

QO-F1V9

* Reações Pericíclicas

As reações pericíclicas são aquelas que ocorrem em um processo "concertado", ou seja, em uma única etapa, sem envolvimento de intermediários, em um estado de transição cíclico, num arranjo cíclico. Existem três tipos principais de reações pericíclicas: as reações eletrocíclicas, as reações de cicloadição e as rearranjos sigmatrópicos. Todas as reações pericíclicas estão relacionadas com a simetria dos orbitais e são fundamentadas em três teorias principais:

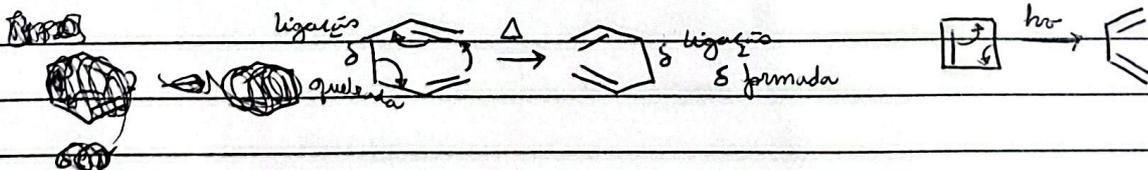
* Teoria de Fukui → essa teoria utiliza os orbitais de fronteira para explicar a simetria de fechamento ou abertura dos anéis nas reações pericíclicas. Esses orbitais de fronteira são: o orbital molecular ocupado de menor energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO).

* Teoria de Dewar-Zimmerman → essa teoria está fundamentada nos estados de transição aromáticos e antiaromáticos das moléculas.

* Teoria de Woodward-Hoffman → envolve a simetria de ligação dos reagentes e produtos. De acordo com essa teoria, para ocorrer a ligação pericíclica entre os orbitais dos reagentes e dos produtos, eles devem possuir a mesma simetria. Se a simetria dos orbitais dos reagentes e produtos for a mesma, a reação é permitida. Se a geometria dos orbitais for diferente a reação não será permitida.

1) As reações eletrocíclicas: são reações pericíclicas num estado de transição cíclico, no qual uma ligação π é quebrada, as outras ligações π se movimentam, para formação de uma nova ligação σ . Pode ocorrer fechamento ou abertura de anel.

Por exemplo:

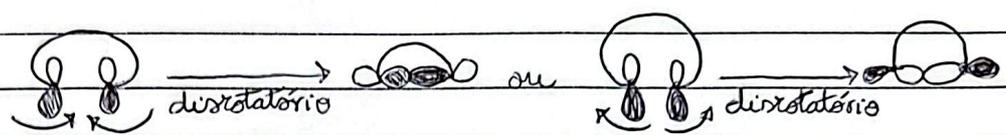


De acordo com a teoria de Fukui para que uma reação ocorra, deve-se observar os orbitais de fronteira, para visualizar a simetria de fechamento ou abertura dos anéis. Mas não é necessário observar todos os orbitais, apenas os de fronteira.

Os HOMO e o LUMO. Essas reações de acido com a simetria das orbitais podem ocorrer de forma térmica (Δ), ou fotoquímica (hv).

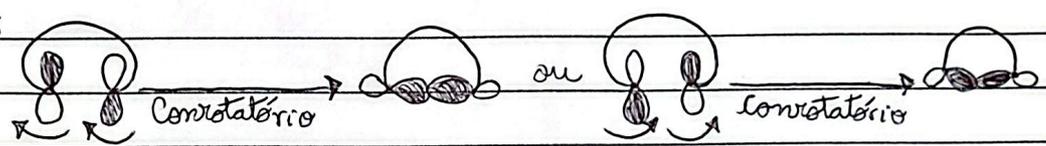
Essas reações pericíclicas são também estere e regioseletivas. Para que ocorra o movimento de abertura e fechamento de anéis em sistemas pericíclicos, podem ser utilizados dois movimentos. O movimento disrotatório ocorre quando os lóbulos de duas orbitais π estão para o mesmo lado, e assim, o movimento ocorre para sentidos opostos.

Exemplo:



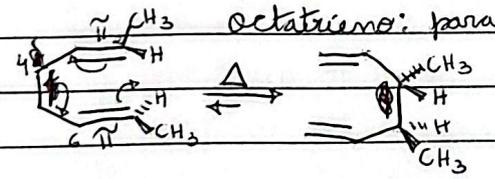
Já o movimento conrotatório ocorre quando os lóbulos de duas orbitais π estão orientados em lados opostos, dessa forma, o movimento ocorre para o mesmo sentido.

Exemplo:

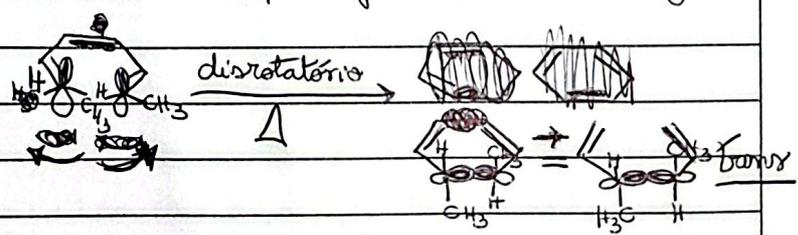
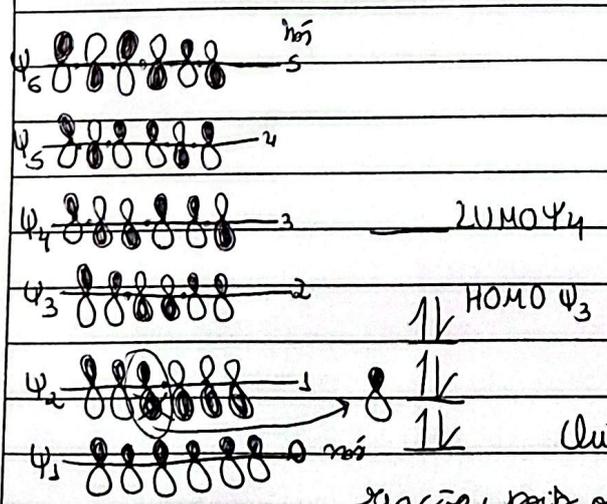


Para que essa nova ligação seja formada, os lóbulos terminais (de frente) das orbitais devem se ligar após o movimento (conrotatório ou disrotatório). Além disso, existem reações que são permitidas somente de forma térmica, e outras de forma fotoquímica. Para essa explicação podemos olhar para as orbitais de fronteira dessas ligações.

Por exemplo: a reação electrocíclica térmica do ~~antropaceno~~ (2E,4Z,6E)-octatrieno: para formar o trans-3,4-dimetil-1,5-hexadieno.



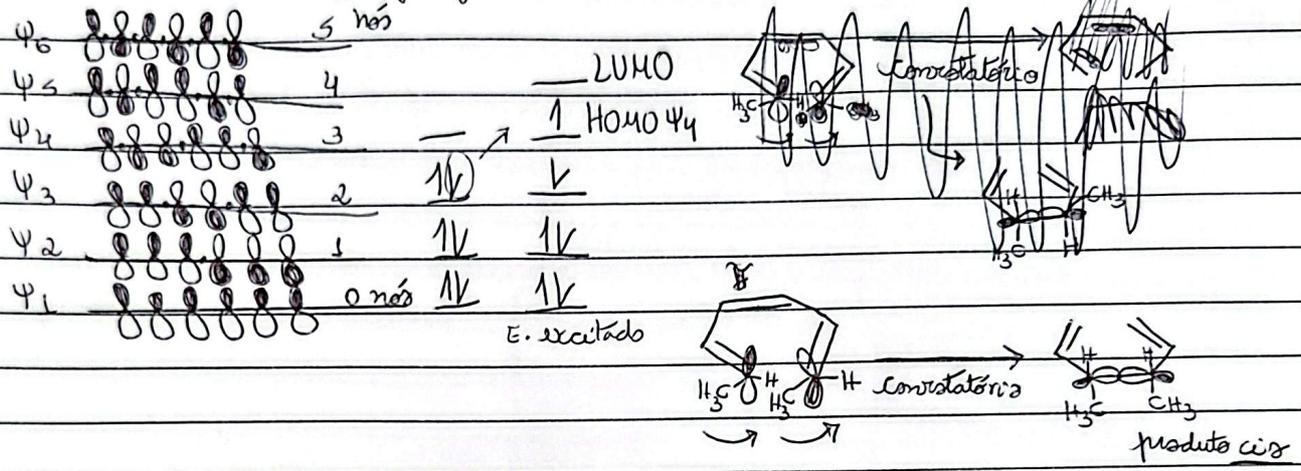
Ao observar o HOMO ~~desta~~ dessa reação electrocíclica térmica, contendo 3 pares de elétrons π , podemos observar que a única simetria permitida é para o movimento disrotatório para formação da nova ligação.



Outra observação é a estereoespecificidade da reação, pois a (2E,4Z,6E)-forma especificamente o produto trans numa reação electrocíclica térmica.

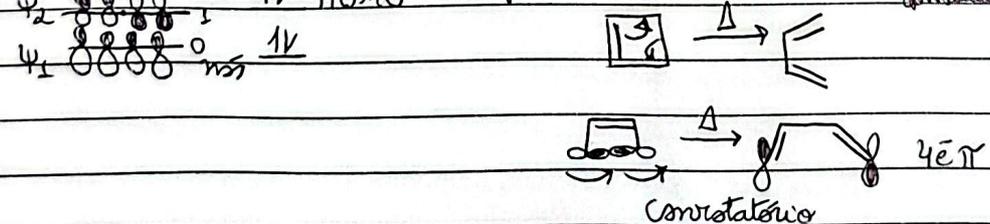
A formação do produto cis, a partir da mesma reagente de partida, o (2E,4E,6E)-octatieno, só pode ser obtida por uma reação eletrocíclica fotoquímica, pois nessa emissão da radiação, ocorre a excitação de um elétron do estado fundamental do HOMO para o estado fundamental do LUMO, e nessa geometria a simetria da reação permite somente o movimento conrotatório para formação da nova ligação, pois no estado "excitado" o HOMO ~~de~~ do orbital de fronteira, apresenta

os orbitais na reação fotoquímica (hor): terá os lobulos em lados opostos.



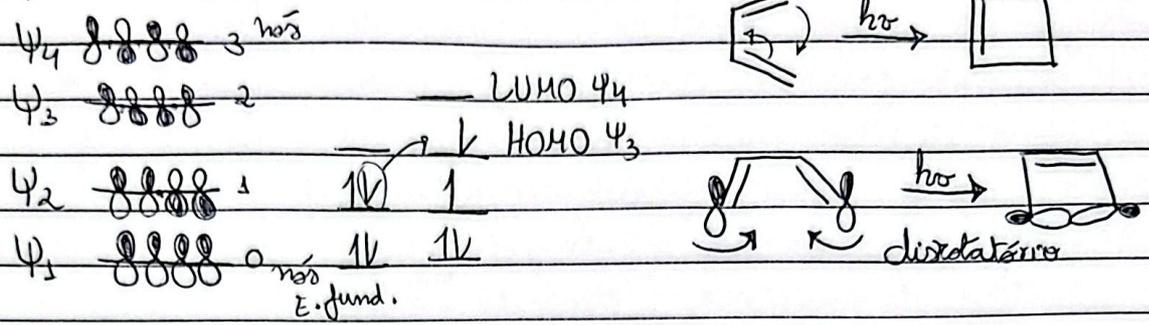
Pode-se concluir que em reações eletrocíclicas térmicas com número ímpar de pares de elétrons (3 pares - $6e^- \pi$) a reação ocorre num movimento disrotatório, formando o produto trans (no caso da (2E,4E,6E)-octatieno), já na reação fotoquímica, ocorre o inverso, a formação do produto cis por um movimento de simetria conrotatório.

Quando ocorre uma reação com a movimentação de 4 elétrons (2 pares de elétrons) por meio de uma reação eletrocíclica térmica, o movimento observado é o conrotatório. Pois ao observar os orbitais de fronteira HOMO no estado



~~Pois os orbitais possuem~~ Em reações fotoquímicas com a movimentação de número par de pares de elétrons 4 elétrons π (2 pares de elétrons) a reação ocorre por um movimento disrotatório. Pois ao irradiar os elétrons contidos na HOMO, um elétron é transferido ao orbital LUMO, e neste, os lobulos estarão p ~~o~~ voltados para a mesma sentido.

Orbitais na reação fotoquímica. (hv) nº par de ligações duplas ou de pares de elétrons:



Dessa forma, pode-se concluir que as reações electrocíclicas térmicas que ocorrem em número par de ligações duplas (número par de pares de elétrons) são de movimento de forma conrotatória, para formar a nova ligação. As reações fotoquímicas com número par de ligações duplas ocorrerão de forma disrotatória.

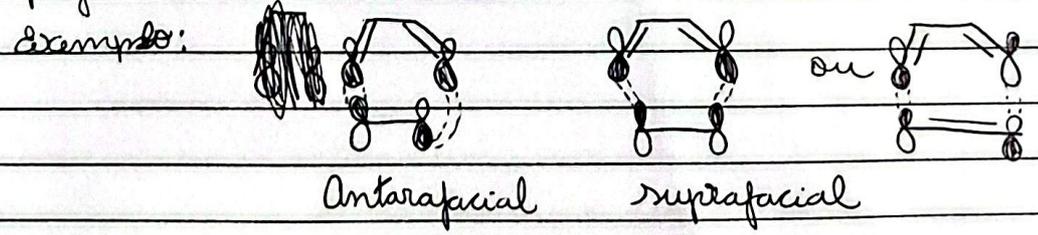
Podemos resumir as reações electrocíclicas na tabela a seguir:

número de par de elétrons (ligações duplas)	reações térmica	movimento
ímpar	reação térmica	disrotatório
par	reação térmica	conrotatório
ímpar	reação fotoquímica	conrotatório
par	reação fotoquímica	disrotatório

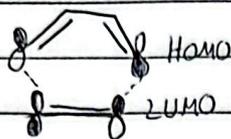
De acordo com a tabela acima, as reações térmicas e fotoquímicas, sempre ocorrem com uma estereoquímica inversa, uma da outra.

2) As reações de cicloadição ocorrem a partir de duas moléculas. Uma contendo o dieno e outra um dienófilo. Um exemplo muito utilizado são as cicloadições de Diels-Alder. Essa reação irá ocorrer entre o HOMO do dienófilo e o LUMO do dieno. Para que uma cicloadição ocorra existem 2 formas principais: a ligação de forma antarafacial e a suprafacial.

A reação antarafacial ocorre entre os lóbulos da mesma lado de uma molécula, com os lóbulos de lados opostos da outra molécula. A reação suprafacial ocorre entre os lóbulos da mesma lado de ambas as moléculas.



Numa reação de ~~orbital~~ cicloadição de Diels-Alder, ocorre a movimentação de 6 elétrons π , ou seja, 3 pares de elétrons (Compass).

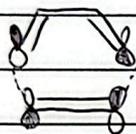


Ao verificar os orbitais de fronteira dos reagentes, pode-se observar que o HOMO do estado fundamental do dieno, possui os lóbulos em lados opostos, da mesma forma ocorre para o LUMO do dienófilo, mostrando que a reação ~~ocorre~~ ocorre

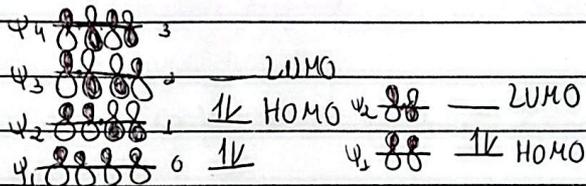
acontece de forma suprafacial. Para que a reação seja permitida é necessário que o HOMO ^{do dieno} esteja disposto a doar pares de elétrons ao LUMO com orbitais vazios do dienófilo.

Essas reações também ocorrem de formas diferentes em condições térmicas e fotoquímicas. Por exemplo: em condições térmicas, no estado fundamental,

os orbitais HOMO, do dieno e LUMO, do dienófilo, não possuem lóbulos em direções opostas. Dessa forma a

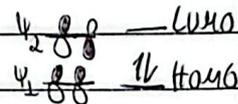
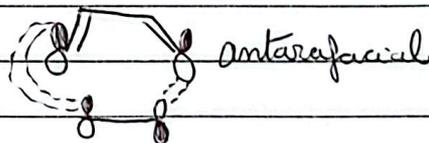
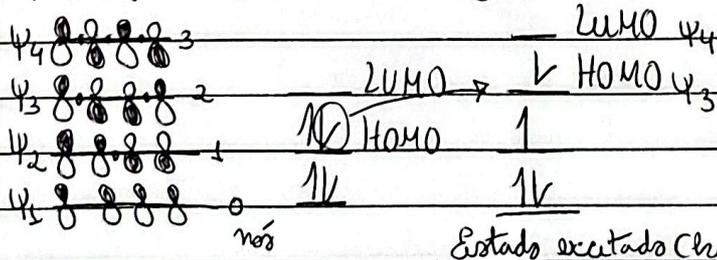


suprafacial reação ocorrerá de forma suprafacial.



Estado fundamental (Δ)

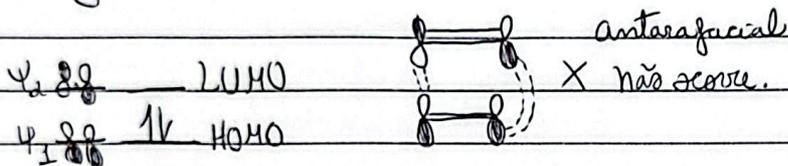
Ao excitar um elétron do orbital HOMO do estado fundamental do dieno, através de reação fotoquímica, o novo orbital no estado excitado apresentará lóbulos terminais na mesma sentido. Dessa forma, uma cicloadição com número ímpar de pares de elétrons, ocorrerá numa simetria antarafacial para formação da nova ligação.



Pode-se concluir que numa reação de cicloadição, o estado de transição para orbitais de fronteira ~~ocorre de forma~~ com número ímpar de pares de elétrons, ocorrerá de modo suprafacial em reações térmicas, e de forma antarafacial em reações fotoquímicas ($h\nu$). Embora a geometria impeça ou dificulte a reação antarafacial, sem que haja uma torção na molécula.

Em reações de cicloadições com o número par de elétrons π , a forma

de ligação dos orbitais muda completamente. Em reações de cicloadição com elétrons π com número par de ligações duplas, o HOMO de uma molécula terá os lóbulos no mesmo sentido e o LUMO da outra molécula estará com os lóbulos invertidos, no seu estado fundamental, numa reação térmica. Dessa forma, a única forma de reação seria numa orientação antarafacial, mas esta não ocorre devido a dificuldade na geometria das moléculas.



As excitações, um elétron contido no HOMO de um dos reagentes, em uma cicloadição com número par de elétrons π , ocorre a inversão dos lóbulos terminais. Dessa forma, a reação entre o HOMO e o LUMO de reagentes com número par de ligações duplas somente ocorrerá em condições fotoquímicas, com geometria suprafacial.

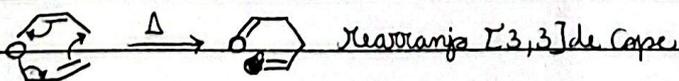
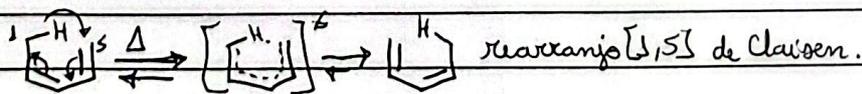
A partir dessas informações podemos resumir as cicloadições na tabela abaixo:

Tabela 2: Previsão das cicloadições

número de par de elétrons (ligações duplas)	tipo de reação	movimento
ímpar	térmica	suprafacial
par	fotoquímica	suprafacial
ímpar	fotoquímica	antarafacial
par	térmica	antarafacial

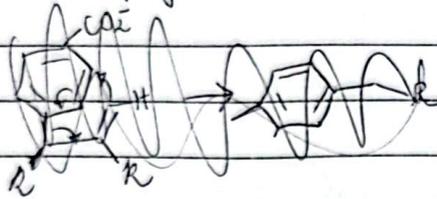
3- ~~Reações~~ Os rearranjos sigmatrópicos ocorrem pela rearranjo cíclico de uma ligação σ ~~para~~ de um lado, para outro da molécula, com a movimentação dos elétrons π . Esse rearranjo pode ocorrer na orientação [1,5] ou [3,3]. Como exemplos existe o rearranjo de Cope [3,3] e o rearranjo [1,5] de Claisen.

Exemplo:



Os rearranjos sigmatrópicos são muito utilizados em diferentes rotas bioquímicas.

Um exemplo que ocorre naturalmente desse rearranjo, é na biossíntese que ocorre de forma natural nas plantas transformando o Geraniol em ácido cafeico. Essa reação é muito útil para formação dos ácidos

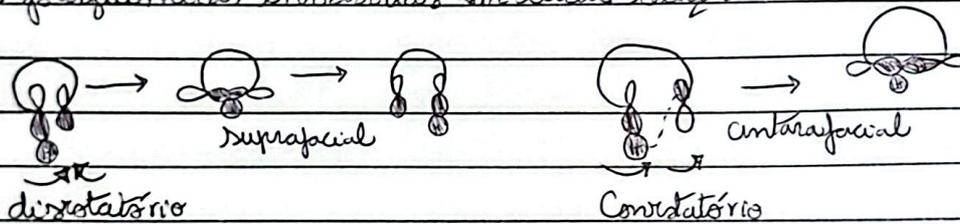


aminados fenilamina, que dará origem a diferentes produtos naturais.

Os rearranjos sigmatrópicos também ocorrem de forma semelhante às ciclações com rearranjo de geometria suprafaciais ou antarafaciais, dependendo da condição apresentada na reação: térmica ou fotoquímica.

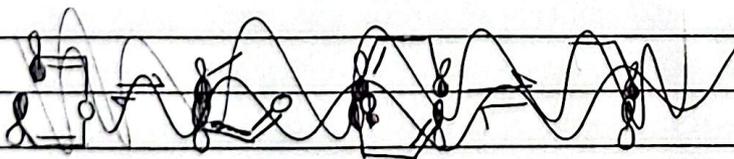
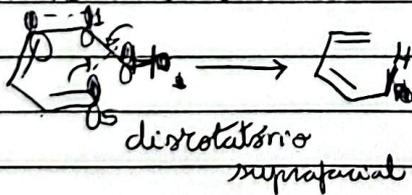
Além disso, de forma semelhante às reações eletrocíclicas, a simetria da reação pode favorecer a formação do produto em movimentos conrotatórios ou disrotatórios, de acordo com o número de pares de elétrons e das condições (térmica ou fotoquímica) envolvidas em cada reação.

Exemplos:



Em moléculas que contenham número ímpar de elétrons π , a condição térmica, permite a ligação suprafacial e o movimento disrotatório.

Porém no estado fundamental, a molécula possui os lóbulos dos orbitais orientados no mesmo sentido.



De forma geral, os rearranjos sigmatrópicos podem ser resumidos na tabela abaixo:

Nº de ligações duplas	tipo de reação	movimento
ímpar	térmica	suprafacial - disrotatório
par	térmica	antarafacial - conrotatório
ímpar	fotoquímica	antarafacial - conrotatório

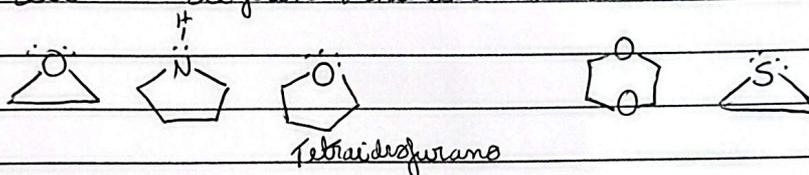
Continuação da tabela anterior:

por	fotoquímica	superficial-disrotatória.
-----	-------------	---------------------------

Essas regras resumidas na Tabela acima podem ser utilizadas em diferentes previsões de resultados para diversas reações pericíclicas.

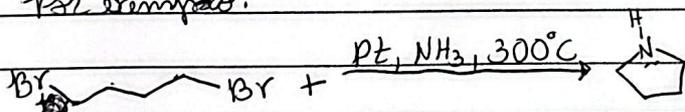
Os Compostos heterocíclicos saturados, são ~~moléculas~~ substâncias cíclicas caracterizadas pela presença de um heteroátomo (O, N ou S) dentro do sistema cíclico, diferente do átomo de carbono.

Existem diferentes heterociclos saturados:



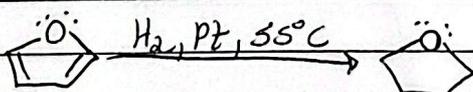
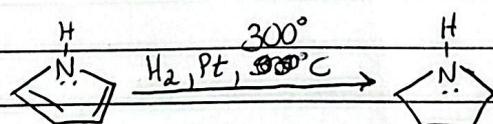
As reações que dão origem aos heterocíclicos saturados ocorrem com a presença de íons metálicos, como: Paládio, Platina, por exemplo. Também tem como característica as altas taxas de temperatura das reações.

Por exemplo:



Alguns heterociclos podem ser formados por hidrogenação catalítica de heterociclos aromáticos.

Por exemplo:



De acordo com os aspectos cinéticos e termodinâmicos, a reação de hidrogenação catalítica em um heterociclo insaturado (aromático), contém origem em sua estrutura, ocorre com um emprego menor de temperatura no sistema. Pois o átomo de oxigênio possui 2 pares de elétrons não compartilhados em um compartilhado com o sistema π aromático, e o outro perpendicular, que não participa da conjugação. Já o átomo de nitrogênio, possui somente um par de elétrons que está conjugado com o sistema aromático. De acordo com essas observações, será mais difícil termodinamicamente ~~alterar~~ quebrar essa conjugação

do nitrogênio como sistema aromático para adição dos átomos de hidrogênio. No caso da anel aromática contendo oxigênio essa hidrogenação catalítica ocorrerá de forma favorável, pois o oxigênio é extremamente reativo em reações de hidrogenação, e não tem seus dois pares de elétrons comprometidos no sistema aromático. Cineticamente a velocidade da reação ocorrerá mais rápida na formação do furano, em relação a ciclo-pentamina.

Para quebrar o sistema conjugado na ciclo-pentamina, será necessária mais energia térmica da reação.