

QO-G6T2

Questão 1

Resposta:

Por definição, as reações pericíclicas ocorrem em uma etapa concertada, onde o estado de transição é cíclico, e envolve orbitais e átomos para a formação e quebra de ligações (σ e π).

As reações pericíclicas podem ser divididas em quatro classes:

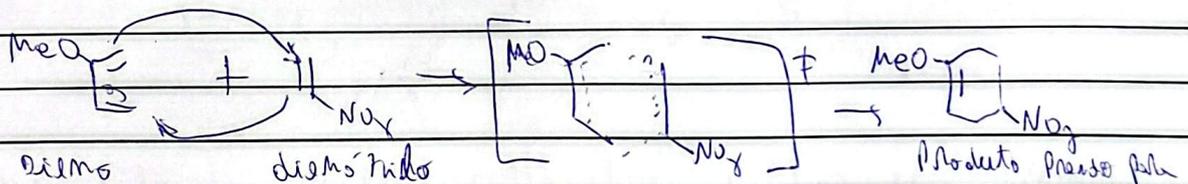
1. Cicloaddições
2. Reações eletrocíclicas
3. Rearranjos sigmatrópicos
4. Reações E1c

1. Cicloadição

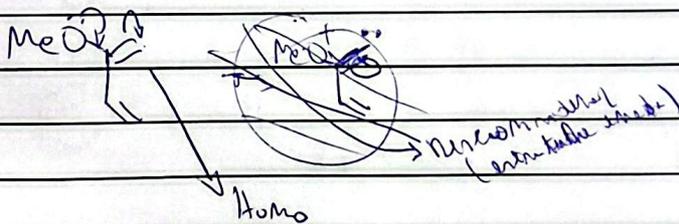
Em cicloadição a reação mais famosa é a de Diels-Alder, que envolve dienos (rico em elétrons) e dienófilos. O que faz a reação ser sintética por ser regioselectiva e estereoespecífica. O que é importante na síntese de fármacos.

As reações de Diels-Alder podem ser regioselectivas, pois quando o dieno está substituído pode ~~afetar~~ formar compostos com o grupo no ~~preto~~ preto ou branco para:

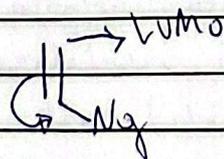
Ex:



Emo, porque o HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) está adjacente ao grupo metóxi do dieno:



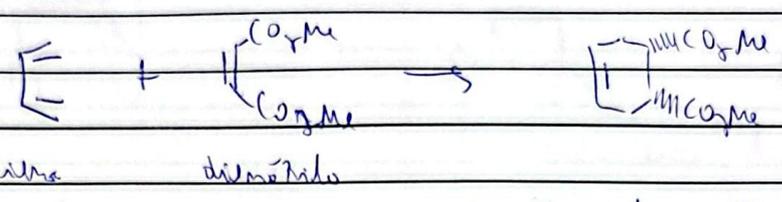
Enquanto o grupo nitro do dienófilo está adjacente ao LUMO, por estabilizar o LUMO:



LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital

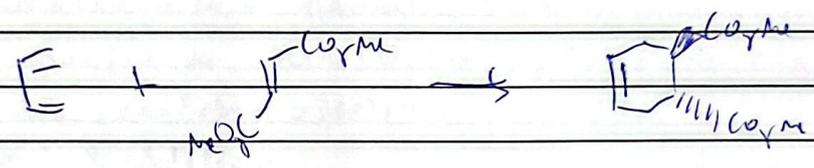
As reações de Diels-Alder, também, são estereoespecíficas, pois no o dienófilo tem CIS a conformação, ela é mantida:

Ex.:



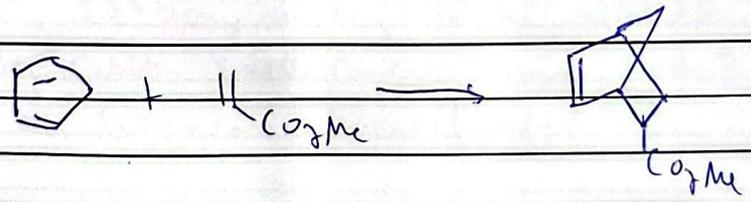
isso ocorre também no o dienófilo tem TRANS, mantendo a conformação:

Ex.:



É um fato das reações Diels-Alder e que elas preferem a forma ENDO, em que os substituintes do dienófilo não orientados no mesmo sentido de ligação para o produto.

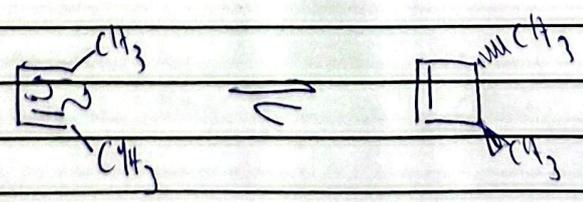
Ex.:



2. Reações eletrocíclicas

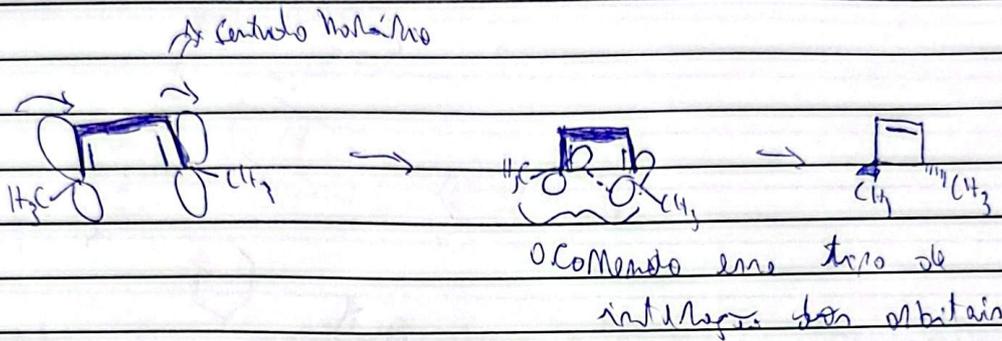
Nas reações eletrocíclicas para fechamento de um anel envolve a interação das extremidades ex ou emendas com momentos conrotatório (mesmo sentido), seja horário ou anti-horário) e disrotatório (com movimento em sentidos opostos, seja anti ou horário com anti-horário).

Exemplo: conrotatório



trans, porque o movimento dos orbitais π \rightarrow π \rightarrow π

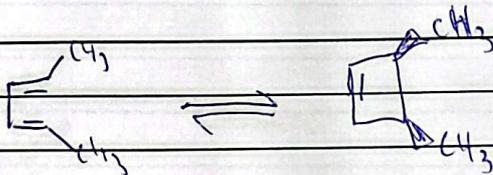
No mesmo sentido :



Exemplo com que a metila do lado esquerdo fique para cima, ~~de~~ movimento a metila do lado direito fique para baixo, quantitativo o produto obtido

E como exemplo de simetria, ocorre o movimento das orbitais em sentidos opostos :

Ex: simétrico

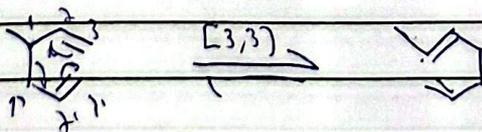


Onde é, também, de importância sintética por envolver a formação de centros estereoisoméricos nos produtos de ciclização, para aplicações em fármacos, principalmente.

3. Reações Sigmatróficas

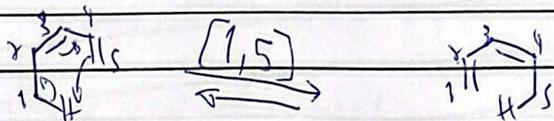
Nas reações de rearranjo sigmatrófico envolve a formação de uma nova ligação sigma a partir da quebra e formação de ligação σ e π no mesmo componente.

Ex.:



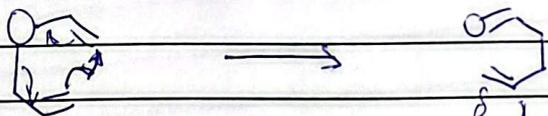
Sendo a reação do tipo M, m para indicar o movimento da ligação σ , que foi para o carbono "3".

Outro ~~Alceno~~ Reação Comum é do tipo [1,5]: ~~esta alquila e grupo alila para~~ migração de hidrogênio:



Sendo o Reação do tipo [3,3] denominada pelo primeiro carbono que pode levar o seu nome, a verificação é feita assim: $\alpha\gamma$ -copo e $\beta\beta$ -copo.

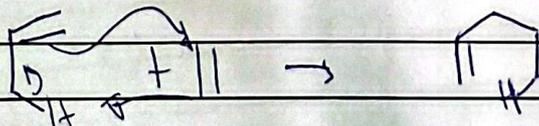
Outra Reação que é comum é o de claisen, onde um éter alílico ~~unidade~~ é transformado em um composto carbonílico $\beta\gamma$ -insaturado:



Porém, esta reação é ~~irreversível~~ irreversível.

4. Reação Ene

Já na Reação Ene, ocorre a transferência de hidrogênio alílico para uma alquima, sendo α , envolvendo dois componentes.



Essas regras para serem permitidas
 tecnicamente, envolve modelos desenvolvidos por
 pesquisadores, como

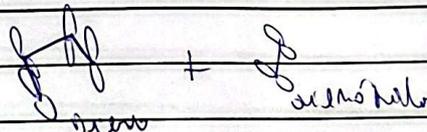
- Fukui
- Dewar e Zimmerman
- Woodward e Hoffmann

Esses modelos que permitem indicar se a reação
 é permitida ou proibida tecnicamente.

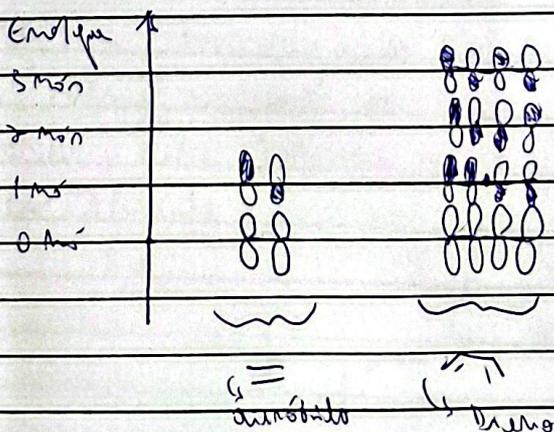
Todos esses três modelos, desenvolvidos pelos respectivos
 pesquisadores convergem para o mesmo resultado, sendo portanto
 possíveis ser utilizados o que preferir para uma melhor
 análise.

O modelo de Fukui, envolve orbitais de fronteira.
 Enquanto o de Dewar-Zimmerman faz relação com simetria orbital
 e o de Woodward-Hoffmann faz uso de simetria dos orbitais.

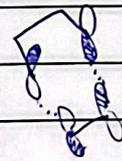
Como exemplo, pode-se analisar a reação de Diels-Alder
 por Fukui:



Onde para melhor compreensão dos orbitais envolvidos,
 deve-se fazer uso de um diagrama de energia como o a seguir:



⇒ Assim, ligando o orbital
 HOMO do dieno ($4e^- = 2ms$)
 com o LUMO do dienófilo
 ($1ms$):



Mostrando, portanto, por
 esse modelo de Fukui, que é permitido tecnicamente.
 pela simetria dos orbitais que estão interagindo.

Questão 2.

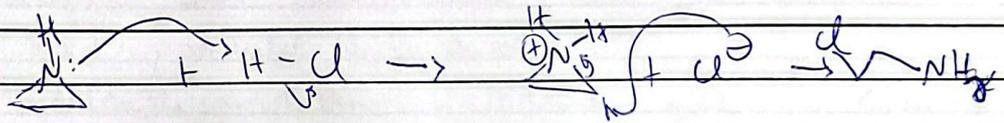
Resposta:

Os compostos heterocíclicos saturados contém em sua estrutura, além de hidrocarbonatos, heteroátomos como nitrogênio ("N"), oxigênio ("O") e enxofre ("S").

Esses heteroátomos podem perturbar a natureza cíclica alterando o tamanho da ligação, formando pontes ou C-C. Esse comportamento, influencia na reatividade desses compostos. Principalmente, relacionado a quilo. de sua disposição, isto é, tornando instável.

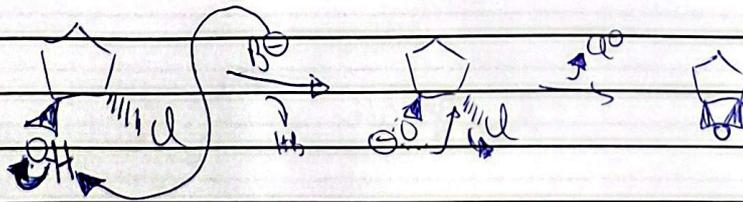
Como exemplo de uma interação, ocorre facilmente a quilo de um átomo nitrogênio em meio ácido.

Ex.:



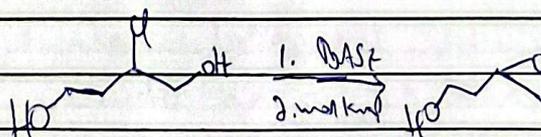
No entanto, para a formação de compostos cíclicos, é comum surgir um de Nelson de substituição.

Como, por exemplo, no caso de um composto (álcool) contendo um substituinte heteroátomo, como cloro, adjacentes. Na presença de uma base, é formado o epóxido:

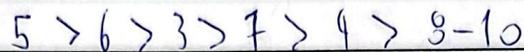


Porém, em casos de competição, como por exemplo lacto formar um anel de três membros ou de quatro membros, este formado o anel de três membros preferencialmente.

Ex.:



Existindo uma ordem de preferência para formação desse anel:



sendo o anel de cinco membros o que tem maior preferência e os maiores (8-10 membros) os de menor preferência.

Isso pode ser explicado através da seguinte equação:

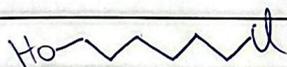
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

que relaciona os estados de transição de entalpia e entropia.

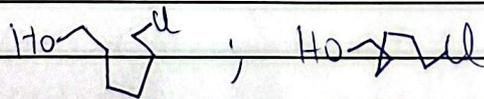
A entalpia está relacionada com a tensão formada no anel, angular e torsional.

Já a entropia, com a forma que a cadeia adquire no estado para permitir a ciclagem.

Com exemplo de entropia, temos a seguinte situação:



que por conter uma cadeia grande, passa por diversas conformações:



até chegar em uma que é favorável para um ataque e formação de compostos cíclicos (isto com anel de 7 membros).

Portanto, é possível, agora, entender porque o anel de cinco membros é favorável em relação ao de sete membros. Em termos entropicos são menores, assim como a entalpia, por ter pouca tensão angular e torsional. Vale dizer que o ângulo é próximo de 109° , similar aos de $109,5^\circ$ do carbono tetravalente.

Há, também, outros tipos envolvidos pela ciclagem. Um deles indica-se pelo símbolo em mãos para Allen Robinson. A regra de Robinson, por isso de três condições:

- Tamanho do anel
- Hibridização
- Tipo de ataque que a ligação sofre, sendo endocíclico ou exocíclico.

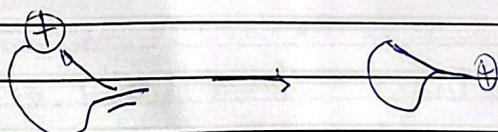
Para a hibridização, se não estivermos certos, como:

→ "tet", por se referir a hibridização do tipo sp^3 , isto é, tetrahédrica.

→ "trig", por se referir a hibridização sp^2 , por conter geometria trigonal.

→ "diag", se se referir a hibridização sp , relacionada à diagonal, no que se refere a interações dos orbitais.

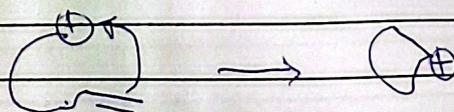
Na regra de Robinson leva em consideração também, o ataque. Portanto,



Em sistemas que a carga está "fora" do anel, isto é, externo, é denominada "exo".

Já para sistemas em que a carga atua na parte interna, é denominada "endo".

ex.:

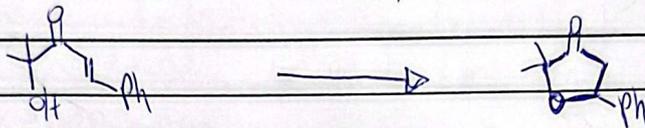


Ademais, pode-se dizer que regra de Baldwin que
todas as Reações do tipo:

exo-tet

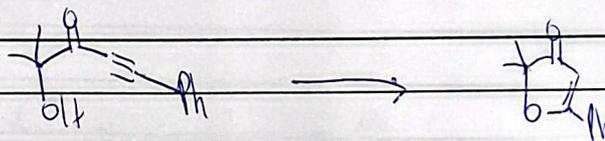
Não permitidas.

Em outras Reações como o seguinte exemplo
de Reação de Fechamento, temos:



que é do tipo 5-endo-trig que não é
permitido, uma vez que apenas "exo" é permitido para
sp².

Só no exemplo aberto:



A reação é do tipo 5-endo-trig que é
permitido para a hibridização sp. Exemplificando, vamos
uma reação do tipo "aberto" que é permitido para compostos com orbitais

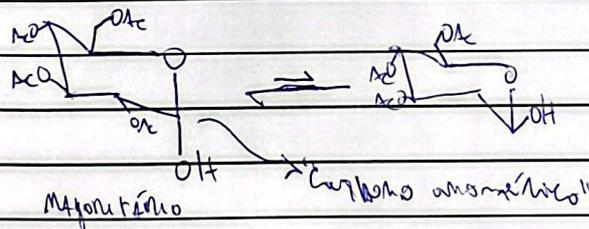
De uma forma, toda a introdução apresentada de
estabilidade, fatores cinéticos e termodinâmicos, bem como
hibridização envolvidos e se são permitidos ou não,
auxiliam no planejamento sintético para aplicações,
por exemplo, em fármacos. Seja na síntese de Anticancerí-
ticos ou produtos naturais e seus derivados, quanto
a atividade biológica de interesse.

No início de esse tópico, foi comentado sobre a instabilidade dos heterociclos saturados. Principalmente os alicíclicos.

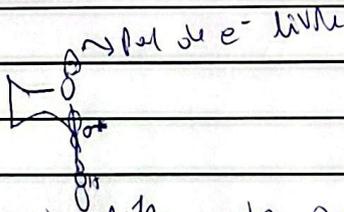
No entanto um importante heterociclo saturado que apresenta bastante estabilidade é o tetrahidrofuran, mais conhecido como THF. Solvente orgânico muito utilizado com alguns metais. Entretanto, devido a sua baixa reatividade, é por tanto, sendo um importante solvente na síntese orgânica.

Outro fator muito importante na química de heterociclos é o efeito anisotrópico. Muito observado na química de Colina. Para isso, vamos a formação de eletrofilos que o substituinte do carbono anisotrópico atua preferencialmente na posição axial.

Ex.:



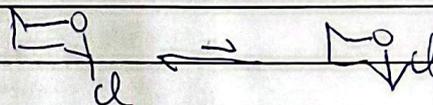
sendo, majoritário na axial:



Porque o pol de eletrofilos do oxigênio está antiperiplanar com o carbono anisotrópico (orbital ligante anti-bonding, σ^*).

O que leva a essas conformações estéricas, investigando o composto contendo o substituinte do carbono anisotrópico na axial.

O mesmo é observado para:



Então, estratégias clássicas para
ciclizações que envolvem substituições nucleofílicas, pode ser
atrasada de vários passos ou mais. Em que
contém o grupo de saída em potencial no mesmo
carbono alílico, para poder ciclar ciclizar
preferencialmente em α -insaturados, para que possam ser
a desprotonação do heteroátomo ou auxiliar
no mecanismo para formação do composto cíclico
de interesse.