

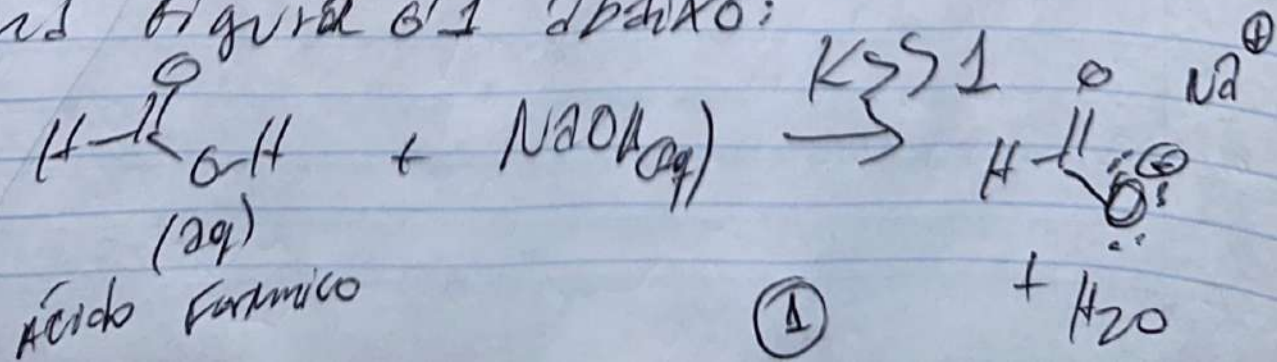
CANDIDATO:



Resoluções DA Questão 2, Ponto 1.

Para o entendimento das reações ácido-base em química orgânica e suas influências em processos catalíticos faz-se necessário a utilização de teorias/princípios que foram desenvolvidos para explicar os fatores estruturais e energéticos envolvidos nesses processos. Nesse contexto, Teoria de Fronteira do Orbital Molecular de Hückel, Teoria da Perturbação do Orbital Molecular, princípio ácido-bases duros e moles introduzido por Pearson, entre outros podem ser utilizados para a compreensão das reações ácido-bases aqui discutidas.

Reações ácido-base em química orgânica podem acontecer das maneiras distintas formas, sejam elas baseadas no sentido da teoria de Bronsted, como exemplificado na figura 01 abaixo:





Nesta reação, o ácido fórmico é a espécie química doadora de  $H^+$  e o ânion  $OH^-$  (base) a espécie química receptora de  $H^+$ .  
Reações ácido-base em que envolvem transferência de  $H^+$  entre as espécies é controlada por difusão e apresenta alta constante de reação ( $> 10^9$ ). Pela teoria da perturbação do orbital molecular as interações dominantes são de natureza eletrostática entre as espécies químicas envolvidas.

SIMPLIFICAÇÃO DA EQUAÇÃO  
~~DE~~ DERIVADA POR SALEM-KLOPPAN  
DA TEORIA DA PERTURBAÇÃO DO ORBITAL  
MOLECULAR

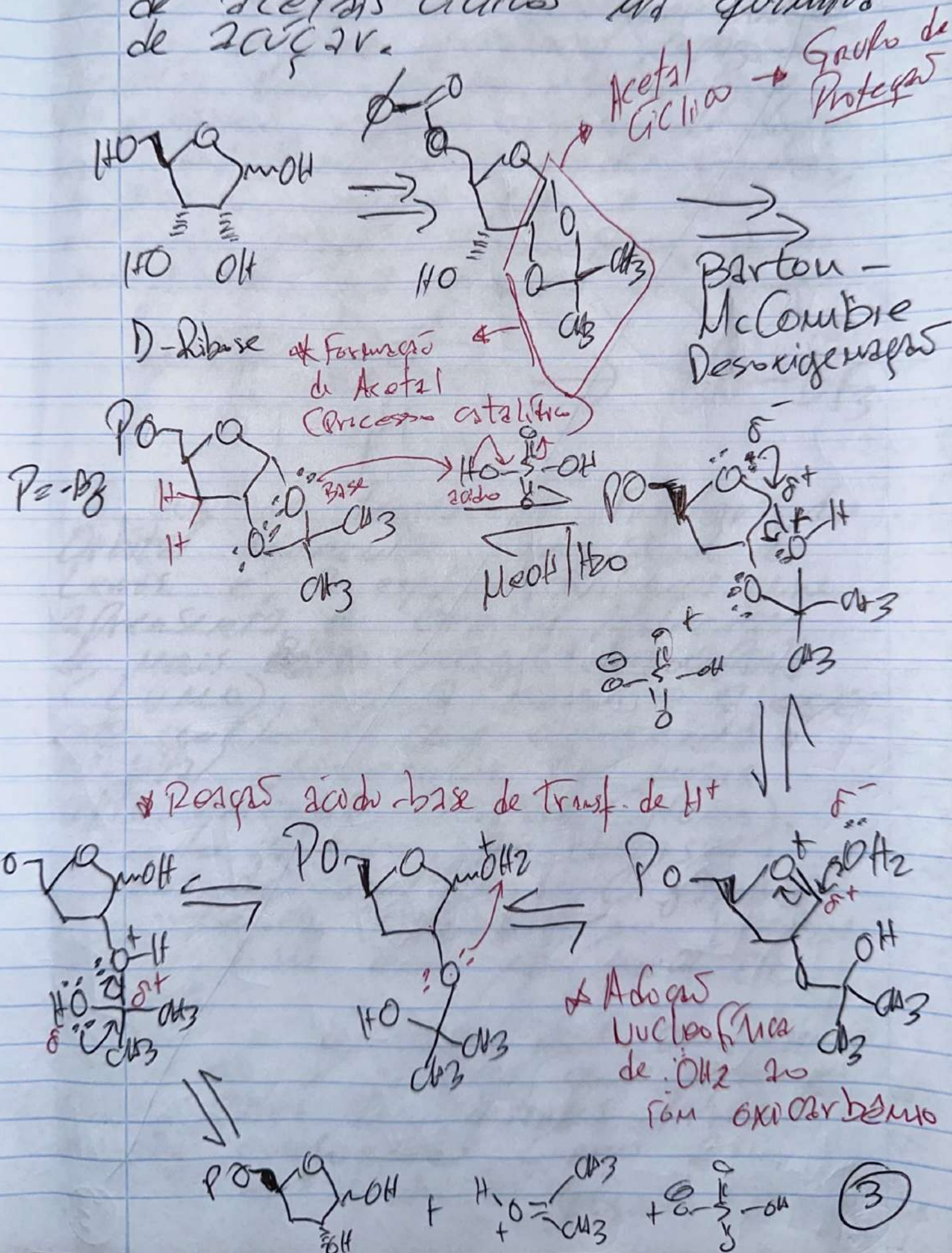
$$\Delta E = E(\text{cavaco}) + \boxed{E(\text{ELETROSTÁTICA})} + E(\text{SOBREPOSIÇÃO DOS ORBITAIS DE FRONTEIRA})$$

Pela perspectiva do Princípio Ácido e bases duros e moles, essa reação é do tipo ácido duro - base dura, já que o gap de energia entre os orbitais de fronteira HOMO (base) e LUMO (ácido) é grande.

Essas reações apresentam alta aplicabilidade na remoção de grupos de proteínas catalizados

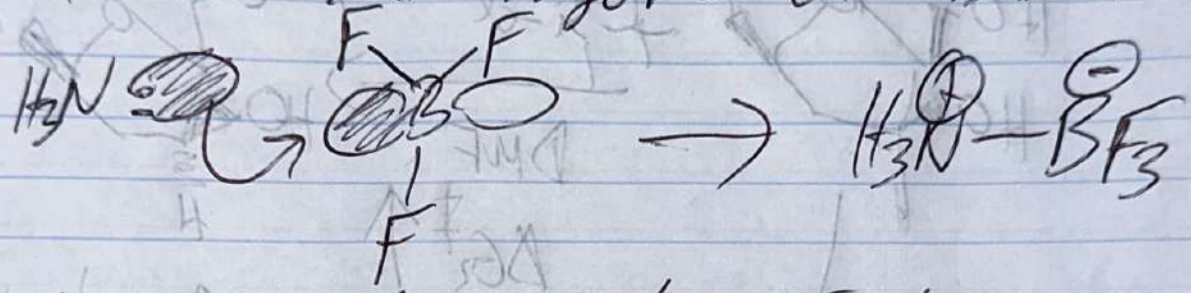


Em meio ácido, como exemplificado na figura 02 para a hidrólise de acetais cíclicos na química de açúcar.





Por outro lado, em sentido mais amplo, a teoria de Lewis define ácido como qualquer substância ou espécie química capaz de aceitar um par de elétrons, e base uma espécie capaz de doar um par de elétrons. Nesse sentido, a reação entre  $\text{NH}_3$  e  $\text{BF}_3$  é uma reação ácido-base, como mostrado na Figura 02 abaixo:



A luz da teoria de Fronteira de Orbital Molecular, um ácido de Lewis é a espécie química que apresenta o Orbital Molecular de mais baixa energia desocupado (LUMO), já a base é a espécie química que apresenta o Orbital Molecular de mais alta energia ocupado (HOMO).

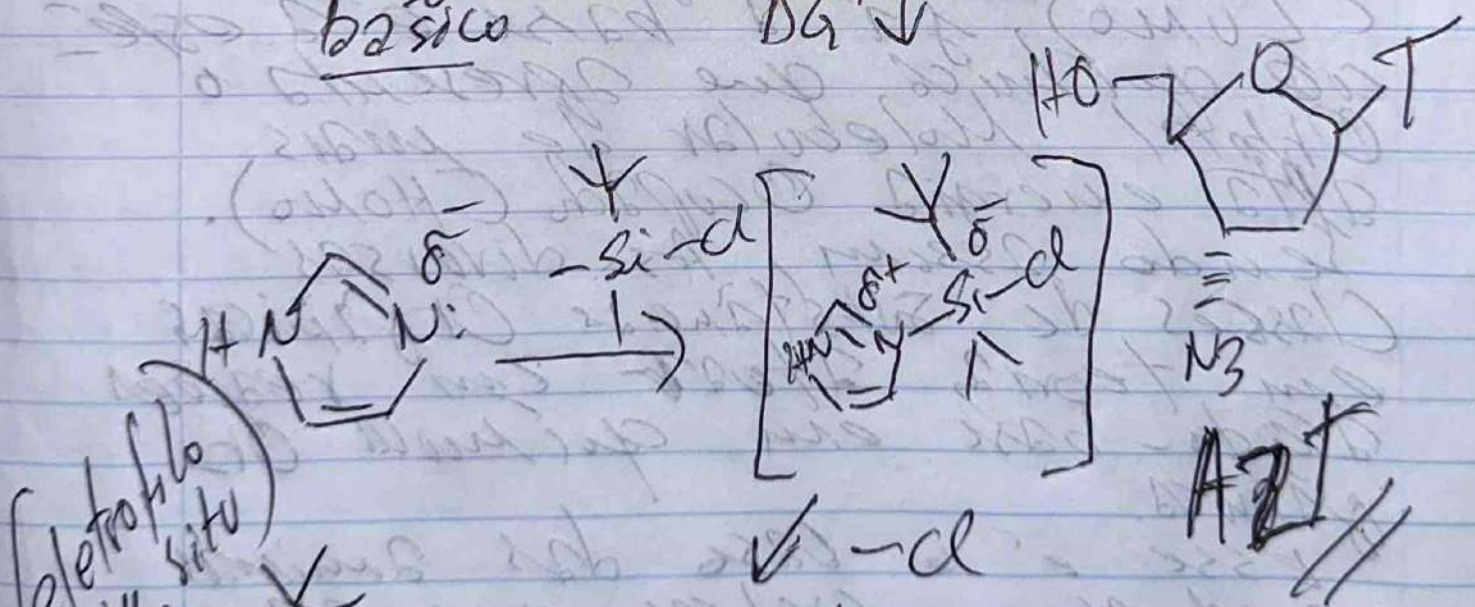
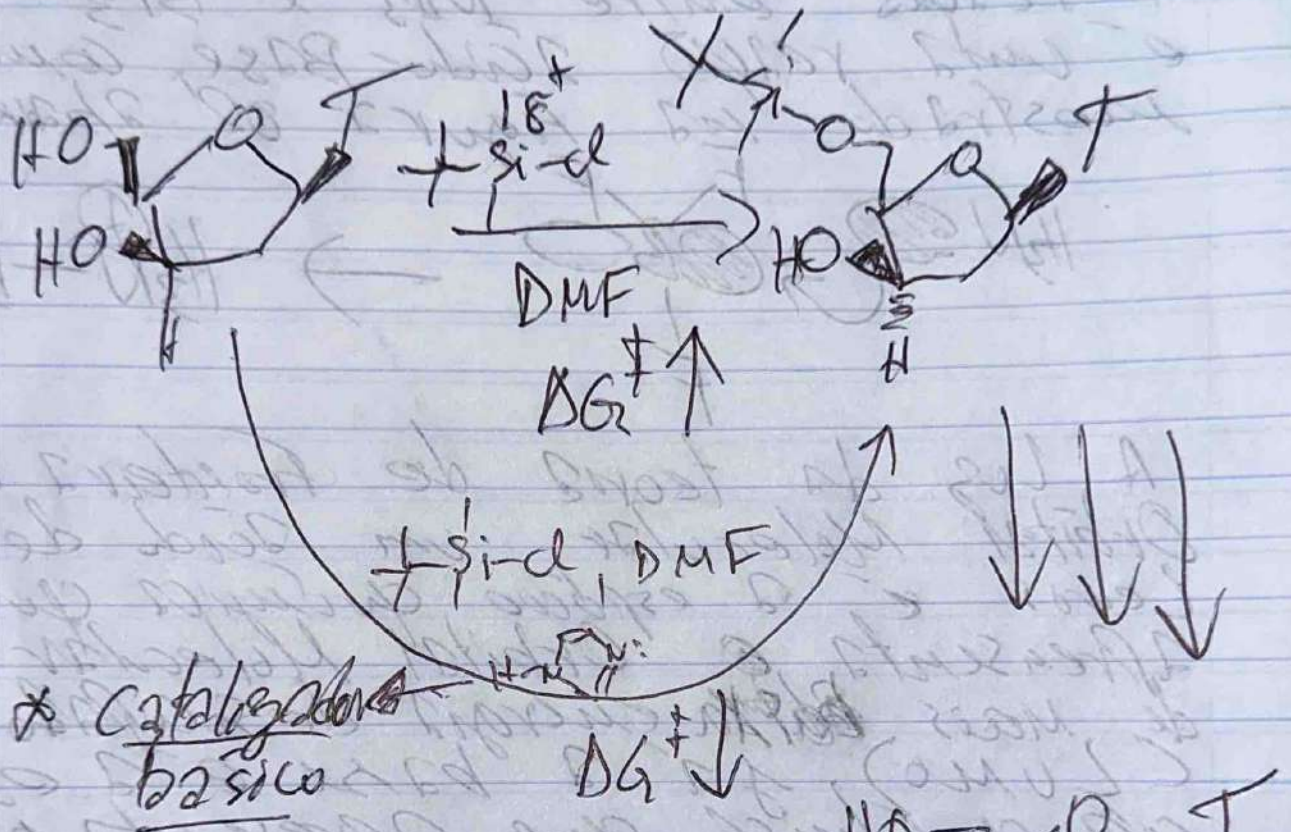
sendo assim, as diversas classes de substâncias orgânicas em teoria podem atuar em reações ácido-base em química orgânica.

Esse é o caso das aminas secundárias e terciárias, que apresentam pares de elétrons livres e não conjugados, como as mostradas abaixo:  $(\text{Et})_2\text{N}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^-$

(4)



Essas duas são componentes empregadas como catalizadores para proteções de grupos funcionais reativos em etapas indispensáveis na síntese de IFAs. Como o ilustrado para a síntese do AZT abaixo.



(eletrofílico in situ)

Aumento da reatividade do eletrofílico  
 um antiviral  
 (5)