia**.

Entender a **guerra eletrônica microscópica** nos permite prever todo o **perfil energético macroscópico** da reação.

