

SISTEMA PARA A REPRESENTAÇÃO SIMBÓLICA DE MECANISMOS DE REAÇÃO (RECOMENDAÇÕES 1988)

Luiz Cláudio de A. Barbosa

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa - 36570-000 - Viçosa - MG

Dorila Piló Veloso

Departamento de Química - ICEX - Universidade Federal de Minas Gerais - 31270-000 - Belo Horizonte - MG

Recebido em 31/5/93

O presente trabalho é uma tradução para o português (aprovada pelo Comitê Brasileiro para Assuntos de Química junto à IUPAC), do artigo "System for Symbolic Representation of Reaction Mechanisms", preparado por Robert D. Guthrie da Comissão de Físico-Química Orgânica da Divisão de Química Orgânica da IUPAC, e publicado em Pure & Appl. Chem., 61, 23-56 (1989).*

RESUMO

Este sistema tem como objetivo fornecer descrições simples dos mecanismos de reação, que sejam adequadas ao uso em comunicação oral e escrita. Sua necessidade surgiu porque o sistema elaborado originalmente por Ingold foi sendo progressivamente deturpado por modificações não sistemáticas.

O novo sistema descreve um mecanismo em termos de formação de ligação (A simbolizando associação - "attachment") e de quebra de ligação (D, dissociação - "dettachment"), contendo sub-índices e outros símbolos para indicar o padrão de movimento dos elétrons. Por exemplo, $A_N D_N$ descreve um processo simples e sincronizado que envolve formação de ligação com o nucleófilo e quebra de ligação com o nucleófilo (tal como no mecanismo S_N2 de Ingold), enquanto $A_N + D_N$ representa um processo em duas etapas (tal como S_N1). Trata-se de um sistema que propicia a descrição de mecanismos homolíticos e cíclicos, controle de difusão e transferência de elétrons. Proporciona, ainda, regras para simbolizar outras informações, incluindo a classe da transformação, a natureza do substrato e a ocorrência de catálise através de termos bem definidos. Assim, o símbolo Em-AL-B descreve uma eliminação em um substrato alquila, sob catálise básica geral.

CONTEÚDO

- I. Preâmbulo
- II. Regras
 1. Formação e quebra de ligação
 2. Processos multi-ligações: simultâneos e por etapas
 3. Direção do movimento de elétrons nos mecanismos das transformações
 - 3.1 Transformações primárias envolvendo átomos centrais
 - 3.2 Transformações primárias não envolvendo átomos centrais
 - 3.3 O hidrônio como um caso especial
 - 3.4 Processos homolíticos
 - 3.5 Termos "A" e "D" sem índices

* O Comitê Brasileiro para Assuntos de Química junto à IUPAC, que aprovou esta tradução, é composto pelos seguintes membros: Eloisa B. Mano (ABEQ), Luiz Alberto Jermolovicius (ABIQUIM), Geraldo Vicentini (ABQ), Eliezer J. Barreiro (SBQ) e Carmen L. Branquinho (Secretária Executiva).

4. Sequência de transformações primárias numa reação elementar
 - 4.1 Convenção da esquerda para a direita para o movimento de elétrons
 - 4.2 Processos cíclicos
 - 4.3 Outros casos
 - 4.4 Numeração de transformações primárias
5. Combinação "C" e separação "P" de difusões
6. Transferência de elétrons
- III. Exemplos simples
 - Mecanismos comuns de substituição
 - Mecanismos comuns de adição
 - Mecanismos comuns de eliminação
 - Mecanismos comuns de rearranjo
 - Mecanismos homolíticos comuns
- IV. Extensão das regras para incorporação de informações extramecanísticas
 7. Descrição das propriedades observadas numa reação
 - 7.1 Etapa determinante da velocidade da reação
 - 7.2 Reações de cinética em cadeia
- Apêndice A. Regras suplementares para a descrição de mudanças estruturais
 - A.1 Classe de uma transformação
 - A.2 Tipos de substratos
- Apêndice B. Regras suplementares para a representação de catálise ácido-base
- Apêndice C. Exemplos adicionais mostrando sub-categorias que podem ser distinguidas cineticamente
- Glossário de termos e símbolos
- Referências e Notas

PREÂMBULO

Estas regras constituem um sistema para a descrição simbólica dos mecanismos de reações simples. Têm como principal objetivo estabelecer uma linguagem simples, porém útil, para a transmissão oral e escrita de detalhes dos modelos de mecanismos de reações químicas. A nomenclatura de mecanismos idealizada por Ingold^{1,2} foi sendo modificada por complementações e alterações durante 30 anos³. O sistema de Ingold é ainda amplamente usado mas apresenta dois problemas:

- 1- É excessivamente sucinto pois tem de servir, em parte, como uma descrição fenomenológica das características observadas em uma reação (substituição, eliminação) e, em parte, como uma descrição do mecanismo da reação (molecularidade, sincronização, características eletrônicas).
- 2- Proporciona interpretações ambíguas dos mecanismos, o que talvez seja mais perceptível no âmbito das reações S_N1-S_N2 de solvólise e outras substituições. Em alguns casos, mecanismos completamente diferentes aparecem com a mesma designação (veja, por exemplo, S_E2 na Tabela 2).

É desejável separar descrições das propriedades observadas de uma reação das descrições de seus mecanismos. Propõe-se, portanto, um sistema destinado especificamente a descrever mecanismos de reações. Embora a maioria das propriedades de uma reação possa ser deduzida através do exame minucioso e lógico do código do mecanismo, propomos uma modificação na notação de Ingold, que pode ser útil na descrição das propriedades observadas de uma reação.

Um sistema de nomenclatura para mecanismos de reação deve expressar diretamente o princípio básico de transformação molecular: formação e quebra de ligações. As propriedades mais importantes de um mecanismo de reação que devem ser descritas por tal sistema são:

- 1- número de etapas da reação
- 2- seqüência das etapas
- 3- natureza dessas etapas, incluindo etapas de difusão significativas.

A lógica de indicar mecanismos em termos de etapas de formação e quebra de ligações foi enfatizada por Mathieu em 1960⁴. Mais tarde, uma divisão dos mecanismos de substituição de ligantes baseada na seqüência formação de ligação/quebra de ligação, foi sugerida por Lanford e Gray⁵. Em 1975, as propostas de Mathieu foram modificadas em parte por Guthrie⁶. O presente documento preserva o espírito e muito dos detalhes dos sistemas de Mathieu e de Guthrie. Como sugerido por Guthrie e depois elaborado por Roberts⁷ e por Litter⁸, a representação simbólica dos mecanismos de reação pode ser desenvolvida em níveis variados de detalhamento, com complexidade proporcional na simbolização. O grau de detalhamento e o tipo de informação transmitidos na notação de um mecanismo dependerá do uso desejado. Para a representação de uma reação S_N2, no nível das informações do sistema de Ingold, desejaríamos indicar que uma ligação é formada com o nucleófilo, que uma ligação é quebrada com a separação de um grupo nucleófilo e que estes dois acontecimentos ocorrem numa única reação. Este documento se limitará aos nomes apropriados para uso da descrição sucinta, no discurso e na escrita, de seqüências distintas de formação e quebra de ligações.

Ao escolher exemplos para ilustrar o sistema, realçamos mecanismos para os quais foram previamente utilizadas as notações de Ingold. Por razões históricas, a maioria destes exemplos são do tipo heterolítico. Entretanto, ressaltamos que o sistema é igualmente capaz de descrever mecanismos homolíticos e pericíclicos, com o mesmo nível de conteúdo de informações. Nossa abordagem torna-se pouco abrangente somente quando um mecanismo envolve um grande número de reações separadas ou mudanças de ligações em muitos átomos diferentes. Entretanto, mesmo esses mecanismos complicados podem ser vistos como uma seqüência de processos que são facilmente simbolizados.

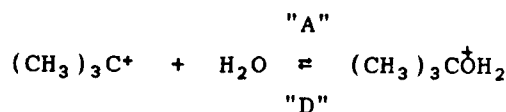
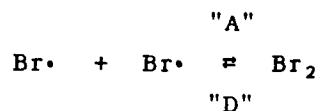
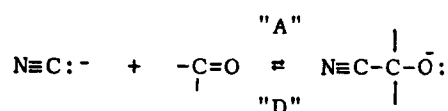
O princípio básico é a simplicidade. O nome deveria consistir do número mínimo de símbolos necessário para separar as categorias, mas não deveria requerer um número grande de diferentes tipos de símbolos. Deveria ser possível para o usuário reconhecer ou construir as representações simbólicas sem precisar consultar tabelas ou uma longa lista de regras. Os nomes deveriam também poder ser pronunciados em poucas sílabas. É impraticável distinguir neste nível variações que diferem apenas na composição elementar. Detalhes da estrutura e da estereoquímica do estado de transição, ou propriedades que dependem da presença de um número grande de moléculas, serão temporariamente ignoradas e serão consideradas em regras suplementares. Deve-se lembrar, entretanto, que a extensão do sistema simples a um outro de maior complexidade e precisão, deve ser feita continuamente. Por isso, dever-se-ia manter a coerência entre as representações básicas e aquelas previstas para o tipo de abreviatura linear a ser usada eventualmente num sistema de recuperação de informações.

REGRAS

Regra 1. Formação e Quebra de Ligação

Quando uma nova ligação é formada, durante a transformação de uma estrutura molecular em outra, a representação da transformação incluirá o símbolo "A" (associação ou ligação), para representar o processo de formação de ligação. Similamente, o processo de quebra de ligação será simbolizado por "D" (dissociação ou desagregação). Não haverá representação simbólica explícita das variações da multiplicidade de ligação. Por exemplo, o nome de uma eliminação apresentará dois símbolos "D" para a separação dos grupos abandonadores, mas não apresentará nenhum termo para a formação da ligação dupla, porque isto tem de ocorrer. Os símbolos "A" e "D" referem-se a "mudanças ou transformações primárias"⁹. A formação de ligações fracas ou parciais, como ligações de hidrogênio ou pares de íons, não é indicada por "A" ou "D".

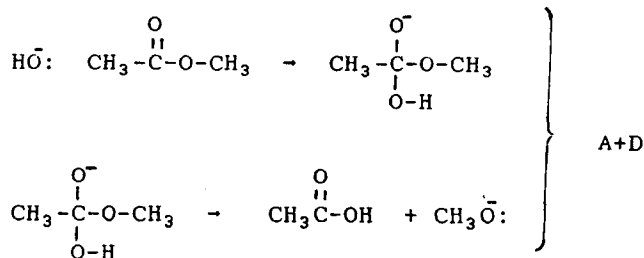
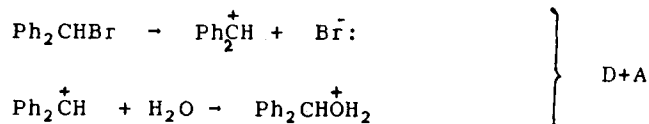
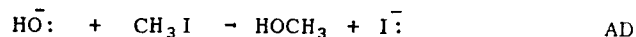
Casos descritos por "A" e "D":



Regra 2. Processos Multi-Ligações: Simultâneos¹⁰ e por Etapas

Os símbolos "A" e "D" ou os conjuntos de símbolos "A" e "D" que representam as mudanças que ocorrem durante a reação, apresentarão normalmente o sinal "+" se a mudança ocorrer numa reação em etapas separadas (não-simultânea). Os conjuntos de "A" e "D" que não tiverem o sinal "+" correspondem a reações primárias⁹.

Combinando "A" e "D":

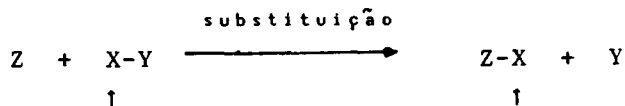
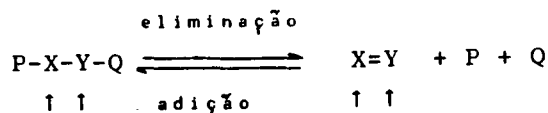


Nos casos em que um intermediário tiver um tempo de vida tão curto que sua reação em uma determinada etapa for mais rápida do que a velocidade de difusão e mais lenta do que uma vibração molecular, deve-se substituir o símbolo "+" por "*". Para reações em solução isso corresponde usualmente a um tempo de vida tão curto que não permite um equilíbrio de difusão em toda a solução (isto é, que não permite trocas entre os vizinhos mais próximos e outros componentes da solução). No caso do terceiro exemplo acima, a situação limite, A*D, seria aquela onde o intermediário tetraédrico está num mínimo de energia mas seu tempo de vida é tão curto que não permite trocas com doadores ou receptores de hidrón em baixa concentração.

Regra 3. Direção do Movimento de Elétrons nos Mecanismos das Transformações¹¹

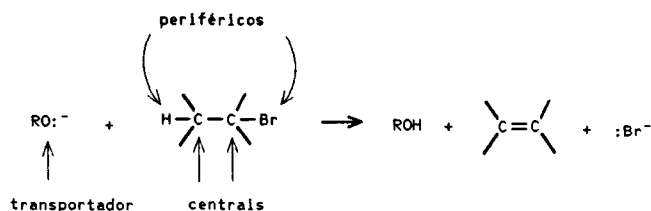
De modo a permitir a especificação da direção do movimento de elétrons na formação e quebra de uma ligação (mudanças primárias) é necessário designar um dos átomos que participam do processo como o átomo de referência, em relação ao qual o processo é denominado nucleofílico, eletrofílico, nucleofúgico ou eletrofúgico. Quando transformações moleculares são vistas como adições, eliminações ou substituições¹¹, um conjunto de átomos de referência é implicitamente estabelecido. Definimos como átomos centrais os dois átomos envolvidos na transformação de uma ligação múltipla (adição ou eliminação) ou um único átomo no qual ocorre ou considera-se que ocorre uma substituição (veja a nota de explicação após a regra 3.3). Em alguns casos, a serem discutidos posteriormente, um conjunto maior de átomos pode ter a mesma função destes conjuntos menores e, em tais casos, todos os membros serão considerados átomos centrais. O leitor deve ser capaz de reconhecer que os átomos centrais não precisam necessariamente ser átomos de carbono, embora o sejam nos casos mais comuns.

Átomos centrais (↑):



Quando um símbolo "A" ou "D" representa uma transformação primária envolvendo um átomo central, será afixado um índice (E, N, ou R, definidos abaixo).

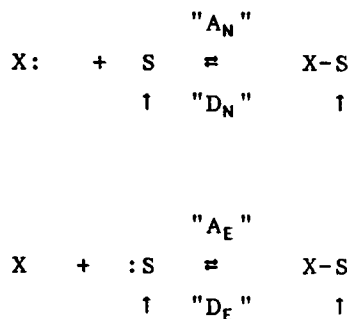
Dois outros tipos de átomos que participam de transformações primárias são descritos para os objetivos a serem considerados abaixo. Átomos periféricos são átomos não-centrais que em algum ponto da seqüência mecanística situam-se na molécula que contém o(s) átomo(s) central(is). Átomos transportadores, são aqueles que participam da reação sem ser átomos centrais ou periféricos. Como o nome sugere, eles transportam outros átomos ou grupos de átomos para a molécula que contém os átomos centrais, ou os retiram mas não se ligam a ela de modo covalente. Um exemplo ilustrando a função mecanística desses três tipos de átomos é mostrado a seguir:



Ao selecionar um átomo de referência para qualquer transformação primária a prioridade é dada aos átomos centrais sobre os átomos transportadores. Se dois átomos periféricos estiverem numa transformação primária aquele que estiver mais próximo do átomo central (estiver separado pelo menor número de ligações) será escolhido como átomo de referência. No caso especial de transformação primária numa ligação entre átomos periféricos que estiverem equidistantes dos átomos centrais, uma situação que ocorre em processos cíclicos (regra 4.2), o índice "n" será escolhido arbitrariamente.

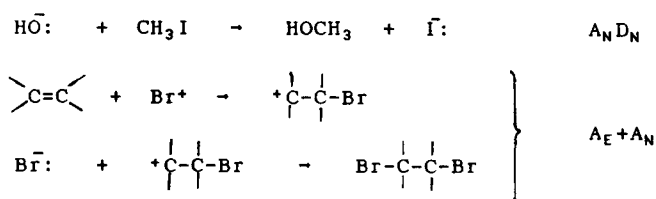
3.1 Direção do Movimento de Elétrons em Transformações Primárias Envolvendo Átomos Centrais

Transformações primárias envolvendo átomos centrais são identificadas por índices maiúsculos. O índice será "N" se o átomo central estiver participando da formação de uma ligação com um nucleófilo (A_N) ou da quebra de uma ligação com a perda de um nucleófilo (D_N). O índice será "E" quando o átomo central estiver envolvido nos processos eletrofílicos e eletrofúgicos (A_E ou D_E) correspondentes.



O índice "R" é usado para designar transformações primárias homolíticas (A_R ou D_R). Reações de radicais com nucleófilos ou eletrófilos serão discutidas na seção sobre processos homolíticos (3.4). Se a transformação primária não envolver o átomo central, um índice minúsculo é usado como descrito na seção seguinte.

Uso de índices:

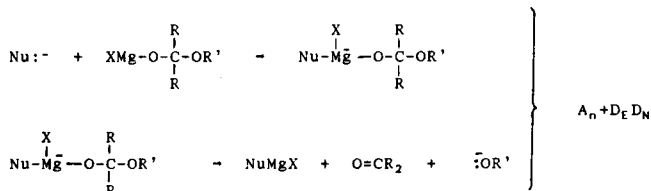


3.2 Transformações Primárias Que Não Envolvem Átomos Centrais

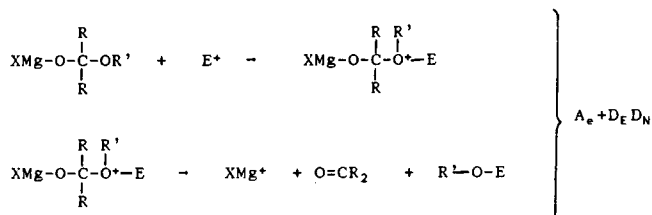
O índice "e" é usado para indicar que um átomo de referência periférico está sendo atacado por um eletrófilo ou está perdendo um eletrófilo (A_e ou D_e respectivamente). O índice "n" indica o mesmo fenômeno com um nucleófilo ou nucleófilo (A_n ou D_n). Transformações primárias homolíticas que não envolvem os átomos centrais são indentificadas pelo índice "r" (A_r ou D_r).

O uso e a importância desses índices minúsculos são ilustrados pelo exemplo que se segue. Considere dois mecanismos de eliminação heterolítica da classe geral $D_E D_N$. Considere ainda que num caso um eletrófilo liga-se a um grupo nucleofílico, numa etapa distinta e anterior ao processo de eliminação. O processo, então, torna-se $A_e + D_E D_N$. No outro caso, um nucleófilo liga-se ao grupo eletrofílico e a designação será $A_n + D_E D_N$. A ligação a um eletrófilo é a situação mais comum mas ambos os processos são possíveis conceitualmente. Considere dois possíveis modos de decomposição para o aduto originado pelo ataque de um reagente de Grignard a um éster (claramente não é um exemplo nem completo, nem necessariamente realístico).

Promoção por um nucleófilo



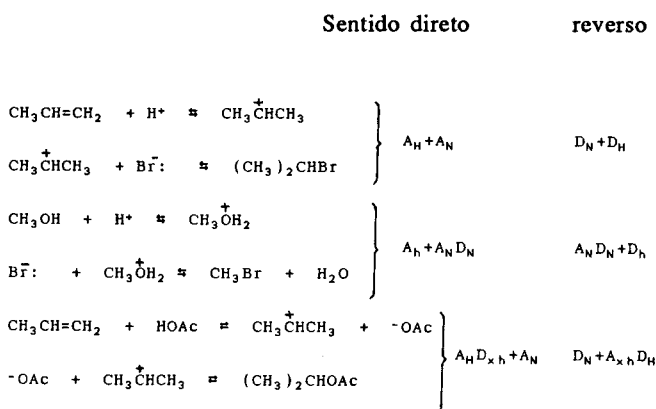
Promoção por um eletrófilo



Sem qualquer notação que identificasse o termo "A", estes dois mecanismos seriam representados por um conjunto idêntico de símbolos. Com um índice maiúsculo a capacidade de enfatizar o caráter de eliminação da transformação seria perdida. Note que em ambos os exemplos o átomo que ataca (Nu ou E) e o átomo atacado (Mg ou O) têm que ser considerados átomos periféricos porque no estágio intermediário ambos são parte da mesma unidade molecular dos átomos centrais. Entretanto, Mg está mais perto do átomo central do que Nu e O está mais próximo do que E. Assim, Mg e O tornam-se átomos de referências para a transformação primária isolada no primeiro e no segundo exemplo, respectivamente. Os índices minúsculos poderiam ser omitidos na linguagem oral ou ser precedidos pelo prefixo "peri". O mecanismo promovido pelo nucleófilo descrito acima seria dito "A peri n mais D E D N". Se o símbolo "*" for empregado na linguagem oral, ele pode ser representado pela palavra "asterisco".

3.3 O Hídrón* como um Caso Especial

Devido ao papel especial do hídrón, e para maior clareza, A_h , D_h , A_H e D_H podem ser usados quando o eletrófilo envolvido numa transformação primária for o hídrón. O uso de "h" ou "H" como índice efetivamente identifica o hidrogênio como o participante eletrofílico ou eletrofílico na transformação primária, independentemente do fato do átomo de referência ser o hidrogênio ou seu parceiro, de acordo com as regras precedentes. Se o átomo principal estiver envolvido numa transformação primária o índice é "H", caso contrário é "h". Se o átomo transportador é o parceiro numa transformação primária envolvendo o hídrón, o índice "xh" será usado para destacar a transformação primária envolvendo um transportador geral "x" e o hídrón "h" (Observe que "xH" é um índice indefinido porque o uso de "H" quer dizer que o hidrogênio ou seu parceiro são vistos como átomo central. Em ambos os casos o parceiro da transformação primária do hidrogênio não é um átomo central). Seguem-se alguns exemplos ilustrativos.

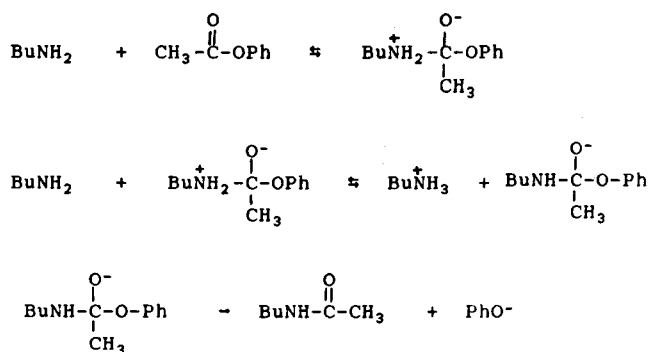


Observe que para a componente que descreve a transferência de próton nos dois primeiros exemplos não são especificadas as transformações primárias que a acompanham, isto é, quebra de uma ligação com o solvente na reação para a direita e a formação de uma ligação com o solvente na reação reversa. Assim, o aparecimento de apenas um termo de índice "H" ou de índice "h" na série de símbolos, que representa um mecanismo, indica que o solvente, ou possivelmente um íon, é provavelmente o parceiro na solução, para o hídrón (isto não é necessariamente uma indicação de catálise específica ácida ou básica na lei de velocidade observada).

O índice "xh" é particularmente útil na descrição de transferência de prótons para e a partir de átomos periféricos. Considere o mecanismo de substituição a seguir.

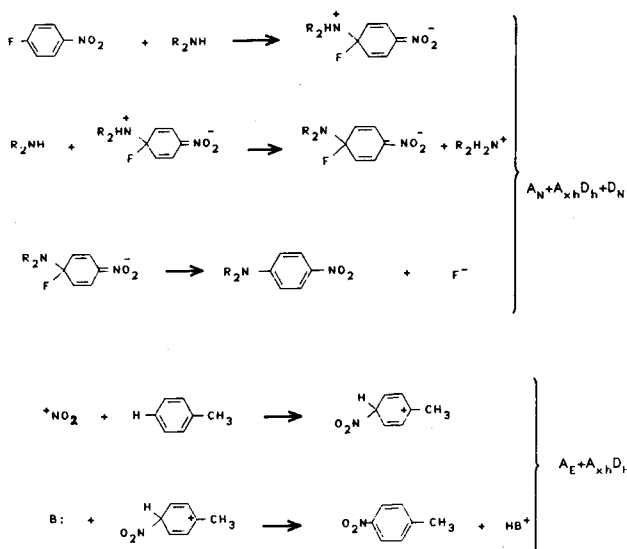
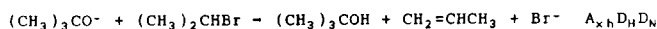
Este é representado como $A_N + A_{xh} D_h + D_N$. Sem o "x" a segunda etapa seria representada como $A_h D_h$. Isso significaria uma transferência de prótons mas deixaria pouco claro quais das várias transferências possíveis estaria ocorrendo. A protonação no -O^- ou a transferência intramolecular do próton do -NH_2^+ para o -O^- seriam interpretações alternativas. Com "xh" usado para identificar a transformação primária que envolve o átomo transportador, entretanto, a protonação no oxigênio torna-se $A_h D_{xh}$, enquanto que a transferência intramolecular é

* A comissão de Físico-Química Orgânica recomenda^{11a} o uso do termo "hídrón" para o íon positivo do hidrogênio, em geral, sem considerar a massa nuclear. Assim, o próton, o deuteron e triton são todos hídróns.



A_hD_h (não envolvendo o átomo transportador). O prefixo "intra" é recomendado no último caso para enfatizar o aspecto intramolecular da transformação (Veja regra 4.2).

Outros exemplos:

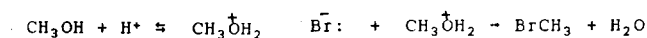


Quando o hidrón for transferido para o oxigênio ou nitrogênio ou vier deles, pode-se aceitar a omissão dos termos de transferência do hidrón. Isso é ilustrado no exemplo 1.8 (Veja a seguir no item Exemplos Simples e na Tabela 2) onde o mecanismo designado como A_{AC2} por Ingold pode ser descrito como $A_h + A_N + A_{xh}D_h + D_N + D_h$, ou como $A_h + A_N + D_N$, ou simplesmente como $A_N + D_N$. A escolha depende do contexto em que a informação será utilizada. Como indicado anteriormente, a transmissão de informações mais detalhadas irá requerer uma seqüência de símbolos mais complexa.

Explicação Para as Regras 3.1-3.3

É de grande importância ser capaz de especificar qual o átomo que fornece o par de elétrons, quando uma ligação química é formada. Os termos "A" e "D" indicam que uma ligação é feita ou desfeita mas são incapazes de transmitir informações sobre o fluxo de elétrons. Adicionando um modificador em "A" ou "D" não resolve o problema a menos que haja algum método para distinguir e indicar prioridades aos dois átomos envolvidos. Há uma grande variedade de caminhos para se fazer isto, mas o mais próximo da prática usual é aquele em que se consideram as reações simples como substituições, adições ou eliminações. Feito isso, certos átomos são automaticamente distinguidos de outros e podem servir de pontos de referência que permitem especificar a direção do movimento dos elétrons.

Se a reação é vista como uma substituição^{10,11}, o observador decidiu, talvez por razões de semelhança com informações prévias acumuladas, assinalar a prioridade a um átomo específico e enfatizar as modificações que ocorrem relativamente a este átomo. Considere a reação do metanol com brometo de hidrogênio:



Um químico orgânico normalmente veria isto como uma substituição no átomo de carbono. Para adotar este ponto de vista, prioridade é atribuída ao átomo de carbono. A reação torna-se, então, uma reação de substituição nucleofílica na qual o carbono perde um par de elétrons para o oxigênio e ganha um outro do bromo. Adotando este ponto de vista, as regras delineadas acima requerem a designação $A_h + A_N D_N$. Um ponto de vista igualmente válido, porém não tradicional, seria considerar a reação como uma substituição no oxigênio. Este seria um caso onde o átomo central não é o carbono e a designação seria $A_H + A_N D_E$. A escolha dos pontos de vistas é, naturalmente, inteiramente arbitrária e subjetiva, mas respeitável. Não vemos nenhum problema no fato deste sistema não poder especificar um único nome para um modelo particular de mecanismo. Nomes únicos estão prescritos em sistemas mais elaborados^{6,7,8}, que são melhores adaptados para a recuperação de informações. A escolha da ênfase que é proporcionada por esta versão simples seria lamentavelmente perdida se removida da linguagem de trabalho do químico.

Quando reações são vistas como transformações de adição ou eliminação^{10,11}, dois átomos são selecionados entre os quais a multiplicidade da ligação é respectivamente diminuída ou aumentada. Estes átomos podem então ser usados como pontos de referência de modo totalmente paralelo ao empregado com o átomo central simples na substituição.

Será observado que em adição à codificação da seqüência das etapas de formação e quebra de ligação, este procedimento permite o recebimento rápido do tipo de transformação a partir dos símbolos do mecanismo. Localizam-se os dois termos que têm índices maiúsculos: dois termos "A" com índices indicam adição; dois termos "D" com índices indicam eliminação; enquanto um termo "A" e um "D" (cada um com um índice) significam substituição. Os exemplos apresentados na seção 3.3 a seguir são assim identificados realmente como uma eliminação e duas substituições. Mecanismos que requerem uma seqüência de símbolos contendo mais do que dois termos com índices maiúsculos são geralmente vistos como estando fora do campo deste sistema simples. Uma exceção é feita no caso de rearranjos simples (veja Exemplos Simples 4.1-4.4).

Alguns dos melhores exemplos conhecidos do sistema de Ingold são traduzidos na Tabela 1, para comparação. Estas traduções são necessariamente aproximadas porque, como colocado no preâmbulo, os nomes do sistema de Ingold são por natureza menos específicos do que aqueles formados pelo conjunto de regras aqui apresentado.

3.4 Processos Homolíticos

Se uma ligação é feita pelo acoplamento de dois radicais, ou é quebrada pela reversão do processo, considera-se normalmente que cada átomo contribui com um elétron para a ligação. Quando os termos que representam tais processos recebem índices, um simples "R" ou "r" é utilizado:

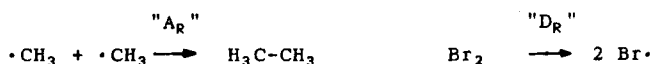


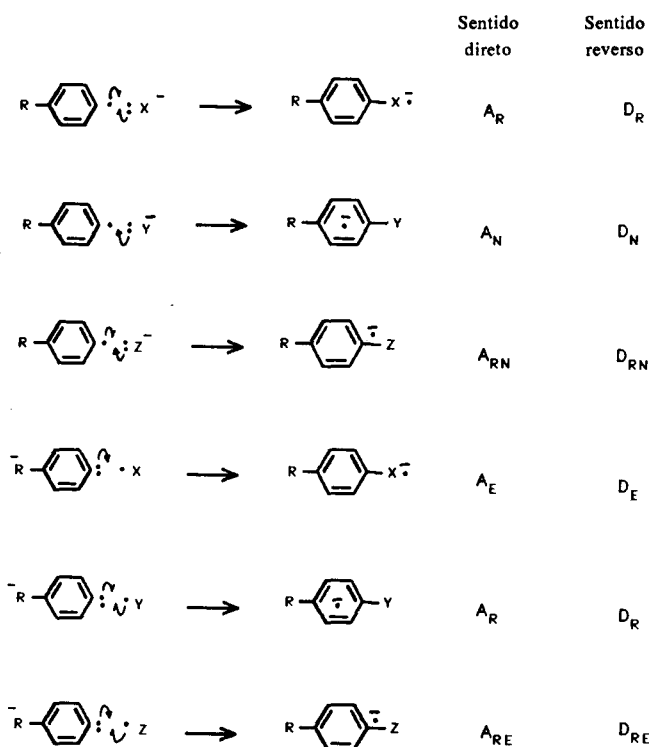
Tabela 1. Comparação de Exemplos Seleccionados de Nomes do Sistema de Ingold com os Correspondentes Neste Documento.

Nome de Ingold	Nome Proposto
S _N 2	A _N D _N
S _N 1 (limitante)	D _N +A _N
S _E 1	D _E +A _E
E1	D _N +D _H (ou D _N +D _E)
E2	A _{xh} D _H D _N
E1cB ^a	A _N D _E +D _N (ou A _{xh} D _H +D _N)

a. Veja também a seção sobre sub-categorias após as regras

Quando um elétron desemparelhado está associado apenas com um dos participantes da ligação, o processo é visto, às vezes, como um acoplamento no qual os elétrons da espécie não-radicalar tornam-se desemparelhados e, às vezes, como análogo a um processo heterolítico no qual o par de elétrons que vai formar a ligação permanece emparelhado antes, durante e depois da reação elementar.

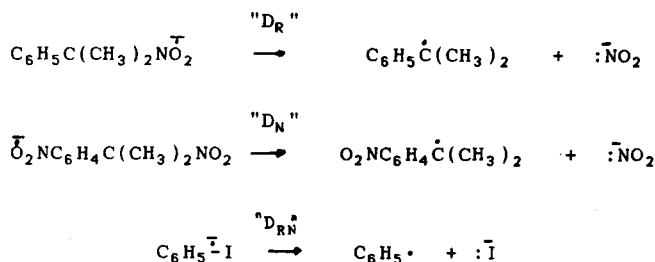
Nessa última situação, pode-se considerar que o elétron desemparelhado vai se situar num orbital π do produto ou num orbital antiligante (σ*), associado com os dois átomos entre os quais a ligação está ocorrendo. Para casos mais complicados ou o átomo participante que carrega o elétron desemparelhando ou o participante que carrega o par de elétrons seria designado como o átomo central, num certo sentido. Um conjunto completo de modelos hipotéticos e os símbolos correspondentes atribuídos a cada modelo são listados abaixo. Ao carbono fenílico é atribuído o papel de átomo central em cada exemplo.



Nota: O nome depende, em parte, da percepção individual de cada um ao considerar a forma canônica mais representativa para o ânion-radical formado. No terceiro e sexto exemplos o símbolo "•" foi colocado sobre a ligação s, indicando que o

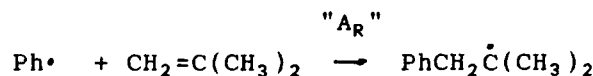
elétron desemparelhado está no orbital σ antiligante associado com esta ligação.

Exemplos Específicos:



Explicação Para a Seção 3.4:

Não é função deste artigo tratar das validades relativas dos modelos apresentados acima. Simplesmente, apresentamos símbolos para distinguir formalmente diferentes tipos de transformações primárias. Deve-se observar que a representação usual para a adição de radicais a ligações duplas, as qualificaria como processos A_R sem considerar qual é o participante da ligação que contém o átomo central:



3.5. Termos "A" e "D" Sem Índices

Termos "A" e "D" sem índices são usados quando as regras precedentes não propiciam uma base para determinação do índice. As duas situações mais comuns nas quais isto se aplica são:

1. A transformação primária faz parte de um processo cíclico e a direção do movimento dos elétrons não é conhecida, exemplos aparecem na seção 4.2;
2. Uma transformação primária isolada, de mecanismo relevante, ocorre numa molécula que não contém átomos centrais (ver exemplo 1.15).

Regra 4. Seqüência de Transformações Primárias Numa Reação Elementar

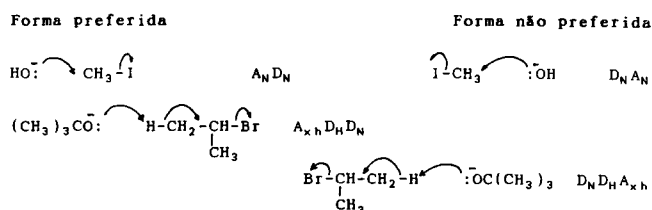
Se mais de uma transformação primária ocorre numa reação elementar (um conjunto de símbolos "A", "D" ou combinação dos mesmos que não contenha índices está, portanto, presente), são necessárias regras para fornecer consistência na ordem de apresentação.

4.1. Convenção da Esquerda Para a Direita Para o Movimento de Elétrons

Se possível, a fórmula estrutural dos reagentes pode ser escrita de modo que as ligações a serem formadas ou quebradas formam um arranjo linear. Os símbolos que representam cada transformação primária (processos de formação e quebra de ligações) podem então ser arranjados numa ordem correspondente. Em geral, haverá dois arranjos possíveis, um no qual os elétrons se movem da esquerda para a direita, e outro no qual eles se movem da direita para a esquerda. Será dada a preferência à ordem esquerda-para-a-direita.

Um só nome para qualquer mecanismo de reação não-cíclica será gerado se forem seguidas estas regras simples:

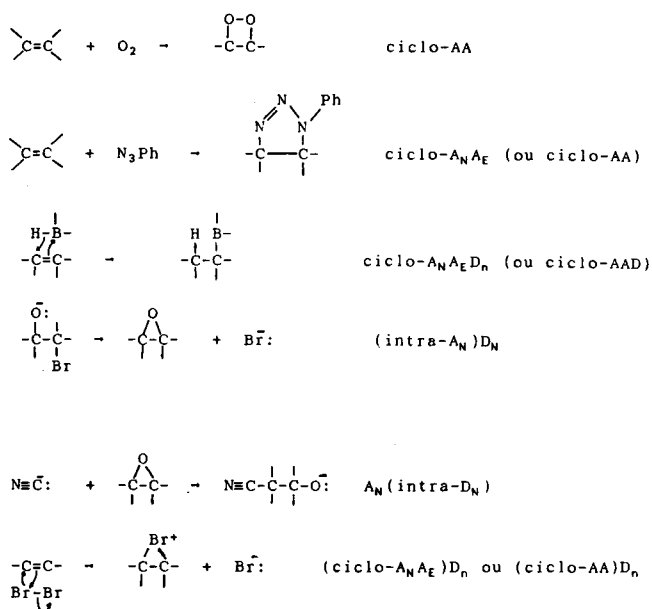
1. Se a reação for bimolecular, coloque o reagente nucleofílico à esquerda.
2. Se a reação for unimolecular, coloque o grupo nucleofúgico à direita.
3. Relacione os processos de acordo com a ordem em que eles são encontrados e depois prossiga da esquerda para a direita nas estruturas.



4.2. Processos Cíclicos

Para uma reação pericíclica⁹ as transformações primárias que são componentes da reação pericíclica são identificadas pelo prefixo "ciclo-". Outras transformações primárias envolvendo formação de anel e quebra de anel são identificadas pelo prefixo "intra-". Quando somente parte de uma reação elemental for "ciclo-" ou "intra-", o prefixo e a(s) transformação(ões) primária(s) modificada(s) é(são) colocada(s) entre parêntesis.

Exemplos



Observa-se desses exemplos que o caráter polar dos estados de transição para reações de cicloadição e cicloeliminação pode ser enfatizado pela inclusão de índices ou desenfocado deixando-se sem índice os termos para as transformações primárias intra-anéis. A escolha desta ênfase é deixada a critério de cada um.

Quando os índices são empregados, a aplicação da regra 4.1 para produzir um só nome pode ser complicada pela necessidade de arranjar de maneira linear as ligações a serem formadas ou quebradas. Se estas ligações formam parte de um anel, a escolha do arranjo linear não é a única, requerendo, portanto, a regra suplementar que segue. Para a parte cíclica de uma reação elemental as transformações primárias de dois átomos centrais são listadas primeiramente, seguidas das transformações dos átomos não-centrais. Se os termos das transformações primárias que envolvem átomos-centrais possuírem índices, sua seqüência deve estar em concordância com a convenção (esquerda para a direita) para o movimento de elétrons descrita na regra 4.1. Em particular, isto requer que A_N apareça antes de A_E em mecanismos de adição, e que D_E apareça antes de D_N em mecanismos de eliminação. Substituição nucleofílica será A_ND_N (em vez de D_NA_N), e substituição eletrofílica será D_EA_E (em vez de A_ED_E). As transformações primárias não centrais seguem as mudanças nos átomos centrais, na seqüência determinada pelas suas proximidades moleculares à última transformação primária listada. A colocação dos dois termos átomo-central no começo de uma seqüência que representa processos cíclicos, permite facilmente a distinção entre reações de adição, eliminação e substituição, mesmo quando não são empregados índices. Assim, o terceiro exemplo acima é preenchido como cicloadição (ciclo-AA). Seu reverso (ciclo-DDA) é claramente uma cicloeliminação.

Os três últimos exemplos dados acima ilustram situações onde somente parte da seqüência de símbolos da reação elemental representa transformações primárias que envolvem ligações de anéis. A posição do parêntesis terminal pode ser expressa pela palavra "com" se tais seqüências forem descritas como intra A N com D N. Muitos exemplos gerais de processos cíclicos são tratados posteriormente, incluindo exemplos de processos de rearranjo.

4.3. Outros casos

Para quaisquer casos não abrangidos pelas regras 4.1 e 4.2, decidimos arbitrariamente colocar os termos "A" antes dos termos "D". Isso é relevante particularmente para as reações homolíticas. Se se tem que decidir entre dois termos "A" ou entre dois termos "D", colocamos primeiramente o termo com índice N.

4.4. Numeração de Transformações Primárias

A aplicação deste sistema simples pode ser estendida a outros mecanismos mais complexos, usando prefixos numéricos para especificar relações de posição não óbvias entre átomos de referência.

Essa abordagem tem sido usada, por exemplo, para diferenciar mecanismos de substituição alílica tal como o mecanismo S_N2' de Ingold- veja Exemplo Simples 1.1- de mecanismo S_N2 normal. S_N2' torna-se, assim, 3/1/A_ND_N ou que é diferente de A_ND_N normal, o qual é obrigatoriamente considerado ser 1/1/A_ND_N. Observe o uso de números arábicos seguidos de uma barra para indicar o sítio relativo das transformações primárias. Esta abordagem será logo publicada como recomendação da IUPAC para nomear transformações químicas orgânicas¹¹. Seqüências de símbolos de mecanismos de transformações de adição (dois termos "A" com índices maiúsculos) e transformações de eliminação (dois termos "D" com índices maiúsculos) presumem uma relação 1/2/- entre dois átomos centrais, a não ser que seja especificado de outro modo. Se uma seqüência de símbolos de reação elemental contém transformações primárias no átomo central e em átomo periférico, normalmente é suficiente ligarem-se apenas dois prefixos que se referem às modificações primárias do átomo central - veja Exemplos Simples 1.6. Se mais de duas transformações pri-

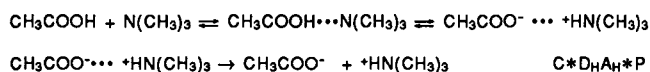
márias são especificadas, torna-se essencial usar um prefixo numérico para cada, afim de impedir ambiguidades. Embora a codificação e a descodificação de modelos de mecanismos, que queiram este grau de especificação, tornem-se à vezes trabalhosas, a extensão de suas aplicabilidades é significativamente ampliada. Uma classe de reações que é vista como suficientemente importante para justificar o esforço é a de rearranjos simples- veja Exemplos Simples 4.1 a 4.4.

Regra 5. Combinação "C" e Separação "P" de Difusão

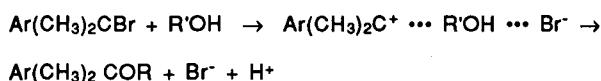
A combinação e a separação durante a difusão de reagentes e produtos são comumente compreendidas e não necessitam ser identificadas. Entretanto, em alguns casos, torna-se útil designar estas etapas, como nas reações em que elas constituem a etapa determinante da velocidade. *Elas podem ser definidas por "C" para a união ou combinação de reagentes num complexo e por "P" para a separação ou partida de um produto.* Estes termos podem ser usados para a formação ou quebra de complexos com interações fracas, para as quais não se justifica a designação "A" ou "D", tais como os complexos ligados por ligação hidrogênio e os pares iônicos. Observe que para os processos envolvendo difusão serem significativos cineticamente, os processos elementares associados terão velocidades comparáveis. Neste caso, normalmente, o uso do símbolo "*" (Regra 2) será mais apropriado que o uso do símbolo "+".

Os índices "int" ou "ss" podem ser adicionados para designar pares de íons ou outros complexos fracos nos quais os reagentes estão em contato (int= íntimo) ou separados por uma ou mais moléculas de solvente (ss= separado pelo solvente). Estes índices devem ser adicionados na etapa onde o complexo é formado.

Exemplos:



(Com o objetivo de ilustrar suas utilizações, tanto "C" quanto "P" foram incluídos no exemplo acima. Normalmente "C" ou "P" aparecem, em vez de ambos. Veja a discussão da etapa determinante da reação na regra 7.1).



$\text{D}_\text{N} \text{ss}^* \text{A}_\text{N}$ Formação e solvólise de um par de íons separado pelo solvente.

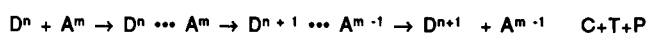
$\text{D}_\text{N} \text{ss}^* \text{P} + \text{A}_\text{N}$ O par de íons dissocia-se formando íons livres antes da reação com o solvente.

$\text{D}_\text{N}^* \text{P} + \text{A}_\text{N}$ Mesmo que o anterior, mas neste caso a natureza do par iônico não é conhecida.

Regra 6. Transferência de Elétrons

O processo de transferência de elétrons entre moléculas ou grupos numa mesma molécula não precisa envolver formação de ligações fortes e assim nem sempre pode ser representado em termos de etapas de formação de ligações e de quebra de ligações. *Por essa razão um símbolo específico é necessário para a transferência de elétrons. Usamos o símbolo "T".* Este último pode ser empregado para distinguir uma transformação global envolvendo transferência de um elétron com ou sem

detalhes adicionais do mecanismo.



(D e A são usados aqui no sentido tradicional de doador e receptor). Uma reação de ligação de um par nucleófilo-eletrófilo em potencial, que ocorra pro transferência prévia de elétrons, será destacada como mostrado abaixo:



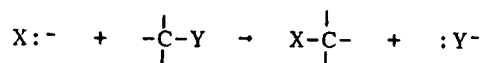
Exemplos Simples:

As seções seguintes apresentam como os mecanismos de substituição, adição e eliminação, comumente encontrados podem ser escritos usando as regras apresentadas acima. A relação com as categorias de Ingold serão também discutidas. Os processos homolíticos serão tratados separadamente dos heterolíticos similares.

Para cada mecanismo um exemplo protótipo é dado, com carbonos como átomos centrais e grupos atacantes e abandonadores genéricos. A escolha dos "substratos" contendo carbono, objetiva facilitar a referência a exemplos de livros-textos, não sendo de modo algum restritiva. Nos exemplos dados, usamos nucleófilos carregados negativamente e eletrófilos carregados positivamente. Isso é feito para evitar o aparecimento de reações com cargas não balanceadas. Não temos nenhuma restrição ao tipo de carga. Pares de elétrons nucleofílicos e nucleófugos são representados pelos convencionais "pontos" e a ausência destes "pontos" identifica um grupo eletrofílico ou eletrofúgico. Como adendo, para conveniência do leitor, adotamos a convenção nucleófilo X:, nucleófilo Y:, eletrófilo Q, eletrófilo Z, grupo migrante M, grupo útil U. Espécies radiculares apresentam um "ponto" único no centro.

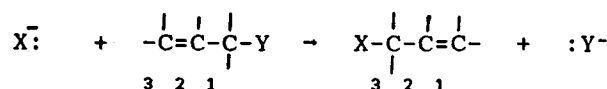
Mecanismos Comuns de Substituição

1.1. Um dos mecanismos mais comuns de substituição é o que envolve um deslocamento nucleofílico simultâneo em uma única etapa, em um único átomo:



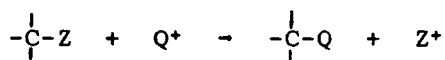
Este é conhecido no sistema de Ingold como mecanismo $\text{S}_\text{N}2$. O novo nome é $\text{A}_\text{N}\text{D}_\text{N}$.

O vinílogo do processo $\text{S}_\text{N}2$, previamente denominado mecanismo $\text{S}_\text{N}2'$, no qual o deslocamento nucleofílico simultâneo em uma etapa ocorre através da ligação do nucleófilo na posição 3 de um sistema que possui o átomo ou grupo nucleofúgico na posição 1 e uma ligação múltipla entre as posições 2 e 3:

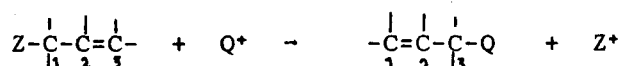


é chamado $3/1/\text{A}_\text{N}\text{D}_\text{N}$.

1.2. Deslocamento eletrofilico simultâneo em uma etapa, num único átomo:

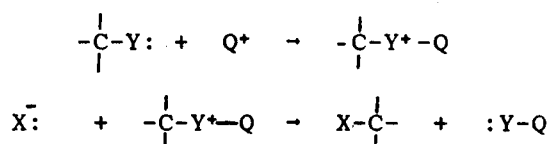


é designado mecanismo $D_E A_E$. No sistema de Ingold ele recebe a denominação de mecanismo $S_E 2$. O análogo vinlogo do processo $S_E 2$, previamente denominado mecanismo $S_E 2'$, no qual o deslocamento eletrofilico simultâneo, em uma etapa, ocorre através da ligação de um eletrófilo na posição 3 de um sistema que possui um átomo ou grupo eletrofúgico na posição 1 e uma ligação múltipla entre as posições 2 e 3:



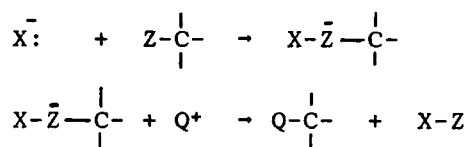
é chamado $1/3/D_E A_E$.

1.3. Uma variante do processo $A_N D_N$ é o deslocamento nucleofílico simultâneo precedido pela coordenação de um átomo ou grupo nucleofúgico fraco com um reagente eletrofilico:



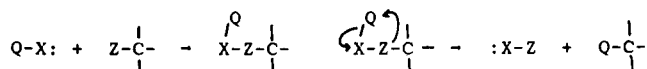
Este mecanismo é denominado $S_N 2cA$ ou mecanismo A_2^{12} . No presente sistema torna-se $A_c + A_N D_N$ (ou $A_h + A_N D_N$ se o eletrófilo é o hídron).

1.4. Uma variante análoga do mecanismo $A_E D_E$ é o deslocamento eletrofilico simultâneo precedido pela coordenação de um nucleófilo com um átomo ou grupo eletrofúgico fraco:



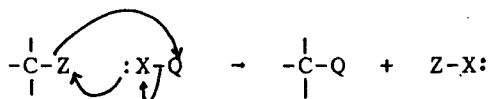
Este mecanismo é denominado $A_n + D_E A_E$. Tal mecanismo parece não ter recebido uma categoria especial no sistema de Ingold, embora uma sub-classe na qual X e Q estão ligados antes da reação seja citada e englobada abaixo.

1.5. Outro tipo muito comum de mecanismo $D_E A_E$ é designado no sistema de Ingold^{13, 14} como $S_E C$ ou $S_E 2$. Este refere-se a um mecanismo em que o deslocamento eletrofilico ocorre num único átomo, precedido por coordenação de um nucleófilo ao átomo ou grupo eletrofúgico. Isso difere do mecanismo $A_n + D_E A_E$ no fato do nucleófilo e o eletrófilo estarem ligados entre si antes da etapa de substituição, sendo esta ligação quebrada simultaneamente à formação de ligação com o eletrófilo e a perda de eletrófilo:

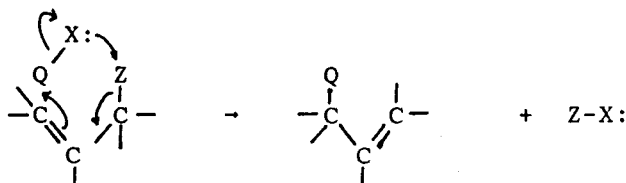


O mecanismo é denominado $A_n + \text{ciclo}-D_E A_E D_n$. Será observado que quatro transformações de ligações estão envolvidas fazendo com que este seja um dos nomes mais incômodos deste artigo. Entretanto, o nome identifica prontamente o processo como uma substituição eletrofilica e isto é precedido pelo ataque nucleofílico num átomo periférico. O prefixo "ciclo" indica a natureza cíclica do processo. Desse modo, a complexidade devida à presença de quatro termos é dissolvida na lógica modular do sistema.

1.6. Outra variante do processo $D_E A_E$ é idêntica ao mecanismo $A_n + \text{ciclo}-D_E A_E D_n$, definido em 1.5, com a diferença que as quatro transformações de ligações são simultâneas.

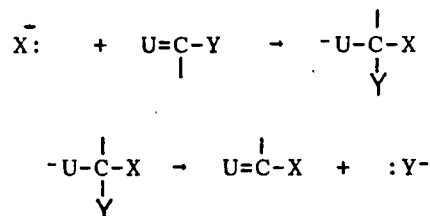


Este mecanismo é chamado $\text{ciclo}-D_E A_E D_n A_n$. Ao descodificar este nome, reconhece-se, imediatamente que o processo é uma substituição eletrofilica num átomo central simples. As duas transformações primárias adicionais tem que ocorrer num anel que une os átomos eletrofilico e eletrofúgico. A seleção dos índices minúsculos é descrita na regra 4.2. Este mecanismo foi denominado previamente mecanismo $S_E i$ ou $S_E 2^{15, 16}$.



O vinlogo do processo $\text{ciclo}-D_E A_E D_n A_n$, conhecido anteriormente como mecanismo $S_E i^{17}$, transforma-se em processo $\text{ciclo}-1/3/D_E A_E D_n A_n$.

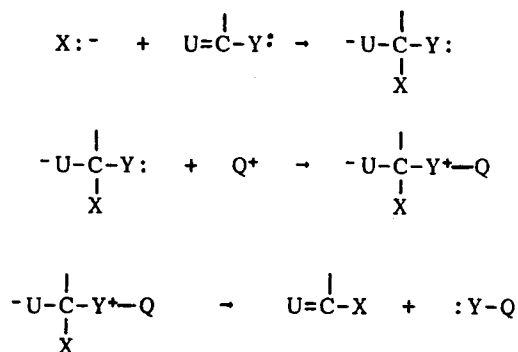
1.7. Um mecanismo de substituição não-simultânea, no qual um nucleófilo torna-se ligado, seguindo a perda de um nucleófilo numa etapa separada:



é denominado o mecanismo $A_n + D_N$ (ou $A_n + D_N$). Os exemplos documentados onde este mecanismo leva à substituição no carbono envolvem todos um carbono insaturado. O mecanismo para substituição de alcóxido por hidróxido no carbono carbonílico de um éster é denominado $B_{AC} 2^{18}$. O mecanismo é denominado $S_N Ar$ quando a substituição ocorre num carbono aromático¹⁹ e Ad_N-E quando a substituição ocorre num carbono olefínico²⁰. Como as variações na terminologia são totalmente dependentes da estrutura do substrato e não do

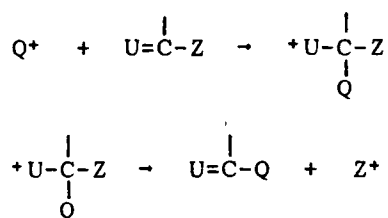
mecanismo "per si", está fora do objetivo deste sistema distingui-la. Um método para destacar os tipos de substratos é descrito no Apêndice A.

1.8. Uma versão especializada do tipo de mecanismo A_N+D_N que parece justificar uma categoria separada é destacada quando o átomo ou grupo nucleofúgico fraco forma uma ligação com um eletrófilo numa etapa anterior à sua saída. Uma definição completa inclui a descrição de A_N+D_N dada no exemplo 1.7.



Seguindo as diretrizes comuns designamos o mecanismo como $A_N+A_e+D_N$. Uma subclasse dessa categoria foi previamente designada A_{AC2} , sendo restrita especificamente à hidrólise de éster²¹. Isso se enquadra na definição geral da classe $A_N+A_e+D_N$, mas inclui uma etapa preliminar de transferência onde um hidrón se liga ao oxigênio da carbonila e uma etapa de transferência de balanceamento final, na qual o hidrón é perdido. Isto torna-se $A_h+A_N+A_hD_h+D_N+D_h$. Uma outra variante freqüente é aquela na qual o nucleófilo representado acima como X: chega como :X-Q, com Q sendo perdido numa etapa subsequente. Estas etapas mediadoras que envolvem o eletrófilo poderiam ser incluídas a fim de definir subclasses da categoria $A_N+A_e+D_N$, se tal subdivisão se mostrar válida.

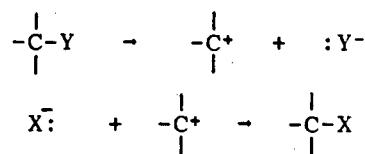
1.9. Substituição não-simultânea na qual um eletrófilo torna-se ligado, seguindo perda de um eletrófilo, numa etapa separada:



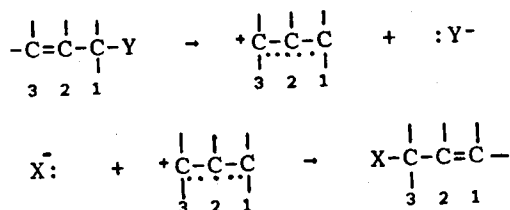
é chamada mecanismo A_E+D_E . A modificação mais comum é aquela da substituição eletrofílica aromática (um exemplo é descrito junto com a regra 3.3). Este mecanismo foi denominado S_E2 por Ingold²².

1.10. Reações de substituição nas quais a dissociação precede a associação são também observadas. A versão mais conhecida é talvez o caso em que a perda do nucleófilo é seguida, numa etapa separada, pelo ataque de um nucleófilo.

Esta seqüência normalmente define o mecanismo S_N1 , desde que a primeira etapa seja a limitante da velocidade da reação. Pelo presente sistema esse processo torna-se D_N+A_N . O caso especial onde :Y⁻ é um carboxilato foi também denominado mecanismo B_{AL1} .

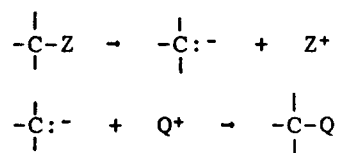


O vinílogo deste mecanismo, previamente denominado S_N1' , ocorre quando o desligamento de um nucleófilo da posição 1 é seguido, numa etapa separada, pela ligação de um nucleófilo na posição 3. O substrato para esta reação tem que apresentar uma ligação múltipla entre as posições 2 e 3:



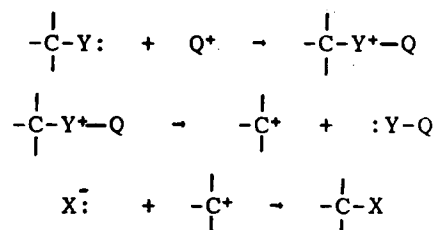
e o intermediário usualmente é um carbocátion alílico. Este mecanismo é chamado $1/D_N+3/A_N$.

1.11. O mecanismo de substituição no qual um eletrófilo é perdido, seguido do ataque de um eletrófilo numa etapa separada:



anteriormente designado S_{E1} torna-se agora D_E+A_E .

1.12. O mecanismo D_N+A_N apresenta uma versão em que ocorre assistência eletrofílica, algumas vezes denominado mecanismo S_{N1cA} ou $A1$ ^{23,24}. Estes são casos nos quais o átomo ou grupo nucleofúgico fraco se coordena a um eletrófilo, numa etapa que precede a perda do nucleófilo. O mecanismo se enquadra, por outro lado, na seqüência discutida no exemplo 1.10, como A_N+D_N :

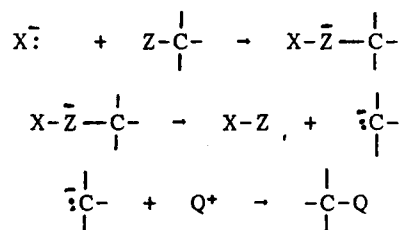


Este mecanismo é denominado $A_e+D_N+A_N$ (ou $A_h+D_N+A_N$).

Duas reações que se enquadram nesta definição geral são as denominadas A_{AC1} e A_{AL1} ²⁵. Estes são processos

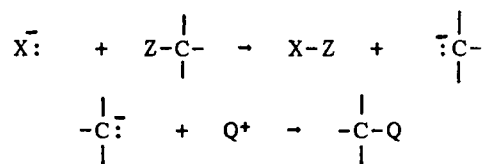
$A_h+D_N+A_N$ que ocorrem no carbono da carbonila ou no grupo alquila de um éster, respectivamente. O mecanismo relacionado, no qual a transferência do hidrón para o substrato é simultânea com a expulsão do grupo abandonador na primeira etapa, é denominado $D_NA_h+A_N$. A forma geral desta reação com um eletrófilo inespecífico é $D_NA_e+A_N$.

1.13. Quando uma reação que se enquadra na definição D_E+A_E (1.11) é precedida pelo ataque de um nucleófilo no grupo eletrofúgico incipiente:



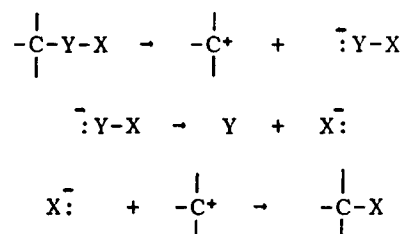
o mecanismo torna-se $A_n+D_E+A_E$.

1.14. Um tipo comum de mecanismo de substituição eletrofflica é aquele no qual o ataque de um nucleófilo a um átomo ou grupo eletrofúgico fraco ocorre simultaneamente com sua partida. Isso é seguido pelo ataque de um eletrófilo, numa etapa separada:



Este mecanismo é chamado $A_nD_E+A_E$. Uma reação comum que se acredita seguir este mecanismo, é a troca hidrogênio-deutério catalisada por base em hidrogênios ácidos ligados a carbonos. Um nome mais específico para esta versão de reação é $A_{xh}D_H+A_HD_{xh}$. Isso foi denominado previamente como mecanismo $S_{E1}(N)$ ou $S_{E1}-X^{26}$.

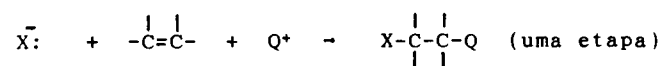
1.15. Um mecanismo de substituição um pouco mais complexo é a versão não simultânea do processo S_{Ni}^{27} . Se a perda de um grupo nucleofúgico é seguida numa etapa separada, por ruptura de ligação dentro do grupo nucleofúgico, o processo gera um nucleófilo que então ataca o sítio de substituição, numa etapa separada:



este processo é reconhecido como D_N+D+A_N . O símbolo "D" isolado é deixado aqui sem índice porque o uso de "e" ou "n" implicaria que estaria ocorrendo quebra de ligação na molécula que contém os átomos centrais (veja Regra 3.5). Se o retorno interno do nucleófilo gerado pela quebra deve ser enfatizado, este torna-se $D_{Ni}+D+A_N$.

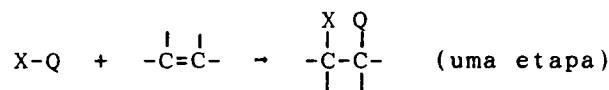
Mecanismos Comuns de Adição

2.1. A classe AA apresenta poucos exemplos bem documentados. Ela foi denominada Ad3 na nomenclatura do tipo Ingold²⁸ e pode ser ilustrada como segue:



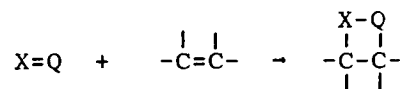
A designação completa desta categoria de mecanismo é A_NA_E . Ela é usada para todas adições em que *dois reagentes independentes adicionam-se num sistema insaturado, simultaneamente*. Pode-se observar que este é o reverso da eliminação do tipo E2 ($D_E D_N$ ou $A_n D_E D_N$).

2.2. Um mecanismo muito próximo ao AA é ilustrado a seguir:



Este é designado ciclo- $A_NA_E D_n$. Tal nome se aplica a qualquer processo no qual dois grupos interligados tornam-se ligados a um sistema insaturado simultaneamente, com quebra da inter-ligação. Observe que a seqüência das designações da transformação primária é ditada pela regra 4.2. Embora a utilização de ciclo- $A_NA_E D_n$ implique na polarização das ligações do estado de transição, a direção de polarização não é efetivamente especificada. O nome seria o mesmo, independentemente da direção os elétrons estiverem polarizados no estado de transição. Se se considera que pouco ou nenhuma polarização ocorre, recomenda-se o nome alternativo ciclo-AAD. Observe que todas as três transformações primárias fazem parte do arranjo cíclico neste mecanismo. Mecanismos onde isso não ocorre teriam os componentes cíclicos separados por parênteses, como descrito na seção 4.

2.3. Outro tipo de mecanismo AA é a cicloadição simultânea. Ela é designada ciclo-AA.

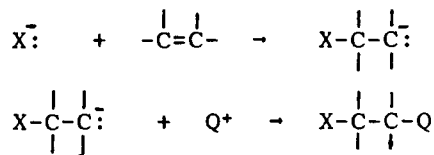


Eventualmente os índices "N" e "E" podem ser inseridos em seguida aos símbolos "A". Entretanto, nos exemplos mais comuns deste tipo de mecanismo não está implícita nenhuma polaridade. A designação será aplicada a todos os processos nos quais duas ligações são formadas entre um reagente e um sistema insaturado, simultaneamente, sem formação nem quebra de nenhuma outra ligação.

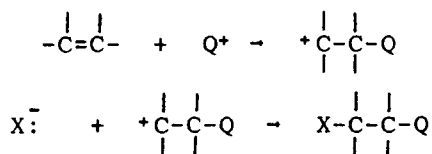
Deve-se observar que não há nenhuma intenção de suplantiar a nomenclatura tão bem sugerida originalmente por Woodward e Hoffmann²⁹ para a descrição das características verificadas nas reações de cicloadição e outros processos pericíclicos. Nosso sistema apenas trata do mecanismo no

sentido da seqüência da formação de ligação. Para ilustrar a diferença, é possível discutir se uma reação $[\pi^4s+\pi^2s]$ ocorre por um mecanismo AA ou A_R+A_R .

2.4. O mecanismo de uma adição não simultânea na qual um nucleófilo se adiciona primeiro, seguindo numa etapa separada, a adição do eletrófilo é chamada A_N+A_E (ou A_N+A_H):

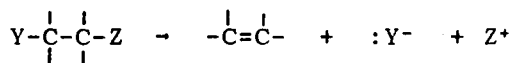


2.5. Um mecanismo de adição não-simultânea em que um eletrófilo se adiciona primeiro, seguido, numa etapa separada, pelo nucleófilo, é denominado processo A_E+A_N (ou $A_H + A_N$)



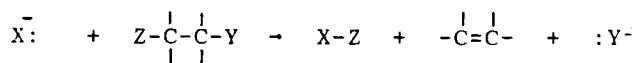
Mecanismos Comuns de Eliminação:

3.1. Uma eliminação na qual as duas componentes que dissociam são simultâneas chama-se $D_E D_N$:



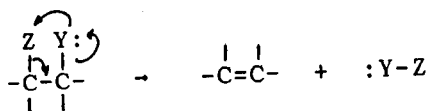
Existem relativamente poucos exemplos onde este tipo básico de mecanismo ocorre isoladamente, embora ele seja um componente de muitos mecanismos mais elaborados.

3.2. Um processo de reação de eliminação simultânea muito comum, previamente denominado mecanismo E_2 ou $E_2H^{30,31}$, pode ser definido como uma reação de eliminação na qual o grupo eletrofúgico se liga a um nucleófilo simultaneamente com a separação tanto do átomo ou grupo nucleofúgico quanto do grupo ou átomo eletrofúgico do substrato:



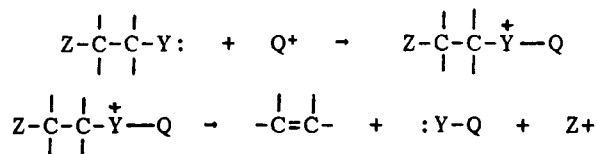
Este processo chama-se $A_N D_E D_N$. A variante mais comum deste mecanismo é simbolizada mais especificadamente por $A_{xh} D_H D_N$.

3.3. Outra variante é aquela na qual o grupo nucleofúgico forma uma ligação com o grupo eletrofúgico simultaneamente com a separação destes dois grupos do substrato:

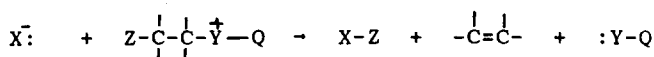


Este processo é chamado mecanismo ciclo- $D_E D_N A_n$. Este mecanismo foi chamado E_i no sistema de Ingold³². Ele é frequentemente observado em eliminações pirolíticas.

3.4. Um mecanismo análogo à substituição $A_e+A_N D_N$ ocorre quando o grupo nucleofúgico coordena-se ao eletrófilo numa etapa que precede o processo simultâneo $D_E D_N$ (3.1) ou $A_n D_E D_N$ (3.2):

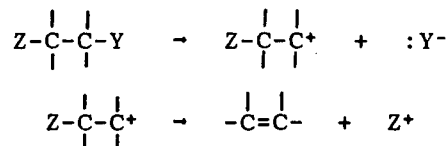


ou, como uma segunda etapa alternativa:



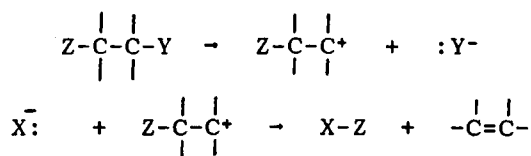
Estes mecanismos são denominados, respectivamente, $A_e+D_E D_N$ e $A_e+A_n D_E D_N$.

3.5. O mecanismo D+D mais comumente encontrado é o chamado processo E_1 , no qual um átomo ou grupo nucleofúgico sai, seguindo-se a perda de um grupo eletrofúgico numa etapa separada:



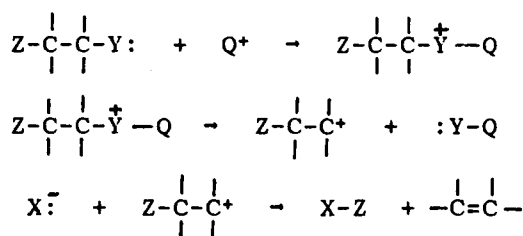
Este é denominado mecanismo D_N+D_E (ou D_N+D_H).

3.6. Como o grupo ou átomo eletrofúgico num mecanismo D_N-D_E normalmente sai associado com um nucleófilo, é conveniente distinguir este caso onde numa etapa que segue à perda de um átomo ou grupo nucleofúgico um átomo ou grupo eletrofúgico se liga ao nucleófilo simultaneamente com sua perda a partir do substrato:



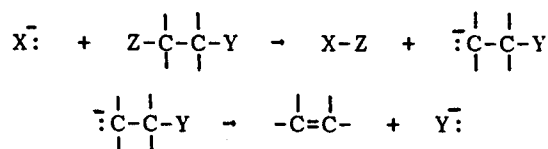
Este processo é chamado mecanismo $D_N+A_n D_E$ (ou $D_N+A_{xh} D_H$). Esta é provavelmente a descrição mais adequada da maioria das reações que são chamadas processo E_1 , do que aquela fornecida pelo simples nome D_N+D_E .

3.7. Um mecanismo que tem sido chamado E_1cA^{33} ocorre quando o grupo nucleofúgico coordena um eletrófilo, seguido pelas duas etapas previamente utilizadas para definir o processo $D_N+A_n D_E$:



Isso é chamado $A_{e+}D_{N+}A_nD_E$ (ou $A_{h+}D_{N+}A_{xh}D_H$).

3.8. Eliminações não-simultâneas nas quais o grupo eletrofúgico parte primeiro, têm geralmente sido denominadas processos $E1cB^{34}$. A modificação mais comumente encontrada nesta classe é aquela na qual um nucleófilo se liga a um átomo ou grupo eletrofúgico simultaneamente com sua separação do substrato, seguindo-se numa etapa separada a perda de um átomo ou grupo nucleofúgico:



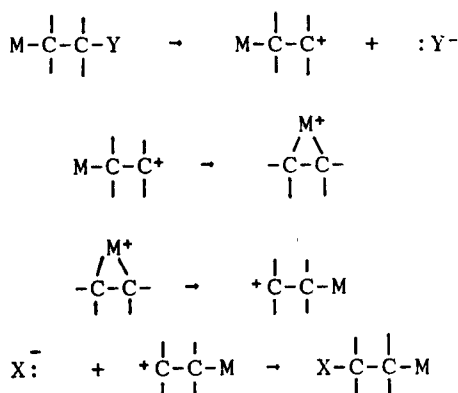
Este mecanismo é chamado $A_nD_{E+}D_N$ (ou $A_{xh}D_{H+}D_N$).

Mecanismos Comuns de Rearranjo

O processo mais simples que designa um rearranjo envolve a migração de um átomo ou grupo de átomos, na molécula, de um lugar para outro. Uma variedade de acontecimentos pode preceder ou seguir a migração. Objetivando ilustrar como o sistema se aplica a rearranjos, escolhemos os processos de substituição nucleofílica de migração interrompida. Deve-se reconhecer que a simples troca do índice "N" por "R" ou "E" gera uma série correspondente de radicais ou eletrófilos adequados, os quais são possíveis pelo menos conceitualmente. Para os análogos eletrofílicos e homolíticos dos processos 4.2 a 4.4, onde os processos elementares contêm mais de uma transformação primária a ordem das transformações primárias seria mudada de acordo com as regras 4.1 e 4.3.

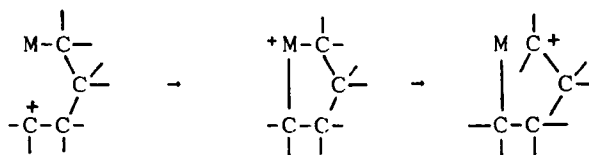
4.1. Num certo sentido, a variante mais simples é aquela na qual cada transformação primária constitui uma etapa separada de reação.

Este mecanismo é chamado $1/D_N+intra-1/A_N+intra-2/D_N+2/A_N$. Deve-se observar que escolhemos visualizar como átomos centrais tanto a origem da migração quanto o término. Assim, a reação torna-se uma substituição remota $1/D_N+2/A_N$, da mesma forma em que o mecanismo anteriormente designado S_N1' é denominado $1/D_N+3/A_N$ (veja Exemplos Simples 1.10). A reação pode também ser vista como uma substituição no átomo 1/ (olhando para os termos com prefixo "1/"), sendo simultaneamente uma substituição no átomo 2/. Se não fosse pelas designações intra-modificadoras ligadas a um termo "A" e a um termo "D", a reação poderia ser confundida com uma eliminação (dois termos "D" com índices N) mais uma adição (dois termos "A" com índices N). Isso, naturalmente, constitui um mecanismo possível para a transformação global. Estes rearranjos simples tornam-se, assim, os únicos casos para os



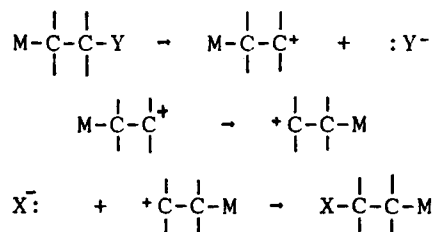
quais recomendamos o uso de mais de duas componentes de transformações primárias com índices maiúsculos, ao descrever um mecanismo simples. Naturalmente, substituições, eliminações e adições múltiplas, e combinações destas, constituem modelos mecanísticos viáveis para outros tipos de reações, mas, o seu tratamento usando o sistema simples descrito neste artigo é feito sob a responsabilidade do usuário.

A abordagem básica descrita pode ser usada no tratamento de reações de rearranjo onde a origem e o término da migração estão separados por átomos adicionais. Assim, por exemplo, a seqüência abaixo pode ser descrita como $intra-1/A_N+intra-4/D_N$:



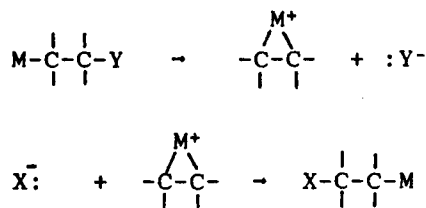
O mecanismo global análogo ao rearranjo 1,2 descrito acima torna-se então $1/D_N+intra-1/A_N+intra-4/D_N+4/A_N$. Está implícito, ao se utilizar este sistema simples de numeração, que o átomo do grupo migrante M que está ligado à origem da migração acaba ficando ligado no término da migração. É possível lidar com rearranjos para os quais este não é o caso, usando um método de numeração mais completo, proposto para o tratamento das transformações de ligamento e desligamento que envolvam abertura e fechamento de anéis¹¹. Os exemplos para ilustração são descritos como rearranjos 1,2, mas, em cada caso, homólogos de anéis maiores são nomeados como descrito acima.

4.2. Como mencionamos na seção 4.1, a variante é aquela onde a migração se dá numa única reação elementar e não há intermediário cíclico. Se a entrada do grupo atacante e a perda do grupo abandonado ocorrem em reações separadas o mecanismo é:



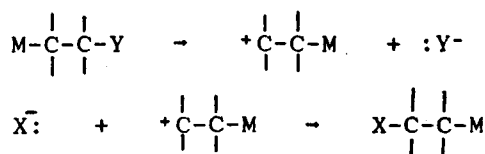
sendo chamado $1/D_N + \text{intra-}1/2/A_N D_N + 2/A_N$.

4.3. Em muitos casos a perda do grupo abandonador e a ciclização são descritas como ocorrendo numa única reação elementar, seguida da abertura do ciclo intermediário promovida pelo nucleófilo:



Este mecanismo é denominado $(\text{intra-}1/A_N) 1/D_N + 2/A_N$ ($\text{intra-}2/D_N$). Observe que os procedimentos descritos na regra 4.2 são utilizados para tornar claro que "intra" se aplica só à parte da reação elementar. Para evitar confusões onde a designação "intra" se refere apenas à parte de uma reação elementar, o prefixo e todos os caracteres associados são colocados entre parênteses.

4.4. A migração e a perda do grupo abandonador ocorrem numa única reação elementar seguida pela entrada do grupo atacante, numa etapa posterior:



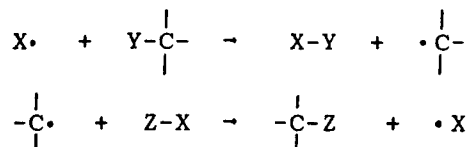
Este mecanismo é $(\text{intra-}2/1/D_N A_N) 1/D_N + 1/A_N$.

Os exemplos descritos acima, 4.1 a 4.4, claramente não constituem um conjunto completo de mecanismos, mesmo para reações simples de rearranjo alifático. Entretanto, representam um conjunto de variantes historicamente significativas. A nova nomenclatura, expressando claramente as diferenças sutis entre tais variantes, deve facilitar e clarear a comunicação e a discussão.

Mecanismos Homolíticos Comuns

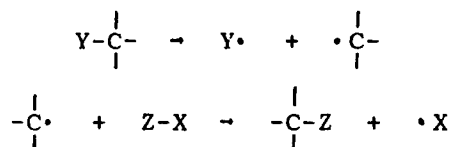
5.1 A maioria dos mecanismos de substituição radicalar que foram estudados se processa por reações em cadeia. Embora a natureza da cadeia dos mecanismos não seja explicitamente estabelecida com o objetivo de categorização básica, ela está implícita na geração de um radical na etapa final do mecanismo. Por exemplo, um processo às vezes chamado de mecanismo S_H^{235} é aquele no qual uma espécie radicalar ataca o átomo ou grupo abandonador simultaneamente à sua separação do átomo ou sistema onde a substituição ocorre. O substrato radicalar assim gerado numa etapa distinta, liga-se a um reagente simultaneamente à homólise de uma ligação deste último.

Este mecanismo é chamado $A_R D_R + A_R D_r$. Observe que, visto dentro da perspectiva dos átomos Y ou Z, a reação consiste de dois tipos de substituições consecutivas $A_R D_R$. O mecanismo $A_R D_R$ não parece ser comum para substituição no carbono



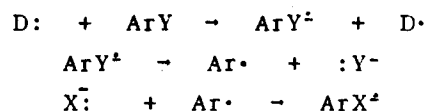
e, por isso, não foi formalmente apresentado nesses exemplos. Naturalmente, ele constitui também uma substituição homolítica bimolecular e seria também denominado S_H^2 no sistema de Ingold³⁵.

5.2. O mecanismo de substituição denominado S_H^{135} é muito semelhante ao tipo $A_r D_R + A_R D_r$, exceto no termo inicial "A_r". Este é um mecanismo de substituição no qual o substituinte abandonado separa-se homoliticamente do substrato, seguindo-se em uma etapa distinta, a ligação do substrato radicalar resultante com um reagente, simultaneamente à homólise de uma ligação deste último:



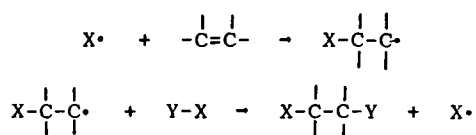
Este mecanismo é chamado $D_R + A_R D_r$. Em geral tais mecanismos não são processos em cadeia e o destino de $X \cdot$ não tem importância para o processo de interesse. Seria lógico esperar a ocorrência ocasional de mecanismos $D_R + A_R$ e, de fato, eles são observados. São relativamente pouco comuns e, por isso, exemplos não são dados neste artigo.

5.3. Um mecanismo de substituição que tem sido observado com frequência crescente³⁶ é aquele denominado presentemente com $S_{RN}1$. Uma modificação desse mecanismo comumente encontrada envolve a perda de um átomo ou grupo nucleofúgico de um ânion-radical, seguida pelo ataque de um nucleófilo na espécie radicalar resultante, numa etapa separada. O íon-radical precursor é gerado quando o substrato ganha um elétron de alguma espécie doadora:



Este mecanismo é chamado $T + D_N + A_N$. Será observado que uma outra transferência de elétrons é necessária para produzir o produto final (Ar-X), mas isto não faz parte do nome. É possível que, em alguns casos, as duas primeiras etapas sejam simultâneas, $T D_N$, mas um exemplo desta variante não é dado neste artigo. Em alguns casos o índice N pode ser substituído por R ou RN como descrito na regra 3.4.

5.4. O mecanismo de adição de radicais livres mais comum, é provavelmente aquele no qual a espécie radicalar liga-se ao substrato, seguida pela ligação da espécie radicalar resultante a uma molécula do reagente, simultaneamente com a homólise de uma ligação na molécula deste último:



Este mecanismo é chamado $A_R+A_RD_r$. Naturalmente este par de etapas constitui a seqüência de propagação de uma reação radicalar em cadeia, sendo a existência da cadeia vista como informação extramecanística, no presente sistema (Veja regra 7.2).

Tabela 2. Comparação Entre os Nomes Propostos Neste Artigo com os Nomes Correspondentes do Sistema de Ingold.

Exemplo Nº	Nome no Sistema de INGOLD	Nome Proposto
Mecanismos de Substituição		
1.1a	S_N2	A_ND_N
1.1b	S_N2'	$3/1/A_ND_N$
1.2a	S_E2	D_EA_E
1.3	S_E2'	$1/3/A_E D_E$
1.4	nenhum	$A_N+A_ND_N$
1.5	$S_E C$ ou S_E2 coord.	$A_n+\text{ciclo-}D_EA_E D_n$
1.6a	S_{Ei} ou S_{F2}	$\text{ciclo-}D_EA_E D_n A_n$
1.6b	S_{Ei}'	$\text{ciclo-}1/3/D_EA_E D_n A_n$
1.7	S_NA_r ou A_{d_n-E} ou B_{AC2}	A_N+D_N
1.8a	nenhum	$A_N+A_e+D_N$
1.8b	A_{AC2}	$A_h+A_N+A_hD_h+D_N+D_h$
1.9	S_E2	A_E+D_E
1.10a	S_N1 ou B_{AL1}	D_N+A_N
1.10b	S_N1'	$1/D_N+3/A_N$
1.11	S_E1	D_E+A_E
1.12	S_N1cA ou $A1$	$A_e+D_N+A_N$
1.13	nenhum	$A_n+D_E+A_E$
1.14	$S_E1(N)$ ou S_E1-X'	$A_nD_E+A_E$
1.15	S_{Ni}	D_N+D+A_N
5.1	S_H2	$A_rD_r+A_rD_r$
5.2	S_H1	$D_r+A_rD_r$
5.3	S_{RN}'	$T+D+A_N$
Mecanismos de Adição		
2.1	$Ad3$	A_NA_E
2.2	nenhum	$\text{ciclo-}A_NA_E D_n$
2.3	nenhum	ciclo-AA
2.4	nenhum	A_N+A_E
2.5	nenhum	A_E+A_N
5.4	nenhum	$A_R+A_RD_r$
Mecanismos de Eliminação		
3.1	nenhum	$D_E D_N$
3.2	$E2$ ou $E2H$	$A_nD_E D_N$ ou $A_{xh}D_H D_N$
3.3	Ei	$\text{ciclo-}D_E D_N D_n$
3.4	$E_2cA ?$	$A_e+D_E D_N$ e $A_e+A_nD_E D_N$
3.5	$E1$	D_N+D_E
3.6	$E1$	$D_N+A_nD_E$ ou $D_N+A_{xh}D_H$
3.7	$E1cA$	$A_e+D_N+A_nD_E$ ou $A_h+D_N+A_{xh}D_H$
3.8	$E1cB$	$A_nD_E+D_N$ ou $A_{xh}D_H+D_N$
Mecanismos de Rearranjo		
4.1	nenhum	$1/D_N+\text{intra-}1/A_N+\text{intra-}2/D_N+2/A_N$
4.2	nenhum	$1/D_N+\text{intra-}1/2/A_N D_N+2/A_N$
4.3	nenhum	$(\text{intra-}1/A_N)1/D_N+2/A_N(\text{intra-}2/D_N)$
4.4	nenhum	$(\text{intra-}2/1D_N A_N)1/D_N+2/A_N$

EXTENSÃO DAS REGRAS PARA INCORPORAÇÃO DE INFORMAÇÕES EXTRAMECANÍSTICAS

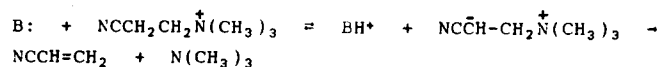
Neste ponto descrevemos um sistema que é puramente mecanístico no sentido em que somente a sequência das etapas de formação e quebra de ligações é descrita. Para muitos propósitos é desejável transmitirem-se outras espécies de informações. Notações simbólicas ou abreviadas para alguns destes propósitos são recomendadas abaixo:

Regra 7. Descrição das Propriedades Observadas Numa Reação

Certas características observadas experimentalmente para reações químicas, como etapa determinante da velocidade, seqüências repetitivas (processos em cadeia), etc, são propriedades estatísticas de uma coleção de muitas moléculas. Estas podem ser indicadas ao mesmo tempo com informações estruturais, como descrito abaixo.

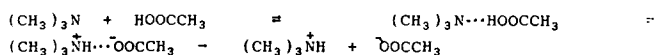
7.1. Etapa Determinante da Velocidade da Reação. O símbolo ‡, que assemelha-se ao símbolo "cruz" usado às vezes para estados de transição, pode ser acrescentado ao termo representante da etapa determinante da velocidade, numa seqüência de mecanismos.

Exemplos:

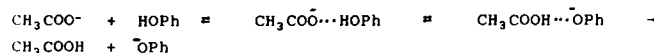


$\text{A}_{\text{xH}}\text{D}_{\text{H}}\ddagger + \text{D}_{\text{N}}$ Eliminação (irreversível), E1cB no sistema de INGOLD

$\text{A}_{\text{xH}}\text{D}_{\text{H}}+\text{D}_{\text{N}}\ddagger$ Eliminação (reversível), E1cB no sistema de INGOLD



$\text{C}^\ddagger\text{A}_{\text{H}}\text{D}_{\text{H}}$ Transferência de hidrón controlada por difusão. A etapa limitante da velocidade é o encontro das duas espécies reagentes



$\text{A}_{\text{H}}\text{D}_{\text{H}} * \text{P}^{\ddagger}$ Transferência de hidrón controlada por difusão. A etapa limitante da velocidade é a separação das duas espécies reagentes

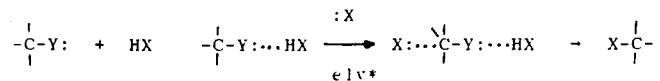
(Será observado que o hidrón é o átomo central nos dois exemplos acima)

O uso de "*" em vez de "+" nestes exemplos reflete o fato de que um complexo formado pelo encontro de duas espécies reagentes apresenta vida muito curta para equilibrar-se com espécies no solvente externo, antes de sofrer a reação. Observe que frequentemente não faz sentido incluir "C" ou "P" numa designação, a menos que eles sejam a etapa determinante da velocidade. Assim, a etapa "P" no primeiro exemplo e a etapa "C" no segundo, foram omitidas. Os processos representados por estes símbolos são operacionais em todas as reações bimoleculares.

Exceções a esta regra indicam a ocorrência de etapas não

evidentes. Por exemplo, " $\text{C}^\ddagger * \text{A}_{\text{N}}$ " indica que a etapa limitante é a difusão de um nucleófilo para o sítio da reação, o qual será usado em uma etapa subsequente de formação da ligação. Se dois reagentes se difundem juntos e a associação nucleofílica provocada pela chegada de um terceiro reagente é determinante da velocidade da reação, como mostrado no exemplo a seguir, esta seqüência de eventos deveria ser simbolizada por " $\text{C} * \text{C}^\ddagger * \text{A}_{\text{N}}$ ":

Deve-se lembrar que o conceito de "etapa determinante da velocidade da reação" é uma simplificação em muitos sistemas cinéticos. A etapa efetiva determinante da velocidade,

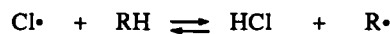


* elv: etapa limitante da velocidade (nota dos tradutores)

como um fator que afeta a forma da equação da velocidade observada, é frequentemente determinada por variáveis não relacionadas à facilidade inerente das várias reações elementares, que estão ocorrendo. Em particular, uma reação controlada por uma dada etapa determinante de velocidades, numa gama de concentrações, pode apresentar uma etapa determinante da velocidade diferente, numa outra gama de concentração. O mecanismo (seqüência de etapas que leva ao produto) permanecerá o mesmo, mas a expressão da velocidade e o termo ao qual "+" está associado, pode mudar.

7.2. Reações de Cinética em Cadeia. Se um subconjunto de etapas de uma seqüência de mecanismo ocorre repetitivamente, a seqüência repetida pode ser colocada entre chaves ({}).

Exemplos: $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}\cdot$



torna-se $\text{D} + \{\text{A}_{\text{r}}\text{D}_{\text{R}} + \text{A}_{\text{R}}\text{D}_{\text{r}}\}$

O termo "D" sem índice indica uma ligação que está sendo quebrada numa molécula de reagente. O caráter homolítico deste processo pode ser inferido do contexto.

APÊNDICE A: REGRAS SUPLEMENTARES PARA DESCRIÇÃO DE MUDANÇAS ESTRUTURAIS

A.1. Classe de uma Transformação

Embora a classe da reação (substituição, eliminação, etc.) possa ser derivada a partir dos símbolos mecanísticos, é útil ter-se um método mais explícito para especificá-la. Os seguintes símbolos são sugeridos:

Su- substituição
Em- eliminação
Ad- adição
De- desligamento
At- ligação*
Re- rearranjo
Tt- tautomerização

Estes termos foram definidos nas referências 10 e 11.

(* Os tradutores mantêm o símbolo do inglês (At de attachment) para facilitar a comunicação universal.

A.2. Tipos de Substratos

Um dos aspectos importantes da nomenclatura descrita neste documento é que as características mecanísticas da reação são separadas de suas características estruturais. Por exemplo, o mecanismo simples A_N+D_N foi previamente designado por pelo menos três diferentes nomes no sistema de Ingold, diferenciados somente por características estruturais (veja Exemplo Simples 1.7). *Sugere-se que abreviações estruturais comuns ou símbolos atômicos sejam adicionados à designação da classe, quando a transmissão de detalhes estruturais for importante.*

Exemplos:

Su-AL (substituição em carbono alquílico)
 Su-AR (substituição em carbono arílico)
 Su-AC (substituição em carbono acílico)
 Su-P (substituição em átomo de fósforo)
 Su-Ni (substituição em átomo de níquel)

APÊNDICE B: REGRAS SUPLEMENTARES PARA A REPRESENTAÇÃO DE CATALISE ÁCIDO-BASE

Propriedades observadas de catálise ácido-base podem ser indicadas pela inclusão de uma das seguintes notações, depois dos termos que definem a classe e o tipo de substrato:

H^+ - catálise por próton solvatado (a catálise observada por um ácido específico ou por um ácido qualquer).

HO^- , RO^- - catálise por íon básico (a catálise observada por HO^- ou RO^- pode ser por uma base específica ou por base qualquer).

AH- catálise ácida geral (a cinética da catálise ácida geral observada pode representar de fato dois casos: transferência de hidrón a partir de AH, como etapa limitante da velocidade, ou seu equivalente cinético, qual seja, pré-equilíbrio envolvendo hidronação, seguida pela remoção de hidrón por uma base, como etapa limitante da velocidade - catálise do tipo ácido específico-base geral-).

B- catálise básica geral (a cinética da catálise básica geral observada pode representar dois casos: remoção de hidrón por B, como etapa limitante da velocidade, ou seu equivalente cinético, qual seja, pré-equilíbrio da dissociação de um hidrón a partir do substrato, seguida pela hidronação por um ácido, como etapa limitante da velocidade - catálise tipo base específica-ácido geral-).

Exemplos

Ad-CO-AH adição a carbonila, catálise ácida geral
 Em-AL-B eliminação em sistema alquílico, catálise básica geral

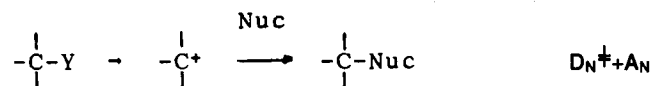
Deve-se notar que estes símbolos adicionais não são para serem usados como parte da designação mecanística, mas como categorias das características observadas da reação. Cada categoria descreve um processo, o qual poderia ocorrer por muitos mecanismos diferentes. Nós imaginamos o uso destes símbolos suplementares, para modificar expressões. Por exemplo: "A transformação Su-AL pode ocorrer pelo mecanismo A_ND_N ou D_N+A_N " ou "A reação Em-AL-B pode proceder por uma variedade de passos mecanísticos, incluindo $A_{xh}D_HD_N$ e variações de $A_{xh}D_H+A_N$ ". A seção seguinte descreve algumas das maneiras mais adequadas nas quais a representação simbólica pode facilitar a análise lógica das características, experimentalmente distinguíveis.

APÊNDICE C: EXEMPLOS ADICIONAIS MOSTRANDO SUB-CATEGORIAS QUE PODEM SER DISTINGUIDAS CINETICAMENTE

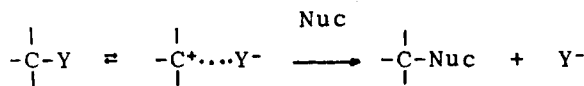
Substituição

Variações do tipo Su-AL

Formação de um íon como etapa limitante



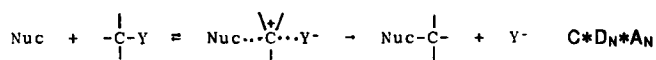
Substituição em um par iônico (ou par íon-dipolo)



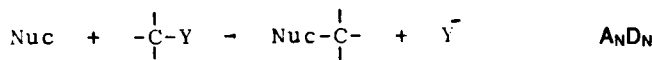
(ataque do nucleófilo é limitante da velocidade) $D_{Nint}+A_N^{\ddagger}$

(reação com o nucleófilo limitada por difusão) $D_{Nint}+C^{\ddagger}+A_N$

O mecanismo "íon-sanduíche" ou S_N2 -intermediário

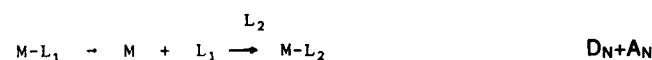


Simultânea (INGOLD: S_N2)

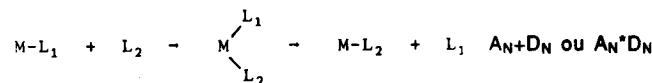


Troca de ligantes em metal

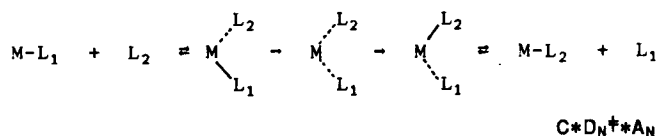
Dissociativa:



Associativa:

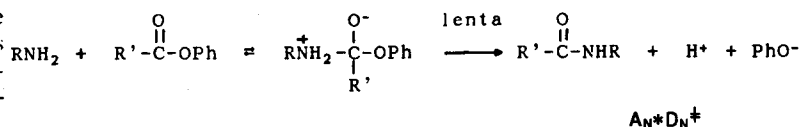


Intertroca:

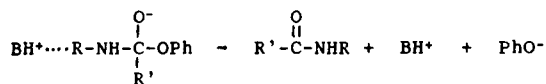
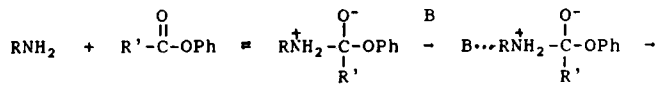


Variações do tipo Su-AC

Tipo segunda ordem



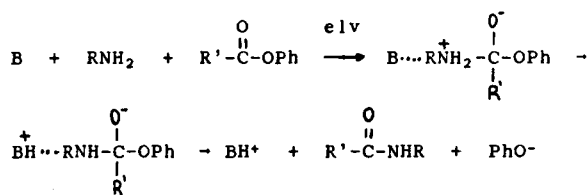
Catalisada por uma base qualquer (Su-AC-B)



(a transferência de hídrón é a etapa limitante da velocidade) $A_N + A_{xh}D_h^\ddagger + D_N$

(a transferência de hídrón controlada por difusão é a etapa limitante da velocidade) $A_N + C^\ddagger + A_{xh}D_h + D_N$

Catálise por uma ligação hidrogênio em um mecanismo de pré-associação



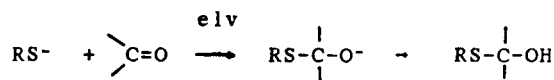
$C * A_N^\ddagger + A_{xh}D_h + D_N$

Observe que os símbolos "C" e "C[‡]" são usados de modos diferentes, conforme discutido na regra 7.1. "C[‡]*A_{xh}D_h" indica que a difusão da base requerida para a remoção do próton é a etapa limitante da velocidade. "C*A_N[‡]" indica que um terceiro reagente, neste caso B, chega antes do agente nucleofílico. Observe que nenhuma ordem de união destas espécies está implícita nos símbolos, mas estes indicam somente que os três reagentes devem ser reunidos antes da formação da ligação.

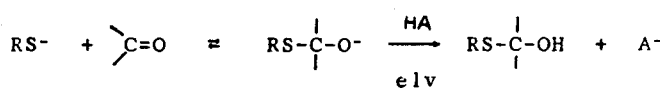
ADIÇÃO

Variações do tipo Ad-CO

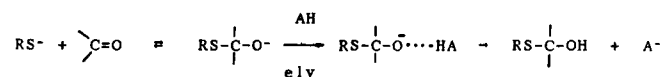
Tipo segunda ordem



(o ataque pelo nucleófilo é a etapa limitante da velocidade) $A_N^\ddagger + A_H$

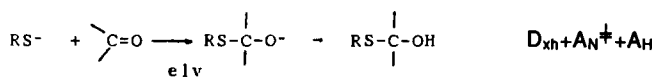
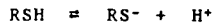


(a transferência de hídrón é a etapa limitante da velocidade) $A_N + A_H D_{xh}^\ddagger$

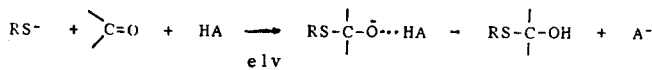


(a transferência de hídrón controlada por difusão é a etapa limitante da velocidade) $A_N + C^\ddagger + A_H D_{xh}$

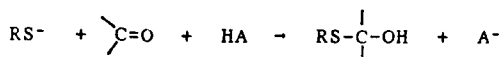
Catalisada por uma base específica (Ad-CO-OH⁻)



Catálise ácida geral (Ad-CO-AH)



(catálise por ligação de hidrogênio em um mecanismo de pré-associação) $C * A_N^\ddagger + A_H D_{xh}$ (ligação H)



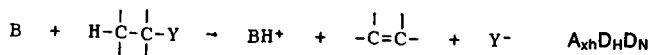
(catálise ácida geral simultânea) $A_N D_H D_{xh}$

Note que o posicionamento de D_{xh} e a ausência do modificador "ciclo-" mostra que o átomo transportador para o H não é o nucleófilo. RSH + C=O → R-S-C-OH, embora possivelmente pouco realista, seria representado como A_N(intra-D_{xh}A_H). Simbolizado como A_NA_HD_{xh}, o mecanismo seria interpretado como termo-molecular. Processos termo-moleculares normalmente envolvem a união dos dois reagentes antes da formação simultânea do aduto. Estes processos poderiam ser enfatizados por C*A_NA_HD_{xh}.

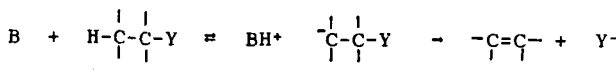
ELIMINAÇÃO

Variações do tipo Em-AL-B

Ingold: E2



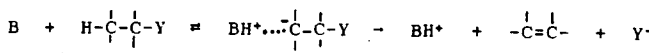
Ingold: E1cB



(reversível) $A_{xh}D_H + D_N^\ddagger$ (ou D_H+D_N[‡])

(irreversível) $A_{xh}D_H^\ddagger + D_N$

E1cB, Par Iônico

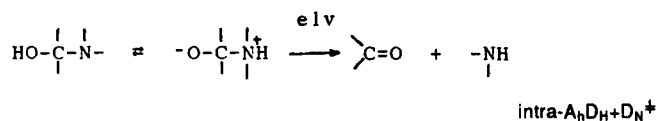
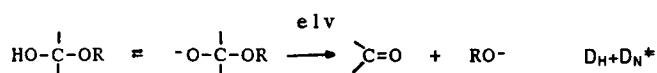


(a transferência de hídrón é a etapa limitante da velocidade) $A_{xh}D_H^\ddagger + D_N$

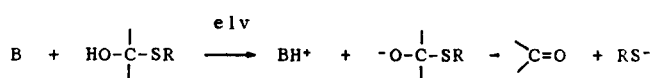
(a expulsão do grupo abandonador é a etapa limitante da velocidade) $A_{xh}D_H^\ddagger + D_N^\ddagger$

Variações do tipo Em-CO

Catalisada por uma base específica (Em-CO-OH⁻)

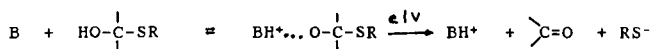


Catálise básica geral (Em-CO-B)



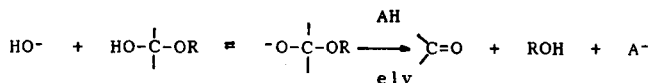
(a remoção do hidrón é a etapa limitante da velocidade)

$$A_{xh} D_H^\ddagger + D_N$$



(cinética catalisada por uma base qualquer; catálise por ligação hidrogênio depois da transferência de hidrón)

$$A_{xh} D_H^\ddagger + D_N^\ddagger \quad (\text{ligação H})$$

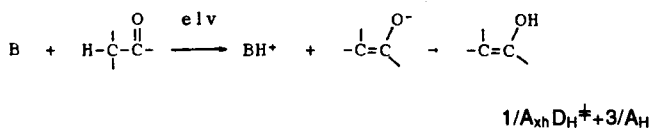


(quebra da base conjugada do substrato simultânea com a catálise ácida geral. Isto é cineticamente equivalente à catálise básica geral com o substrato não-carregado).

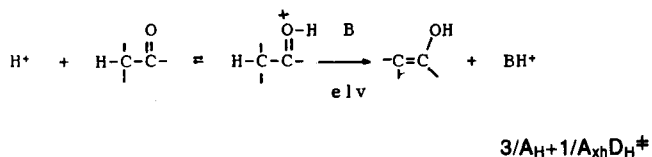
$$A_{xh} D_H + D_N A_h D_{xh}^\ddagger$$

ENOLIZAÇÃO (Tipo Tt)

Catálise básica geral (Tt-B)



Catálise ácida geral (Tt-AH)



Catálise por uma base qualquer e um ácido qualquer (Tt-B, AH)



(catálise ácido-base simultânea)

$$1/3 A_{xh} D_H A_H D_{xh}$$

GLOSSÁRIO DE TERMOS E SÍMBOLOS

Símbolo	Posição	Significado
A	na linha	Formação de ligação (associação)
D	na linha	Quebra de ligação (dissociação)
+	na linha	Processo por etapas
*	na linha	Mesmo que "+", mas o intermediário possui vida curta
E	índice	Eletrofílico (formação de ligação a um átomo central)
E	índice	Eletrofúgico** (quebra de ligação em um átomo central)
N	índice	Nucleofílico (formação de ligação a um átomo central)
N	índice	Nucleofúgico** (quebra de ligação em um átomo central)
R	índice	Homolítica (formação e quebra de ligação)
e	índice	Mesmo que E, mas envolvendo um "átomo periférico"
n	índice	Mesmo que N, envolvendo um "átomo periférico"
r	índice	Mesmo que R, mas envolvendo um "átomo periférico"
H	índice	Designação para a transformação primária na qual o eletrófilo é um hidrón
h	índice	Mesmo que H, mas envolvendo um "átomo periférico"
xh	índice	Designa formação e quebra de ligação entre o hidrón e o átomo reagente transportador do hidrón
C	na linha	Combinação de difusão
P	na linha	Separação de difusão
int	índice	Moléculas ou íons fracamente complexados - pares iônicos íntimos ou pares equivalentes de moléculas não carregadas
ss	índice	Moléculas ou íons fracamente complexados-pares iônicos separados pelo solvente, ou pares equivalentes de moléculas não carregadas separadas por solvente
‡	expoente	A etapa precedente é a etapa limitante da velocidade
{}	na linha	Sequência repetitiva

GLOSSÁRIO DE DESIGNAÇÃO DE CATEGORIAS

Su	Substituição
Em	Eliminação
Ad	Adição
De	Desligamento
At	Ligação
Tt	Tautomerismo
Re	Rearranjo
AL	Alquil
AR	Aril
AC	Acil
H ⁺	Aparecimento de [H ⁺] na equação de velocidade
HO ⁻ , RO ⁻	Aparecimento de [HO ⁻] ou [RO ⁻] na equação de velocidade
AH	Catálise ácida geral
B	Catálise básica geral

**Em inglês os termos eletrofugal e nucleofugal são sinônimos de eletrofúgico e nucleofúgico, respectivamente. Eles foram traduzidos como eletrofúgico e nucleofúgico.

GLOSSÁRIO DE TERMOS NOVOS

<i>Termo</i>	<i>Definição</i>
átomo transportador	Átomo participante que não é átomo central nem átomo periférico. Transporta outros átomos ou grupos para e a partir da molécula que contém os átomos centrais. Usado para definir o índice xh.
átomo central	Átomo de referência principal em transformação mecanística. Usualmente qualquer um dos átomos de uma ligação múltipla que está sendo transformada ou o único átomo no qual uma substituição ocorre. Veja seção 3. Usado para definir os índices "N", "E", "R" e "H".
ciclo-	Prefixo para uma reação elementar ou alguma parte que indica que ligações que sofrem transformações primárias fazem parte de um anel no estado de transição de um processo pericíclico
reação elementar	Este termo é definido na referência 9 como: "Uma reação que ocorre em uma única etapa ou uma etapa de uma reação que não possui intermediário". Para o presente propósito ela é representada por uma sequência não pontuada de símbolos "A" e/ou "D".
intra	Prefixo utilizado para uma reação elementar ou alguma parte que indique que as ligações sofrendo transformações primárias formam parte de um anel no estado de transição de uma reação elementar. Este prefixo é usado somente para processos não pericíclicos e é substituído por "ciclo" no caso de processos pericíclicos (veja acima).
átomo periférico	Um átomo de referência secundária presente na mesma molécula em que se encontra(m) o(s) átomo(s) central (ais). Veja seção 3. Usado para definir os índices "n", "e", "r" e "h".
mudança ou transformação primária	Este termo é definido na referência 9 como uma transformação molecular conceitualmente simples, dentro da qual uma reação elementar pode ser representada graficamente em detalhes. Para o presente propósito, transformações primárias são componentes que envolvem formação (A) e quebra (D) de ligações, em reações com muitas ligações.
átomo de referência	Átomo relativo ao qual a transformação primária é nucleofílica, eletrofílica, nucleofúgica, eletrofúgica ou homolítica.

AGRADECIMENTOS

Os tradutores agradecem aos Professores Antônio Jacinto Demuner (UFV), Tanus Jorge Nagen (UFMG) e à Química Mayura Marques M. Rubinger (Universidade de Reading - U.K.) pelas sugestões apresentadas.

REFERÊNCIAS E NOTAS

- Ingold, C. K.; "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", first edition, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
- Ingold, C. K.; "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", second edition, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1969.
- March, J.; "Advanced Organic Chemistry", third edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 1985. Foi utilizada como a principal referência para a determinação dos mecanismos discutidos neste documento.
- Mathieu, J.; Ailis, A. and Walls, J.; *Angew. Chem.*, (1960), **72**, 71.
- Langford, C. H. and Gray, H. B.; "Ligand Substitution Process", Benjamin, W. A, 1965, p. 7.
- Guthrie, R. D.; *J. Org. Chem.*, (1975), **40**, 402.
- Roberts, D. C.; *J. Org. Chem.*, (1978), **43**, 1473.
- Littler, J.; *J. Org. Chem.*, (1979), **44**, 4657.
- Este termo foi definido por Ingold em "Glossary of Terms used in Physical Organic Chemistry" IUPAC, e utilizado por Littler⁸.
- Veja V. Gold (ed), "Glossary of Terms used in Physical Organic Chemistry", *Pure & Appl. Chem.*, (1983), **55**, 1281.
- Os termos usados neste documento são, na medida do possível, consistentes com o artigo de Jones, R. A. Y. and Bunnett, J. F., "Nomenclature for Organic Chemical Transformations", *Pure & Appl. Chem.*, (1989), 1726.
- Bunnett, J. F. and Jones, R. A. Y.; *Pure & Appl. Chem.*, (1988), **60**, 1115.
- Veja referência 3, p. 311.
- Abraham, M. H. and Hill, J. A.; *J. Organometal. Chem.*, (1967), **7**, 11.
- Abraham, M. H.; "Comprehensive Chemical Kinetics", Eds. Bamford, C. H. and Tipper, C. F. H.; vol. 12, Elsevier, New York, NY, 1973, p. 15.
- Veja H. B. Charman and C. K. Ingold; *J. Chem. Soc.*, (1959), 2523.
- Dessy, R. E.; Budder, W. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1962), **84**, 1172.
- Veja referência 2, p. 565.
- Veja referência 2, p. 1128.
- Veja referência 3, p. 576.
- Veja referência 3, p. 295. O símbolo "Ad" para a adição foi proposto por Ingold, ref. 2, p. 247.
- Veja referência 2, p. 1128.
- Veja referência 1, p. 280.
- Veja referência 2, p. 447.
- Veja referência 3, p. 311.
- Veja referência 2, p. 1128.
- Belestkaya, I. P.; Butin, K. P. and Reutov, O. A.; *Organometal. Chem. Rev.*, Sect. A7, (1971), 51.
- Veja referência 3, p. 286.
- Fahey, R. C. and Lee, D. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1968), **90**, 2124.
- Woodward, R. B. and Hoffmann, R.; "The Conservation of Orbital Symmetry", Verlag Chemie, Academic Press, 1970, p. 65.
- Veja referência 2, p. 651.
- Veja referência 3, p. 887.
- Veja referência 3, p. 897.
- March, J.; "Advance Organic Chemistry", second edition, McGraw-Hill Book Company, New York, NY, 1978, p. 924.
- Veja referência 2, p. 403, 653.
- Veja referência 3, p. 610.
- Kim, J. K. and Bunnett, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), **92**, 7463.