

## CONCEITOS BÁSICOS II

### META

Introduzir o estudo das substâncias orgânicas.

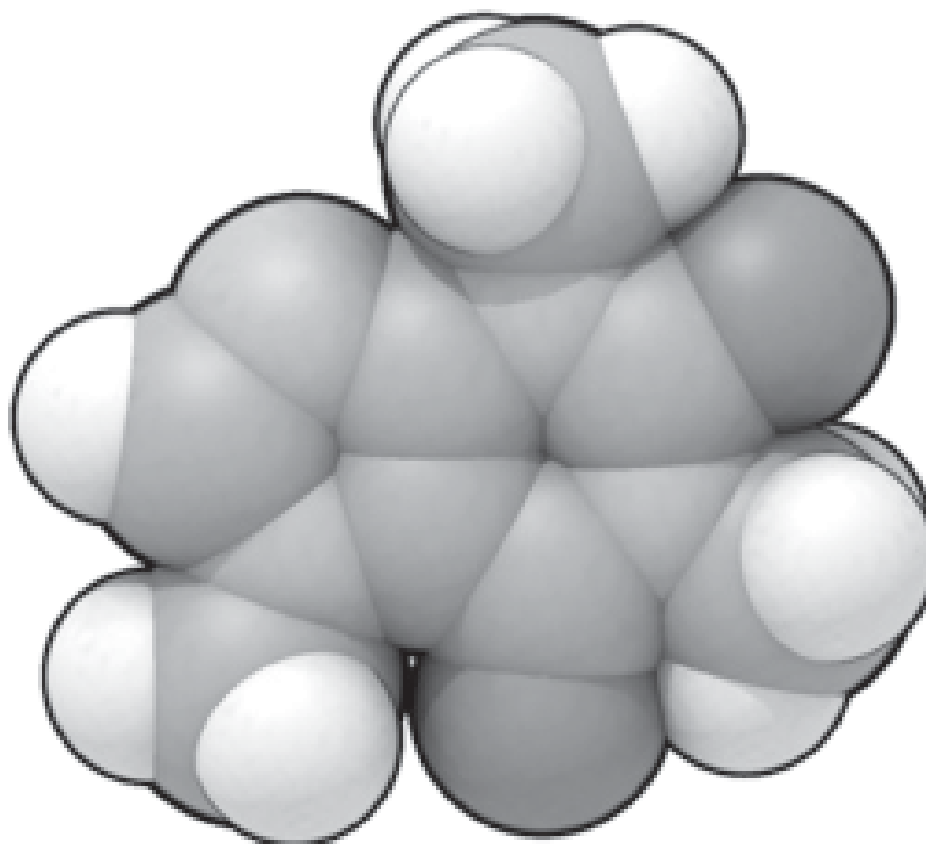
### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

reconhecer as propriedades das ligações entre átomos de diferentes eletronegatividades;  
identificar os grupos funcionais e as propriedades e reatividades moleculares.

### PRÉ-REQUISITOS

Conceitos aprendidos na disciplina Química I.



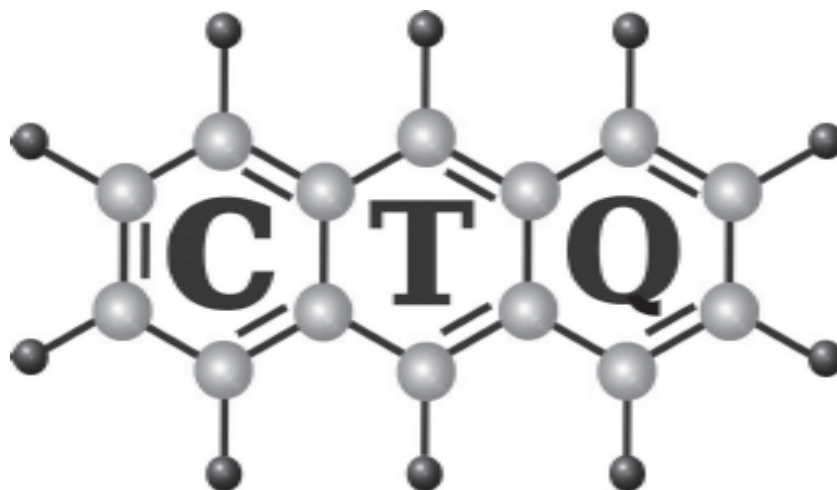
(Fonte: <http://w3.ualg.pt>).

## INTRODUÇÃO

Agora que você já aprendeu sobre a natureza das ligações químicas, vamos aprender a representar compostos orgânicos de modo claro e simples. Vamos aprender também o quão importante é mantermos a seqüência na conexão dos átomos em uma molécula (parecido não é igual!!!). Neste capítulo você vai conhecer uma propriedade muito importante em compostos orgânicos – a polaridade. Esta propriedade nos é intuitiva e está no nosso dia a dia: você certamente já ouviu uma lei clássica da química que diz “o semelhante dissolve o semelhante”.

Finalmente, para culminar, vamos conhecer as principais famílias de compostos orgânicos e suas reações químicas.

Vamos continuar o estudo sobre os compostos orgânicos e BONS ESTUDOS !!



(Fonte: <http://gaia.liberato.com.br>).

## REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DAS ESTRUTURAS MOLECULARES

Nas estruturas desenhadas até aqui a ligação covalente tem sido representada por um traço entre átomos. Entretanto como essa é uma tarefa tediosa os químicos orgânicos inventaram diversas maneiras para representar as estruturas graficamente, como mostradas para o álcool propílico.

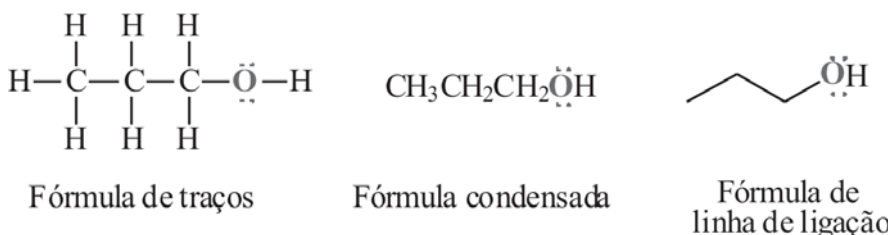


Figura 1: Representações estruturais para o álcool propílico

A fórmula de traço mostra as ligações entre os átomos não levando em consideração a geometria da molécula e na fórmula condensada às ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono não são mostradas, em vez disso, elas ficam subentendidas. A fórmula de linha de ligação é ainda mais simples e mais rápida de todas para escrever porque ela mostra somente o esqueleto de carbono.

Algumas vezes omitimos os pares de elétrons não-compartilhados quando escrevemos as fórmulas estruturais dos compostos. Entretanto, quando escrevemos as reações químicas, vemos que é necessário incluir os pares de elétrons não-compartilhados quando eles participam da reação.

## FÓRMULAS ESTRUTURAIS DE TRAÇOS

Se observarmos o modelo para o álcool propílico e o compararmos com as fórmulas de traço e condensada descobriremos que a cadeia de átomos é linear naquelas fórmulas. No modelo, que corresponde mais exatamente à forma real da molécula, a cadeia de átomos *não* é linear. Sabemos que os átomos unidos por ligações simples podem rodar livremente uns em relação aos outros. Essa rotação relativamente livre significa que a cadeia de átomos no álcool propílico pode assumir variedade de arranjos como mostrado a seguir:

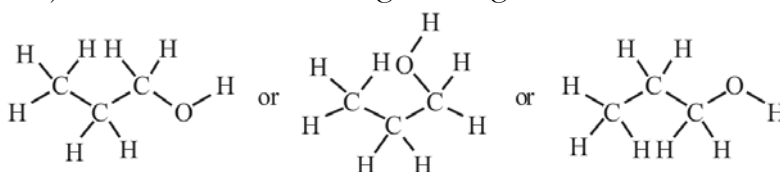


Figura 2: Fórmulas de traços equivalentes para o álcool propílico

Todas as estruturas de traço da Figura 2 são *equivalentes* e todas representam o álcool propílico. (Observe que nessas fórmulas representamos os ângulos de ligação como sendo de 90°, e não de 109,5°).

Essas fórmulas estruturais mostram a maneira como os átomos estão unidos entre si e *não são* representações das geometrias reais da molécula. Elas mostram o que é chamado de **conectividade** dos átomos. Os *isômeros constitucionais têm diferentes conectividades e, conseqüentemente, devem ter diferentes fórmulas estruturais*.

Considere o composto chamado álcool isopropílico, cuja fórmula podemos escrever das várias maneiras a seguir.

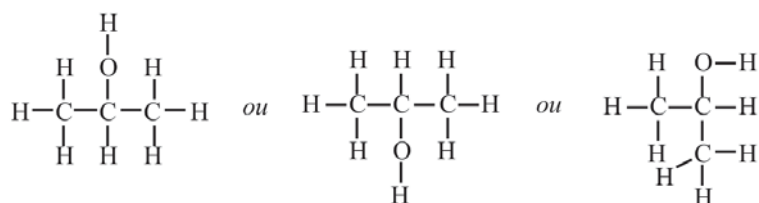
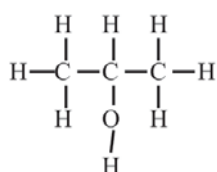


Figura 3: Fórmulas de traços equivalentes para o álcool isopropílico.

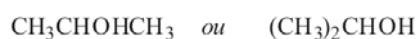
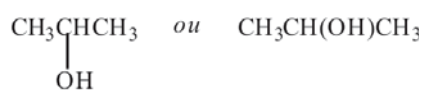
O álcool isopropílico é um **isômero constitucional** do álcool propílico porque seus átomos estão unidos em uma ordem diferente e ambos os compostos têm a mesma fórmula molecular,  $C_3H_8O$ . No álcool isopropílico o grupo OH está ligado ao carbono central; no álcool propílico ele está ligado a um carbono da ponta.

## FÓRMULAS ESTRUTURAIS CONDENSADAS

As fórmulas estruturais condensadas são mais fáceis de escrever do que as fórmulas de traços e, quando nos familiarizarmos com elas, elas nos darão todas as informações que estão contidas na estrutura de traços. Nas fórmulas condensadas, todos os átomos de hidrogênio que estão ligados a um carbono específico são geralmente escritos imediatamente depois do carbono. Em fórmulas totalmente condensadas, todos os átomos que estão ligados ao carbono são geralmente escritos imediatamente após aquele carbono, listando os hidrogênios primeiro. A fórmula condensada para o álcool isopropílico pode ser escrita de quatro maneiras diferentes:



Fórmula de traço



Formulas condensadas

### Conectividade

Descreve como os átomos estão ligados entre si.

### Isômero

Descreve um fenômeno onde duas ou mais substâncias possuem propriedades físicas e químicas diferentes, mas que apresentam a mesma fórmula molecular. Divide-se em isomeria plana e espacial.

FÓRMULAS DE LINHAS DE LIGAÇÃO

A fórmula simplificada, chamada fórmula de linha de ligação, representa as fórmulas estruturais. A representação de linhas de ligação é mais rápida de todas para escrever porque ela mostra apenas o esqueleto de carbono. As regras para representar graficamente as estruturas de linhas de ligação são descritas a seguir:

Regra 1: Os átomos de carbono não são representados na maioria dos casos. Em vez disso, supõem-se que o átomo de carbono se encontra em cada interseção de duas linhas (ligação) e ao final de cada linha. Ocasionalmente um átomo de carbono pode ser explicitado por questões de ênfase ou clareza.

Regra 2: Os átomos de hidrogênio ligados ao carbono não são representados. Uma vez que o carbono tem valência quatro, fica implícito o número correto de átomos de hidrogênio para cada carbono.

Regra 3: Os átomos que não sejam carbono e hidrogênio são representados.

Tabela 1: Fórmulas de traços e Fórmulas de linhas de ligação de compostos orgânicos.

| Substância  | Fórmula de Traços | Fórmula de Linha de Ligação |
|---|-------------------|-----------------------------|
| Butano, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>                  |                   |                             |
| Cloreto de vinila, C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl     |                   |                             |
| 2-clorobutano, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl         |                   |                             |
| N,N-dimetil-etilamina, C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N |                   |                             |
| Isopreno, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>                 |                   |                             |
| Cicloexano, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>              |                   |                             |
| Vitamina A, C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> O           |                   |                             |

(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

## POLARIDADE DE LIGAÇÕES E MOLÉCULAS

### LIGAÇÕES COVALENTES POLARES

Até aqui temos estudado principalmente moléculas contendo apenas ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio, isto é, ligações que tem pequena ou nenhuma diferença na eletronegatividade de entre os átomos ligados. Quando dois átomos de diferentes eletronegatividades formam uma ligação covalente, os elétrons não são compartilhados igualmente entre eles. O átomo com maior eletronegatividade puxa a densidade eletrônica para mais perto dele, o que resulta em uma ligação covalente polar. Um exemplo de uma ligação covalente polar é aquela no cloreto de hidrogênio. O átomo de cloro, com a sua grande eletronegatividade, puxa os elétrons da ligação para perto dele. Isso faz com que o átomo de hidrogênio de alguma forma torne-se deficiente em elétrons e fornece a ele uma carga *parcial* positiva ( $\delta^+$ ). O átomo de cloro torna-se de alguma forma rico em elétrons e carrega uma carga *parcial* negativa ( $\delta^-$ ):



Uma vez que a molécula de cloreto de hidrogênio tem uma ponta parcialmente positiva e uma ponta parcialmente negativa, ela é um dipolo, e ela tem um momento de dipolo.

O sentido da polaridade de uma ligação polar pode ser simbolizado por uma quantidade vetorial  $\rightarrow$ . A ponta cruzada da seta é o lado positivo e a cabeça da seta é o lado negativo:



No HCl, por exemplo, indicariamos o sentido do momento de dipolo da seguinte maneira:



O momento de dipolo é uma propriedade física que pode ser medida experimentalmente. Ele é definido como o produto da magnitude da carga em unidades eletrostáticas (eu) e a distância que os separa em centímetros (cm):

Momento de dipolo = carga (em eu) X distância (em cm)

$$\mu = e \times d \quad (\text{debye (D)} = 1 \times 10^{-18} \text{ eu cm})$$

Os momentos de dipolo são grandezas muito úteis para a explicação das propriedades físicas dos compostos.

MOLÉCULAS POLARES E APOLARES

Na abordagem de momentos de dipolo, nossa atenção estava restrita às moléculas diatômicas simples. Qualquer molécula *diatômica* na qual os dois átomos são *diferentes* (e, portanto, têm diferentes eletronegatividades) terão necessariamente um momento de dipolo. Entretanto, se examinarmos a Tabela 2, verificamos que moléculas como o  $\text{CCl}_4$  e o  $\text{CO}_2$  que possuem mais do que dois átomos tem ligações *polares*, mas não tem *momento de dipolo*.

Tabela 2: Momentos de dipolo de algumas moléculas simples.

| Fórmula       | $\mu$ (D) | Fórmula                  | $\mu$ (D) |
|---------------|-----------|--------------------------|-----------|
| $\text{H}_2$  | 0         | $\text{CH}_4$            | 0         |
| $\text{Cl}_2$ | 0         | $\text{CH}_3\text{Cl}$   | 1.87      |
| HF            | 1.91      | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 1.55      |
| HCl           | 1.08      | $\text{CHCl}_3$          | 1.02      |
| HBr           | 0.80      | $\text{CCl}_4$           | 0         |
| HI            | 0.42      | $\text{NH}_3$            | 1.47      |
| $\text{BF}_3$ | 0         | $\text{NF}_3$            | 0.24      |
| $\text{CO}_2$ | 0         | $\text{H}_2\text{O}$     | 1.85      |

(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Aplicando o conceito das geometrias moleculares aprendido podemos compreender como isso pode ocorrer.

Considere uma molécula de tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ). Uma vez que a eletronegatividade do cloro é maior do que a do carbono, cada uma das ligações carbono-cloro no  $\text{CCl}_4$  é polar. Cada átomo de cloro tem uma carga parcial negativa e o átomo de carbono é consideravelmente positivo. Entretanto, uma vez que a molécula de tetracloreto de carbono é tetraédrica, *o centro de carga positiva e o centro de carga negativa coincidem e a molécula não apresenta um momento de dipolo líquido*.

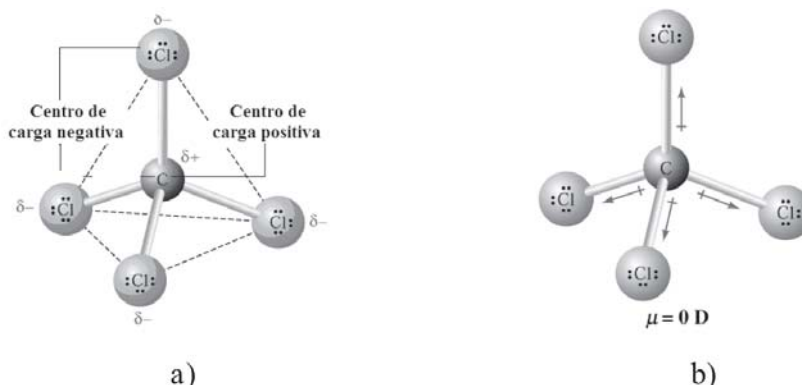


Figura 4: a) Distribuição da carga no tetracloreto de carbono b) Uma orientação tetraédrica de momentos de ligação iguais faz com que seus efeitos se cancelem (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Esse resultado pode ser ilustrado de uma maneira ligeiramente diferente: Se usarmos setas ( $\rightleftarrows$ ) para representar o sentido da polaridade de cada ligação, conseguimos o arranjo de momentos de ligação mostrado na Figura 4. Uma vez que os momentos de ligação são vetores de mesma magnitude arranjados tetraedricamente, seus efeitos se cancelam. A soma vetorial deles é zero. A molécula *não* tem um *momento de dipolo líquido*.

A molécula de clorometano ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) tem um momento de dipolo líquido de 1,87D. Uma vez que carbono e hidrogênio têm eletronegatividades aproximadamente iguais, a contribuição das três ligações C-H para o dipolo líquido é desprezível. Entretanto, a diferença de eletronegatividade entre o carbono e o cloro é grande e essa ligação C-Cl altamente polar é responsável pelo momento do  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

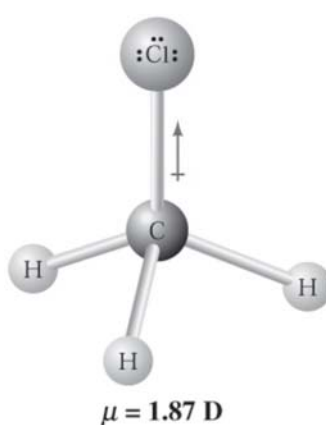


Figura 5: O momento de dipolo do clorometano origina-se principalmente da ligação C-Cl altamente polar (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Os pares de elétrons não-compartilhados têm grandes contribuições para os momentos de dipolo da água e da amônia. Uma vez que o par não-compartilhado não tem outro átomo ligado a ele para neutralizar parcialmente a sua carga negativa, um par de elétrons não-compartilhado contribui para um grande momento direcionado para fora do átomo central. (Os momentos do O-H e do N-H são também apreciáveis).

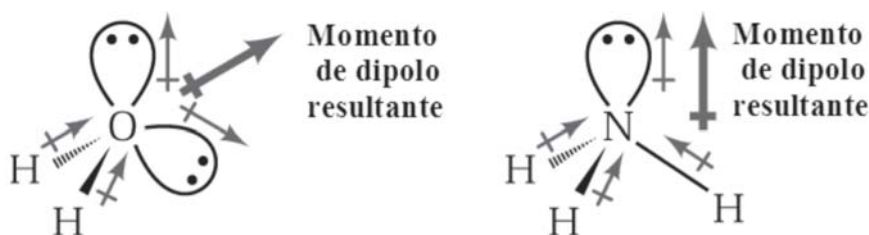


Figura 6: Os momentos de ligação e os momentos de dipolo resultante da água e da amônia. (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).



Os isômeros *cis-trans* dos alcenos têm diferentes propriedades físicas. Eles têm diferentes pontos de fusão e pontos de ebulição, e geralmente os isômeros *cis-trans* diferem marcadamente na magnitude de seus momentos de dipolo. Os isômeros *cis*-1,2-dicloroetano e *trans*-1,2-dicloroetano apresentam momento de dipolo 1,90D e nulo, respectivamente.

Tabela 3: Propriedades físicas e Momentos de dipolo de dois pares de isômeros *cis-trans*.

| Composto                       | Ponto de Fusão (°C) | Ponto de Ebulição (°C) | Momento de Dipolo (D) |
|--------------------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|
| <i>cis</i> -1,2-dicloroetano   | -80                 | 60                     | 1,90                  |
| <i>trans</i> -1,2-dicloroetano | -50                 | 48                     | 0                     |
| <i>cis</i> -1,2-dibromoetano   | -53                 | 112,5                  | 1,35                  |
| <i>trans</i> -1,2-dibromoetano | -6                  | 108                    | 0                     |

(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

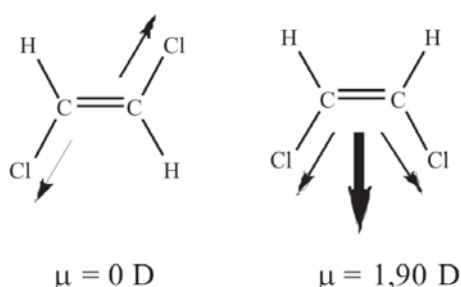


Figura 7: Momento de dipolo resultante do *trans*-1,2-dicloroetano

## GRUPOS FUNCIONAIS

As moléculas de compostos orgânicos podem ser reunidas em famílias que são caracterizadas pela presença de um determinado arranjo de átomos denominados grupo funcional.

Um grupo funcional é a parte de uma molécula onde as suas reações químicas ocorrem. É a parte que efetivamente determina as propriedades químicas do composto (e muitas das suas propriedades físicas também).

O grupo funcional de um alceno, por exemplo, é a sua ligação dupla carbono-carbono. Quando estudarmos as reações dos alcenos veremos que a maioria das reações químicas dos alcenos são as reações químicas da ligação dupla carbono-carbono.

O grupo funcional de um alcino é a sua ligação tripla carbono-carbono.

Os alcanos não têm um grupo funcional. As suas moléculas têm ligações simples carbono-carbono e ligações carbono-hidrogênio, mas essas

ligações estão presentes em quase todas as moléculas orgânicas e as ligações C-C e C-H são, em geral, muito menos reativas do que os grupos funcionais comuns.

## GRUPOS ALQUILA E O SÍMBOLO R

Os grupos alquila são os grupos que identificamos com objetivo de dar nomes aos compostos. Eles são grupos que seriam obtidos pela remoção de um átomo de hidrogênio de um alcano:

Tabela 4: Grupos alquila designados por R.

| Alcano   | Grupo alquila<br>R   | Abreviatura       |
|--|--|-------------------|
| CH <sub>4</sub><br><b>Metano</b>   | CH <sub>3</sub> -<br><b>Grupo metila</b>   | Me-               |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub><br><b>Etano</b>                                  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - or C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -<br><b>Grupo etila</b>   | Et-               |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br><b>Propano</b>                | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -<br><b>Grupo propila</b>  | Pr-               |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br><b>Propano</b>                | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}- \end{array}$ <b>Grupo isopropila</b>                                   | <i>i</i> -Pr-     |
|  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH-<br><b>Grupo butila</b>   | But-              |
|  | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}- \end{array}$ <b>Grupo <i>sec</i>-butila</b>                 | <i>sec</i> -But-  |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br><b>Butano</b> | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <b>Grupo <i>iso</i>-butila</b> | <i>iso</i> -But-  |
|  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <b>Grupo <i>terc</i>-butila</b>        | <i>terc</i> -But- |

(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

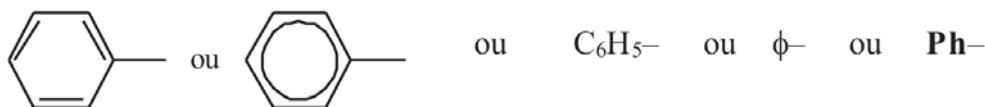
Enquanto apenas um grupo alquila pode ser derivado do metano ou etano (os grupos metila e etila, respectivamente), dois grupos podem ser derivados do propano. A remoção de um hidrogênio de um dos átomos de carbono da ponta fornece um grupo que é chamado grupo propila; a remoção de um hidrogênio do átomo de carbono do meio fornece um grupo que é chamado grupo isopropila.

O símbolo R é largamente usado na designação de estruturas gerais de moléculas orgânicas. *O R é usado como um símbolo geral para representar qualquer grupo alquila.* Por exemplo, o R pode ser um grupo metila, um grupo etila, um grupo propila, ou um grupo isopropila:

## OS GRUPOS FENILA E BENZILA

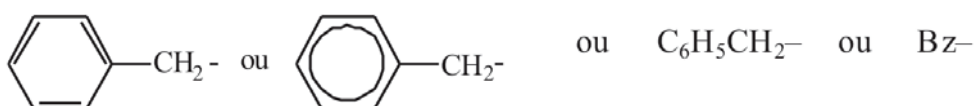
Quando um anel benzênico está ligado a algum outro grupo de átomos em uma molécula, ele é chamado de um grupo fenila, podendo ser representado de várias maneiras. O mesmo pode ser observado para o grupo benzila que é a combinação do grupo fenila com  $-\text{CH}_2-$ .

a. Grupo Fenila:



ou Ar- (se estão presentes substituintes no anel)

6. Grupo Benzila

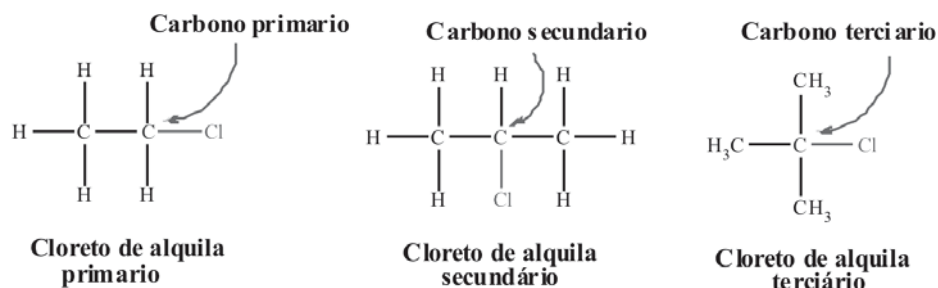


## HALETOS DE ALQUILA OU HALOALCANOS

Os haletos de alquila são compostos nos quais um átomo de halogênio (flúor, cloro, bromo ou iodo) substitui um átomo de hidrogênio de um alcano. Por exemplo,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  e  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  são haletos de alquila. Os haletos de alquila são também chamados haloalcanos.

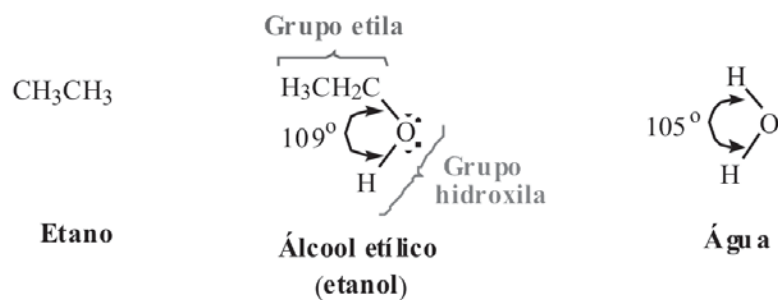
Os haletos de alquila são classificados como primários, secundários ou terciários. *Essa classificação é baseada no átomo de carbono ao qual o halogênio está diretamente ligado.* Se o átomo de carbono que sustenta o halogênio está ligado a apenas um outro átomo de carbono ele é chamado um áto-

mo de carbono primário e o haleto de alquila é classificado como um haleto de alquila primário. Se o carbono que sustenta o halogênio está ligado a dois outros átomos de carbono, então o carbono é um carbono secundário e o haleto de alquila é um haleto de alquila secundário. Se o carbono que sustenta o halogênio está ligado a três outros átomos de carbono, então o carbono é um carbono terciário e o haleto de alquila é um haleto de alquila terciário.



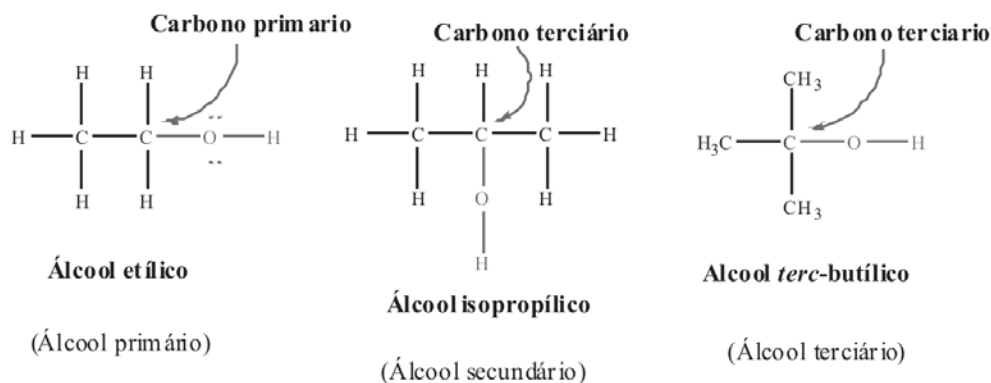
## ÁLCOOIS

O álcool metílico de fórmula estrutural  $\text{CH}_3\text{OH}$  é o membro mais simples da família dos *álcoois*. O grupo funcional característico dessa família é o grupo hidroxila (OH) ligada a um átomo de carbono hibridizado  $sp^3$ . Os álcoois podem ser visualizados estruturalmente como derivados hidroxílicos de alcanos e/ou como derivados alquílicos da água.



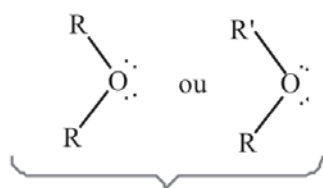
Como os haletos de alquila, os álcoois são classificados em álcoois primários, secundários ou terciários. *Essa classificação é baseada no grau de substituição do carbono no qual o grupo hidroxila está diretamente ligado.*

Se o carbono tem apenas um outro carbono ligado a ele, o carbono é dito um carbono primário e o álcool é um álcool primário; se o átomo de carbono que sustenta o grupo hidroxila tem também outros dois átomos de carbono ligados a ele, esse carbono é chamado um carbono secundário e o álcool é um álcool secundário; se o átomo de carbono que sustenta o grupo hidroxila tem três outros carbonos ligados a ele, esse carbono é chamado carbono terciário, e o álcool é um álcool terciário:

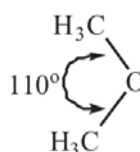


## ÉTERES

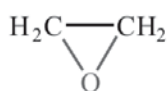
Os éteres têm a fórmula geral R-O-R ou R-O-R', onde R' pode ser um grupo alquila (ou feni-Ia) diferente de R. Os éteres podem ser imaginados como derivados da água, onde ambos os átomos de hidrogênio foram substituídos por grupos alquila. O ângulo de ligação no átomo de oxigênio de um éter é apenas ligeiramente maior do que o da água:



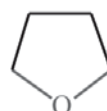
Fórmula geral para um éter



Éter dimetílico



Óxido de Etileno



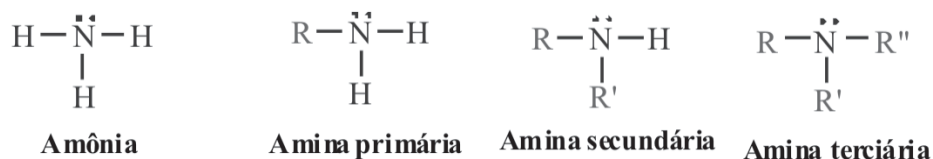
Tetrahidrofurano (THF)

Dois éteres cíclicos

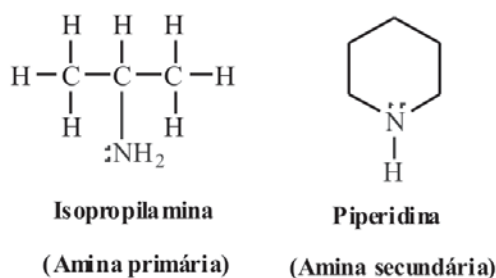
## AMINAS

Exatamente como os álcoois e éteres podem ser considerados como derivados orgânicos da água, as aminas podem ser consideradas como derivados da amônia:

As aminas são classificadas como aminas primárias, secundárias ou terciárias. *Esta classificação é baseada no número de grupos orgânicos que estão ligados ao átomo de nitrogênio.*



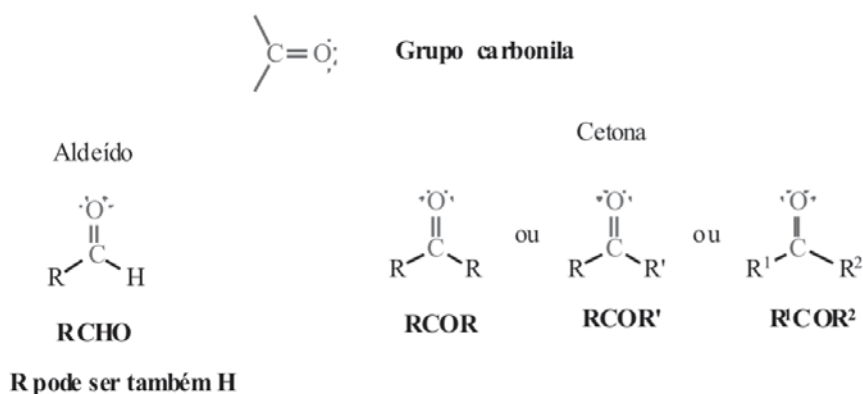
Observe que isto é bastante diferente da maneira como os álcoois e haletos de alquila são classifica-dos. A isopropilamina, por exemplo, é uma amina primária embora o seu grupo  $-\text{NH}_2$  esteja ligado a um átomo de carbono secundário. Ela é uma amina primária porque apenas um grupo orgânico está ligado ao átomo de nitrogênio:



## ALDEÍDOS E CETONAS

Tanto os aldeídos quanto as cetonas contêm o grupo carbonila – um grupo no qual um átomo de carbono tem uma ligação dupla com o oxigênio:

O grupo carbonila nos aldeídos está ligado no mínimo a um *átomo de hidrogênio*, e nas cetonas ele está ligado a *dois átomos de carbono*. Usando R, designamos a fórmula geral para um aldeído ou para uma cetona como (onde R' é um grupo diferente de R).

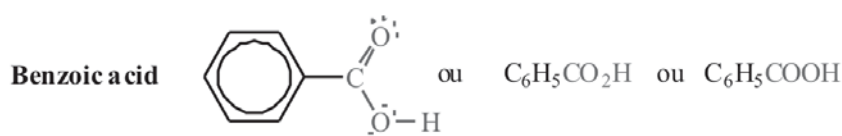
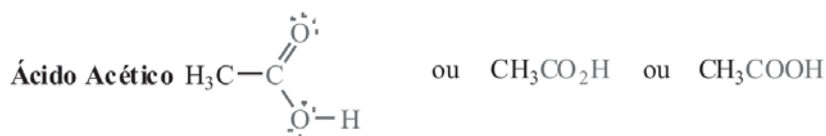
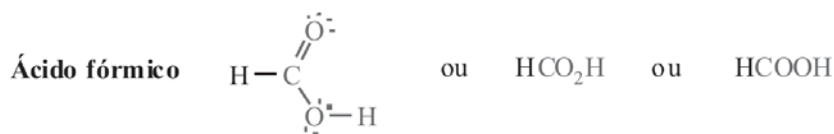
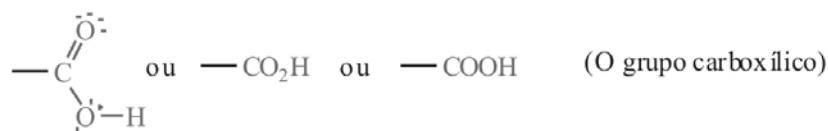


Alguns exemplos de aldeídos e cetonas são os seguintes:

## ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E DERIVADOS

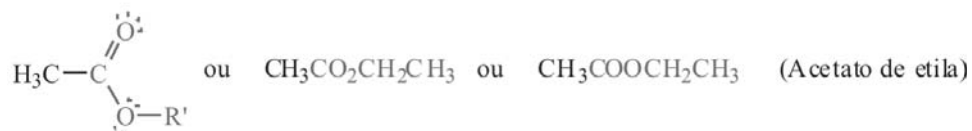
Os ácidos carboxílicos e seus derivados (ésteres, anidridos, amidas e nitrilas) contêm um grupo carbonila que está ligado a um átomo de oxigênio ou nitrogênio.

Os ácidos carboxílicos têm um grupo hidroxila ligado a um grupo carbonila e tem a fórmula geral  $\text{RCOOH}$  e o grupo funcional  $-\text{COOH}$  é chamado de grupo carboxila (**carbonila + hidroxila**).

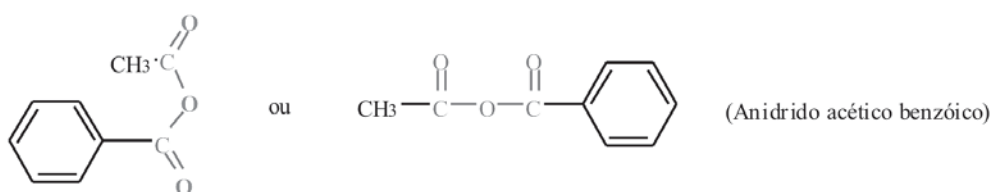
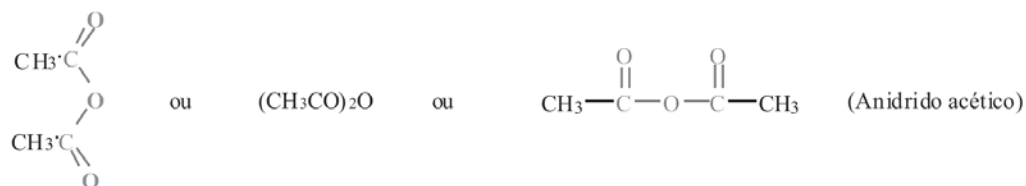
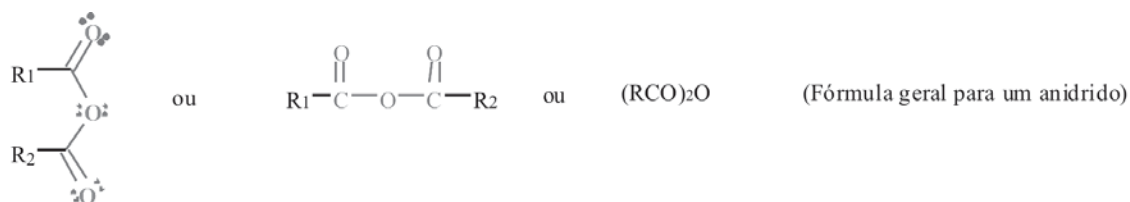


O ácido fórmico é um líquido irritante produzido pelas formigas. (A ardência da picada da formiga é provocada, em parte, pelo ácido fórmico injetado sob a pele.) O ácido acético, a substância responsável pelo gosto azedo do vinagre, é produzido quando determinadas bactérias agem sobre o álcool etílico do vinho e fazem com que o álcool etílico seja oxidado pelo ar.

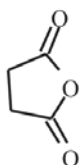
Os ésteres têm um grupo alcoxila ( $-\text{OR}$ ) ligado ao grupo carbonila e estão relacionados aos ácidos carboxílicos pela substituição de um grupo hidroxila pelo grupo alcoxila e têm a fórmula geral  $\text{RCO}_2\text{R}'$  (ou  $\text{RCOOR}'$ ), onde um grupo carbonila está ligado ao grupo alcoxila.



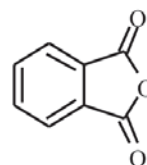
Os anidridos têm dois grupos acila ( $-\text{COR}$ ) ligados a um oxigênio e possuem a fórmula geral  $(\text{RCO})_2\text{O}$ . São chamados de anidridos, pois são formados a partir de duas moléculas de ácido carboxílico com perda de uma molécula de água. Os grupos alcila podem ser de natureza alifática ou aromática. Anidridos podem ser simétricos (mesmo grupo alquila) ou mistos (dois grupos alcila diferentes).



Anidridos cíclicos de ácidos dicarboxílicos são nomeados de acordo com o ácido de origem.



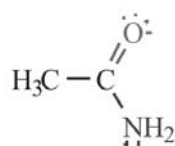
(Anidrido succínico)



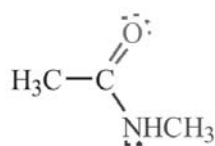
(Anidrido ftálico)



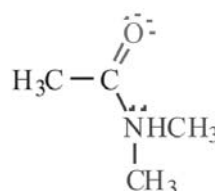
As amidas têm um átomo de nitrogênio ligado ao grupo carbonila e têm fórmulas  $RCONH_2$ ,  $RCONHR'$  ou  $CONR'R''$ , onde um grupo carbonila está ligado a um átomo de nitrogênio ligado a hidrogênio(s) e/ou grupo(s) alquila.



Acetamida

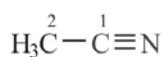


N-Metilacetamida



N,N-Dimetilacetamida

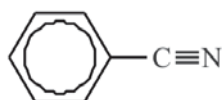
Uma nitrila tem a fórmula geral  $R-C\equiv N$ : (ou  $R-CN$ ) onde o carbono e o nitrogênio são hibridizados *sp*. Na nomenclatura sistemática da IUPAC, as nitrilas acíclicas são nomeadas adicionando-se o sufixo *nitrila* ao nome do hidrocarboneto correspondente. O átomo de carbono do grupo  $-C\equiv N$  recebe o número 1. As nitrilas cíclicas são nomeadas adicionando-se o sufixo *carbonitrila* ao nome do sistema cíclico ao qual o grupo  $-CN$  está ligado.



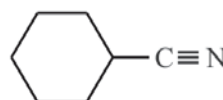
Etanonitrila  
(acetonitrila)



Butanonitrila



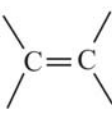


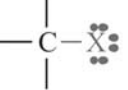
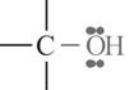
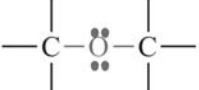
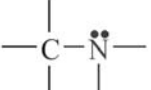


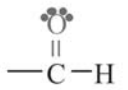
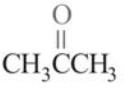

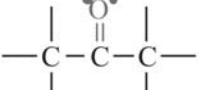


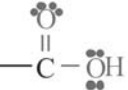


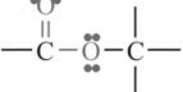


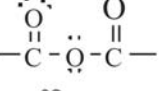
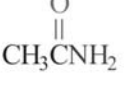
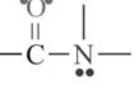
Benzenocarbonitrila  
(benzonitrila)



Ciclohexanecarbonitrila

Um resumo das famílias importantes de compostos orgânicos é dado na Tabela 5. Você deve aprender a identificar esses grupos funcionais comuns à medida que eles aparecem em outras moléculas mais complicadas.

Tabela 5: Famílias Importantes de Compostos Orgânicos

| Família           | Exemplo   | Nome IUPAC         | Nome comum*       | Fórmula geral  | Grupo funcional   |
|-------------------|---|--------------------|-------------------|--|---|
| Alcano            | CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>   | Etano              | Etano             | RH   | C-H and C-C bond  |
| Alceno            | CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>  | Eteno              | Etileno           | RCH=CH <sub>2</sub><br>RCH=CHR<br>R <sub>2</sub> C=CHR<br>R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub> |    |
| Alcino            | HC≡CH   | Etino              | Acetileno         | HC=CR<br>RC=CR   | —C≡C—   |
| Aromático         |    | Benzeno            | Benzeno           | ArH  |    |
| Haloalcano        | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl  | Cloroetano         | Cloroeto de Etila | RX   |    |
| Álcool            | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH  | Etano              | Álcool etílico    | ROH  |    |
| Éter              | CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>  | Metoxi metano      | Dimetileter       | ROR  |   |
| Amina             | CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>   | Metanamida         | Metilamina        | RNH <sub>2</sub><br>R <sub>2</sub> NH<br>R <sub>3</sub> N                                  |  |
| Aldeído           |  | Etanal             | Acetaldeído       |       |  |
| Cetona            |  | Propanona          | Acetona           |       |  |
| Ácido carboxílico |  | Ácido etanóico     | Ácido acético     |       |  |
| Éster             |  | Etanoato de metila | Acetato de metila |       |  |
| Anidrido          |  | Anidrido acético   | Anidrido acético  |        |  |
| Amida             |  | Etanamida          | Acetamida         | CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub><br>CH <sub>3</sub> CONHR'<br>CH <sub>3</sub> CONR'R''    |  |
| Nitrile           | H <sub>3</sub> CC≡N   | Etanonitrila       | Acetonitrila      | RCN  | —C≡N  |

Estes nomes também são aceitos pela IUPAC (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

## REAÇÕES ORGÂNICAS

### TIPOS DE REAÇÕES

As reações orgânicas se dividem em quatro categorias: *substituições, adições, eliminações ou rearranjos*:

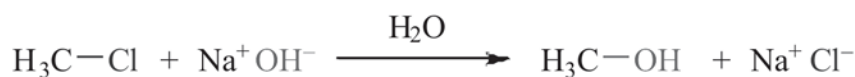
As substituições são as reações características de compostos saturados tais como os alcanos e haletos de alquila e os compostos aromático. Em uma substituição, *um grupo substitui outro*. As adições são características de compostos com ligações múltiplas e as eliminações são o oposto das adições. *Em uma eliminação uma molécula perde os elementos de outra molécula pequena*. As reações de eliminação fornecem-nos um método para a preparação de compostos com ligações duplas e triplas. Em um **rearranjo** uma molécula sofre *uma reorganização de suas partes constituintes*.

Vamos entender alguns dos princípios que explicam como esses tipos de reações ocorrem.

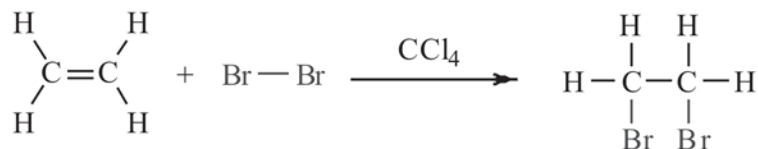
#### Rearranjo

São modificações sofridas pelo esqueleto de carbono de modo a atingir maior estabilidade.

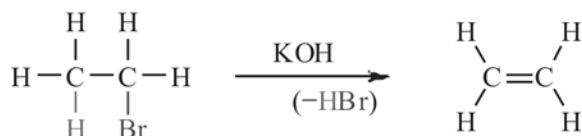
#### 1. Reação de Substituição:



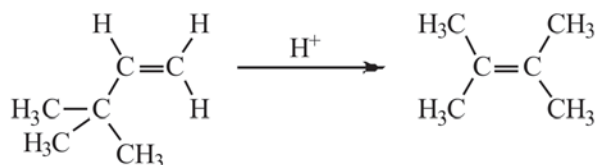
#### 2. Reação de Adição:



#### 3. Reação de Eliminação:



#### 4. Rearranjo Molecular:



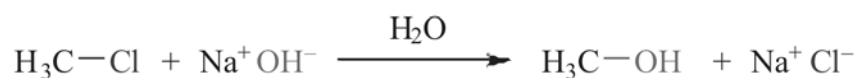
## HOMÓLISE E HETERÓLISE DE LIGAÇÕES COVALENTES

As reações de compostos orgânicos sempre envolvem a formação e quebra de ligações covalentes. Uma ligação covalente pode quebrar de

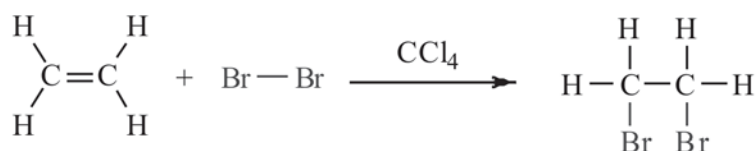
duas maneiras fundamentalmente diferentes. A ligação pode quebrar de tal forma que um fragmento retira ambos os elétrons da ligação, deixando o outro fragmento com um orbital vazio. Esse tipo de quebra, chamado de **heterólise** (do grego: hetero-, diferente; lise, perda ou quebra), produz fragmentos carregados ou **íons**.

A outra possibilidade é aquela na qual a ligação quebra-se de forma que cada fragmento retira um dos elétrons da ligação. Esse processo, chamado **homólise** (do grego: homo-, igual; lise, perda ou quebra), produz fragmentos com elétrons desemparelhados chamados de **radicais**.

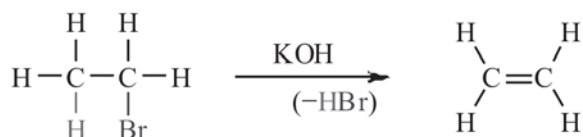
1. **Reação de Substituição:**



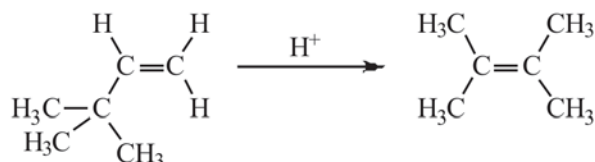
2. **Reação de Adição:**



3. **Reação de Eliminação:**



4. **Rearranjo Molecular:**



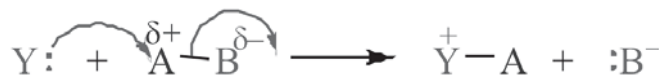
A heterólise de uma ligação normalmente requer que a ligação seja polarizada:



A polarização de uma ligação geralmente resulta do fato de as eletro-negatividades dos átomos ligados serem diferentes. Quanto maior a diferença na eletronegatividade, maior a polarização. No exemplo que acabamos de ver, o átomo B é mais eletronegativo do que A.

Mesmo com uma ligação altamente polarizada, a heterólise raramente ocorre sem assistência. *A heterólise necessita de uma separação de íons com cargas contrárias.* Uma vez que íons de cargas contrárias se atraem, a separação deles requer considerável energia. A heterólise é assistida por uma

molécula com um par de elétrons não-compartilhado que pode formar uma ligação com um dos átomos. A formação de novas ligações fornece parte da energia necessária para a heterólise.

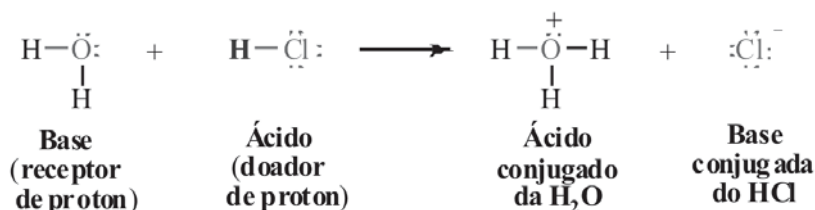


## REAÇÕES ÁCIDO-BASE

Muitas reações que ocorrem na química orgânica são reações ácido-base ou envolvem uma reação ácido-base em alguma etapa. Uma reação ácido-base é uma reação simples que permite o uso de setas curvas para representar os mecanismos das reações e como representar os processos de quebra e formação de ligação que ocorrem à medida que as moléculas reagem.

### A DEFINIÇÃO DE ÁCIDOS E BASES DE BRØNSTED-LOWRY

De acordo com a teoria de Brønsted-Lowry, um **ácido** é uma espécie que pode doar (ou perder) um íon hidrogênio ( $H^+$ ) e uma base é uma espécie que pode receber (ou remover) um  $H^+$ . O nome próton é frequentemente usado como sinônimo para o  $H^+$ , porque a perda do elétron de valência do hidrogênio neutro deixa apenas o núcleo de hidrogênio – um próton. Vamos considerar a reação que ocorre quando o cloreto de hidrogênio gasoso se dissolve em água:



O cloreto de hidrogênio, um ácido muito forte, transfere seu próton para a água. A água age como uma base e recebe um próton. Os produtos que resultam dessa reação são um íon hidrônio ( $H_3O^+$ ) e um íon cloreto ( $Cl^-$ ).

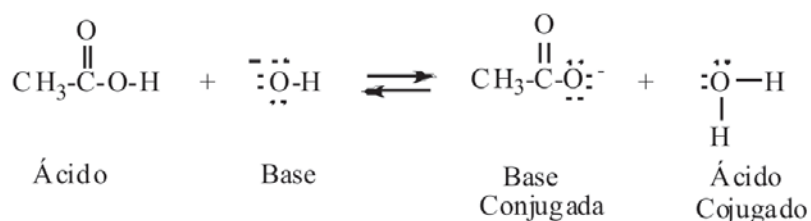
A molécula ou íon que se forma quando um ácido perde seu próton é chamada de base conjugada daquele ácido. O íon cloreto, conseqüentemente, é a base conjugada do HCl. A molécula ou íon que se forma quando uma base recebe um próton é chamada de ácido conjugado daquela base. O íon hidrônio, conseqüentemente, é o ácido conjugado da água.

Outros ácidos minerais comuns como o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  comportam-se da mesma maneira, assim os ácidos orgânicos tal como o ácido acético,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

De modo geral:



Por exemplo:

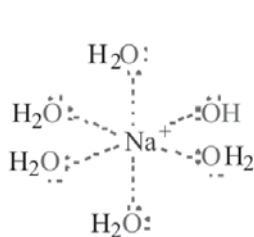


Observe que a água pode agir tanto como um ácido quanto como uma base, dependendo das circunstâncias. Na reação com  $\text{HCl}$ , a água é uma base que aceita um próton para gerar um íon hidrônio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Entretanto, na reação com o íon amida,  $-\text{NH}_2$ , a água é um ácido que doa um próton para formar amônia,  $\text{NH}_3$ , e um íon hidróxido,  $\text{OH}^-$ .

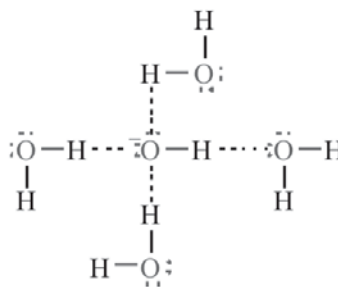
O íon hidrônio e os íons hidróxido são os ácidos e bases mais fortes que podem existir em solução aquosa em quantidades significativas. Quando o hidróxido de sódio dissolve-se em água, o resultado é uma solução contendo íons sódio e hidróxidos solvatados:



Os íons sódio (e outros cátions similares) tomam-se solvatados quando as moléculas de água doam pares de elétrons não-compartilhados para seus orbitais vazios. Os íons hidróxido (e outros ânions com pares de elétrons não-compartilhados) tornam-se solvatados quando as moléculas de água formam ligações de hidrogênio com eles:



Íon sodio solvatado



Íon hidróxido solvatado

### FORÇA DE ÁCIDOS E BASES:

Os ácidos diferem na habilidade de doar  $H^+$ . Ácidos fortes como HCl reagem quase completamente com a água, enquanto ácidos fracos como o ácido acético ( $CH_3CO_2H$ ), reagem muito pouco. Experimentos mostram que em uma solução 0,1 mol de ácido acético a  $25^\circ C$  apenas 1% das moléculas de ácido acético ionizam-se transferindo seus prótons para a água.



Uma vez que a reação que ocorre em uma solução aquosa de ácido acético é um equilíbrio, podemos descrevê-la com uma expressão para a constante de equilíbrio:

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H][H_2O]}$$

Para soluções aquosas diluídas, a concentração de água é praticamente constante ( $\sim 55,5$  mol/L), logo podemos reescrever a expressão para a constante de equilíbrio em termos de uma nova constante ( $K_a$ ) chamada de constante de acidez:

$$K_a = K_{eq} [H_2O] = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]}$$

A  $25^\circ C$ , a constante de acidez para o ácido acético é  $1,76 \times 10^{-5}$ .

Podemos escrever expressões similares para qualquer ácido fraco dissolvido em água. Usando um ácido hipotético generalizado (HA), a reação em água é



e a expressão para a constante de acidez é

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Uma vez que as concentrações dos produtos da reação são escritas no numerador e a concentração do ácido não-dissociado no denominador, um valor grande de  $K_a$  significa que o ácido é um ácido forte e um pequeno valor de  $K_a$  significa que o ácido é um ácido fraco. Se  $K_a$  é maior do que 10, o ácido estará, para todos os propósitos, completamente dissociado em água.

A constante de acidez,  $K_a$ , é expressa como o negativo do logaritmo,  $pK_a$ :

$$pK_a = -\log K_a$$

Isso é análogo a expressar a concentração do íon hidrônio como pH:

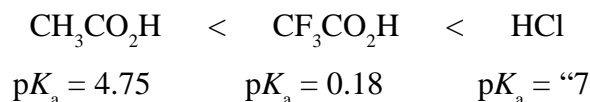
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Para o ácido acético o  $pK_a$  é 4,75:

$$pK_a = -\log (1.76 \times 10^{-5}) = -(-4.75) = 4.75$$

Observe que existe uma relação inversa entre a magnitude do  $pK_a$  e a força do ácido. Quanto maior o valor de  $pK_a$ , mais fraco é o ácido.

Por exemplo, o ácido acético com um  $pK_a = 4,75$  é um ácido mais fraco do que o ácido trifluoroacético com um  $pK_a = 0$  ( $K_a = 1$ ). O ácido clorídrico com um  $pK_a = -7$  ( $K_a = 10^7$ ) é um ácido muito mais forte do que o ácido trifluoroacético.







A Tabela 6 relaciona os valores de  $pK_a$  para uma seleção de ácidos em relação à água como uma base. Os valores na faixa média de  $pK_a$  da tabela são os mais precisos porque eles podem ser medidos em solução aquosa.

**Tabela 6:** Força relativa de alguns ácidos comuns suas bases conjugadas.

|                  | Ácido   | $pK_a$ Aproximado | Base Conjugada   |                 |
|------------------|---|-------------------|--|-----------------|
| Ácido mais forte | HSbF <sub>6</sub>                                   | < - 12            | SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>                              | Base mais fraca |
|                  | HI  | - 10              | I <sup>-</sup>   |                 |
|                  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                      | - 9               | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                              |                 |
|                  | HBr   | - 9               | Br <sup>-</sup>  |                 |
|                  | HCl   | - 7               | Cl <sup>-</sup>  |                 |
|                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H     | - 6.5             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |                 |
|                  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sup>+</sup> H    | - 3.8             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O                          |                 |
|                  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O <sup>+</sup> H  | - 2.9             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O                        |                 |
|                  | CH <sub>3</sub> O <sup>+</sup> H <sub>2</sub>       | - 2.5             | CH <sub>3</sub> OH   |                 |
|                  | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>                       | - 1.74            | H <sub>3</sub> O   |                 |
|                  | HNO <sub>3</sub>                                    | - 1.4             | HNO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                              |                 |
|                  | CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H                   | 0.18              | CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>               |                 |
|                  | HF  | 3.2               | F <sup>-</sup>   |                 |
|                  | H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                      | 3.7               | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                              |                 |
|                  | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H                   | 4.75              | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>               |                 |
|                  | CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> | 9.0               | CH <sub>3</sub> COCH <sup>-</sup> COCH <sub>3</sub>        |                 |
|                  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                        | 9.2               | NH <sub>4</sub>  |                 |
|                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH                    | 9.9               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>               |                 |
|                  | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                       | 10.2              | HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                             |                 |
|                  | CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>        | 10.6              | CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>                            |                 |
|                  | H <sub>2</sub> O                                    | 15.74             | HO <sup>-</sup>  |                 |
|                  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH                  | 16                | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>             |                 |
|                  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH                 | 18                | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO <sup>-</sup>            |                 |
|                  | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>                   | 19.2              | <sup>-</sup> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>             |                 |
|                  | HC=CH   | 25                | HC=C <sup>-</sup>  |                 |
|                  | H <sub>2</sub>                                      | 35                | H <sup>-</sup>   |                 |
|                  | NH <sub>3</sub>                                     | 38                | NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>                               |                 |
|                  | CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>                    | 44                | CH <sub>2</sub> =CH <sup>-</sup>                           |                 |
| Ácido mais fraco | CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>                     | 50                | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>               | Base mais forte |

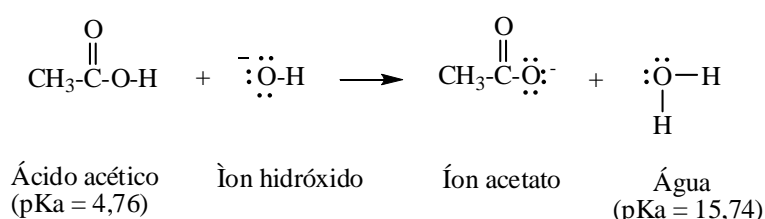
(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

## PREVENDO REAÇÕES ÁCIDO-BASE A PARTIR DE VALORES DE $pK_a$

Listas de valores de  $pK_a$  como são muito úteis na previsão da ocorrência ou não de uma reação ácido-base. Isso porque o íon H<sup>+</sup> sempre se deslocará do ácido mais forte para a base mais forte. Isto é, um ácido doará um próton para uma base conjugada de qualquer ácido que tenha um valor alto de  $pK_a$ , e a base conjugada de um ácido removerá um próton de qualquer ácido que tenha um valor baixo de  $pK_a$ . O princípio geral para aplicar isso é: As reações ácido-base sempre favorecem a formação

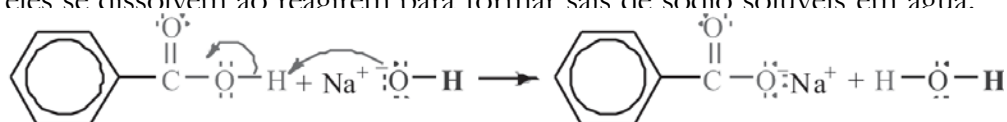
do ácido mais fraco e da base mais fraca. A razão para isso é que o resultado de uma reação ácido-base é determinado pela posição de equilíbrio. Diz-se, conseqüentemente, que as reações ácido-base estão sob o controle do equilíbrio, e as reações sob o controle do equilíbrio sempre favorecem a formação das espécies mais estáveis (menor energia potencial). O ácido mais fraco e a base mais fraca são mais estáveis (menor energia potencial) do que o ácido mais forte e a base mais forte.

Por exemplo, os dados da Tabela 6 indicam que o  $\text{OH}^-$  reagirá com o ácido acético,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , para formar o íon acetato,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , e  $\text{H}_2\text{O}$ . Uma vez que a água ( $\text{p}K_a = 15,74$ ) é um ácido mais fraco que o ácido acético ( $\text{p}K_a = 4,76$ ), o íon hidróxido segura o próton mais fortemente que o íon acetato.



## SOLUBILIDADE EM ÁGUA - FORMAÇÃO DE SAL

Apesar de o ácido acético e de outros ácidos carboxílicos contendo menos do que cinco átomos de carbono serem solúveis em água, muitos outros ácidos carboxílicos de massa molecular mais alta não são apreciavelmente solúveis em água. Entretanto, por causa de sua acidez, os ácidos carboxílicos insolúveis em água dissolvem-se em hidróxido de sódio aquoso; eles se dissolvem ao reagirem para formar sais de sódio solúveis em água:

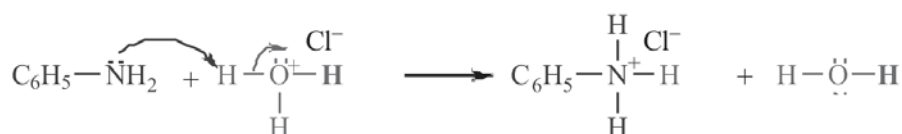


**Insolúvel em água**

**Solúvel em água**

(devido a sua polaridade como um sal)

Enquanto a metilamina e muitas aminas de baixa massa molecular são muito solúveis em água, as aminas com massas moleculares mais altas, como a anilina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), têm solubilidade limitada em água. Entretanto, essas *aminas insolúveis em água dissolvem-se rapidamente em ácido clorídrico* porque as reações ácido-base convertem-nas em sais solúveis:




**Insolúvel em água**

**Sal solúvel em água**

## PREVENDO A FORÇA DAS BASES

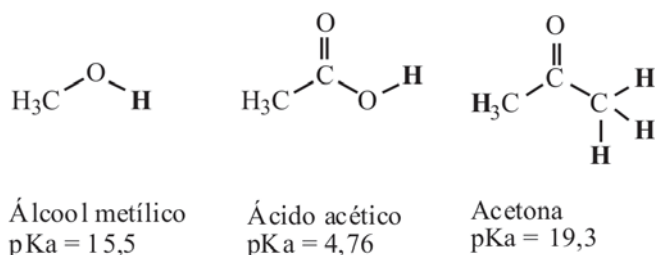
Até aqui vimos apenas a força dos ácidos e como consequência disso, há um princípio que nos permite estimar as forças das bases. O princípio é: Quanto mais forte o ácido, mais fraca será a sua base conjugada. Podemos, conseqüentemente, relacionar a força de uma base com o  $pK_a$  do seu ácido conjugado. Quanto maior o  $pK_a$  do ácido conjugado, mais forte é a base. Considere as seguintes espécies como exemplos:

|                           |  |                          |                     |
|---------------------------|--|--------------------------|---------------------|
|                           |  |                          |                     |
|                           | $Cl^-$   | $CH_3CO_2^-$             | $HO^-$              |
|                           | Base muito fraca   | Base fraca               | Base forte          |
| $pK_a$ do ácido conjugado | (HCl) = - 7  | ( $CH_3CO_2H$ ) = - 4,75 | ( $H_2O$ ) = - 15,7 |

## ÁCIDOS E BASES ORGÂNICAS

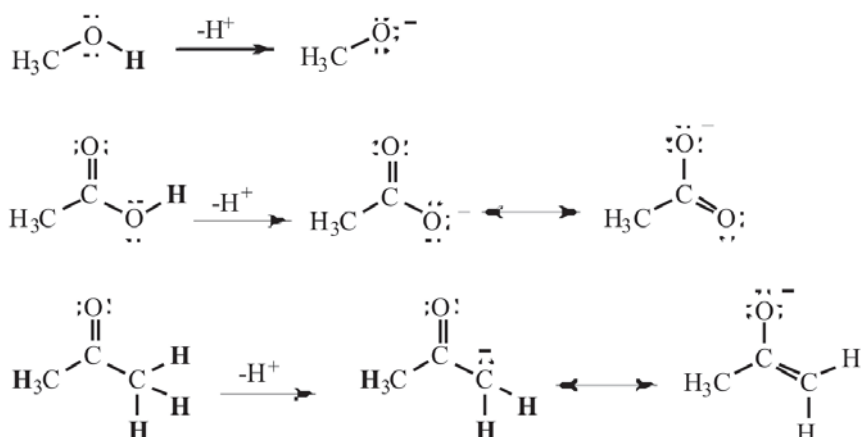
Muitas reações que serão vistas daqui em diante envolvem ácidos e bases orgânicas.

Os ácidos orgânicos são caracterizados pela presença do átomo de hidrogênio polarizado positivamente. Os ácidos orgânicos são de dois tipos: aqueles ácidos como o álcool metílico e o ácido acético, que contem o átomo de hidrogênio ligado a um átomo de oxigênio, e aqueles como a acetona que contem um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono próximo a uma dupla ligação  $C=O$  ( $O=C-C-H$ ).



O álcool metílico contém uma ligação O-H e é um ácido fraco; o ácido acético também contém uma ligação O-H e é um ácido um pouco mais forte. Em ambos os casos, a acidez é decorrente do fato de a base conjugada resultante da perda de um íon  $H^+$  ser estabilizada por ter a carga negativa no átomo de oxigênio altamente eletronegativo. Além do mais, a base conjugada do ácido acético é estabilizada por ressonância. A acidez da acetona é devido

ao fato de a base conjugada resultante após a perda do H<sup>+</sup> ser estabilizadas por ressonância. Além do mais, uma das formas de ressonância estabiliza a carga negativa colocando-a no átomo de oxigênio eletronegativo.



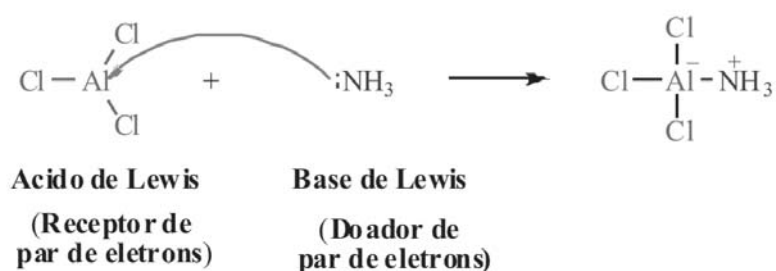
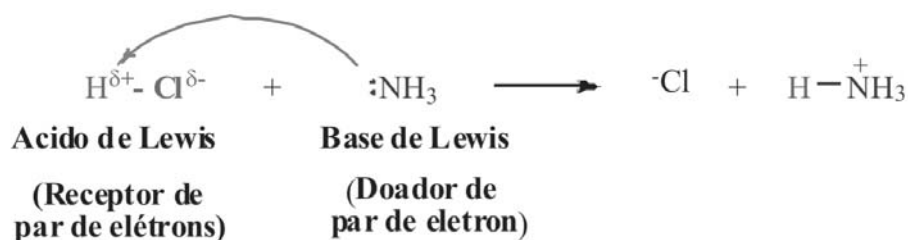
## A DEFINIÇÃO DE ÁCIDOS E BASES DE LEWIS

A definição de Lewis de ácidos e bases é muito mais geral e mais abrangente que a definição de Bronsted-Lowry, pois não se limita apenas a substâncias que doam ou aceitam prótons. A teoria ácido-base foi ampliada em 1923 por G. N. Lewis que propôs que:

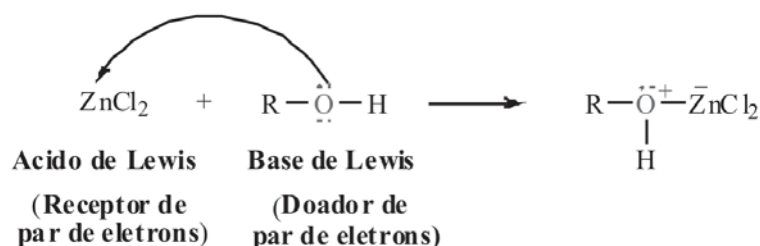
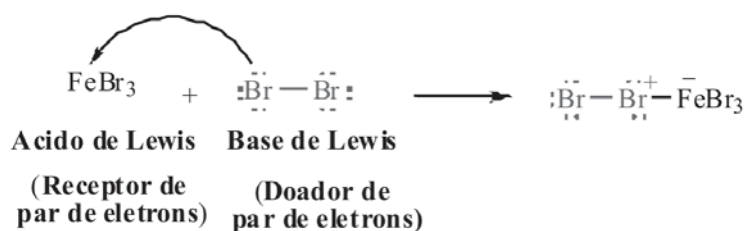
ácido de Lewis é uma substância que aceita um par de elétrons e uma base de Lewis é uma substâncias que doa um para de elétrons.

Um O par de elétrons doando é então compartilhado entre o ácido e a base em uma ligação covalente.

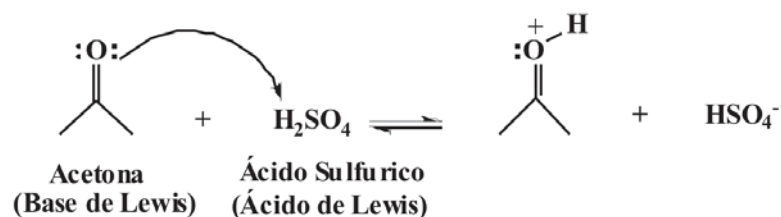
Na teoria de ácido-base de Lewis, os doadores de prótons não são os únicos ácidos; muitas outras espécies também são ácidos. O cloreto de alumínio, por exemplo, reage com a amônia da mesma maneira que um doador de próton reage. Usando setas curvas para mostrar a doação do par de elétrons da amônia (a de Lewis), temos os seguintes exemplos:



Uma vez que o nível de valência do átomo de alumínio no cloreto de alumínio não estava cheio no início (ele tinha apenas seis elétrons de valência), ele pode receber um par de elétrons do nitrogênio sem quebrar qualquer ligação. O átomo de alumínio na realidade atinge octeto ao receber o par de elétrons do nitrogênio, mesmo que ele ganhe uma carga formal negativa. Quando ele recebe o par de elétrons, o cloreto de alumínio está, na definição de Lewis, *agindo* como um ácido. Um *átomo deficiente em elétrons* pode agir como um ácido de Lewis. Muitos compostos contendo elementos do Grupo 3A tais como o boro e o alumínio são ácidos de Lewis porque os átomos do Grupo 3A têm apenas seis elétrons no seu nível mais externo. Muitos outros compostos que têm átomos com orbitais vazios também agem como ácidos de Lewis. Os haletos de zinco e ferro (III) (haletos férricos) são freqüentemente usados como ácidos de Lewis em reações orgânicas.



As bases são mais parecidas nas teorias de Lewis e Brønsted-Lowry, porque na teoria de Brønsted-Lowry uma base deve doar um par de elétrons para receber um próton. Normalmente os compostos orgânicos que contem oxigênio e nitrogênio são, em sua maioria, bases de Lewis porque esses átomos possuem pares de elétrons isolados.



A teoria de Lewis, em virtude da sua definição mais ampla de ácidos, permite que a teoria ácido-base inclua todas as reações de Brønsted-Lowry.

### CONCLUSÃO

Nesta unidade foram apresentados os principais grupos funcionais que caracterizam as moléculas orgânicas e também a melhor maneira de representá-las através de fórmulas condensadas, de traços e linha de ligação. Você viu também que a polaridade de uma ligação covalente polar (presentes na maioria dos grupos funcionais) pode ser quantificada em termos de uma grandeza chamada momento dipolar  $\mu$ , que esta grandeza pode ser representada vetorialmente. Além disso, você pode perceber que a compreensão da polaridade, bem como da acidez e basicidade, é importante no estudo das reações dos compostos orgânicos.



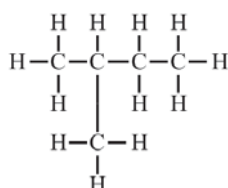
### RESUMO

Você aprendeu então que um grupo funcional é o conjunto de átomos que fazem parte de uma molécula e que apresentam uma reatividade química característica. Uma vez que os grupos funcionais comportam-se da mesma forma em todas as moléculas em que eles ocorrem, as reações químicas de uma molécula orgânica são profundamente determinadas pelos seus grupos funcionais. As moléculas orgânicas em sua maioria apresentam ligações covalentes polares como resultado do compartilhamento assimétrico de elétrons causado pela diferença de eletronegatividade dos átomos. A ligação C-Cl, por exemplo, é polar porque o cloro atrai os elétrons compartilhados mais fortemente que o átomo de carbono. As ligações C-H são relativamente apolares. Muitas moléculas como um todo também são polares devido a soma vetorial das ligações polares individuais e da presença de elétrons isolados. A polaridade de uma molécula é medida por seu momento de dipolo  $\mu$ . Moléculas orgânicas são geralmente representadas utilizando estruturas condensadas ou estruturas de linha de ligação. Nas estruturas condensadas, as ligações C-C e C-H não são representadas. Nas estruturas de linha de ligação somente as ligações são representadas. Admite-se que os átomos de carbono estão presentes nas extremidades e nas junções das linhas (ligações) e o número correto de átomos de hidrogênio é implícito. Você aprendeu ainda que a acidez e basicidade estão intimamente relacionadas a polaridade e eletronegatividade. Um ácido de Bronsted-Lowry é um composto que pode doar um próton (íon hidrogênio) e uma base de Bronsted-Lowry é um composto que pode aceitar um próton. A força de um ácido ou base é expressa por sua constante de acidez,  $K_a$ , ou o logaritmo decimal negativo dessa constante,  $pK_a$ . Quanto maior o valor de  $pK_a$  mais fraco é o ácido. A definição de Lewis sobre ácidos e bases é mais abrangente. Um ácido de Lewis é um composto que possui um orbital vazio de menor energia que pode

aceitar um par de elétrons;  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{H}^+$  são exemplos. Uma base de Lewis é um composto que pode doar um par de elétrons não compartilhado;  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$  são exemplos. Em sua maioria, as moléculas orgânicas que contêm oxigênio e nitrogênio são bases de Lewis.

### ATIVIDADES

1. Represente para o composto a seguir:

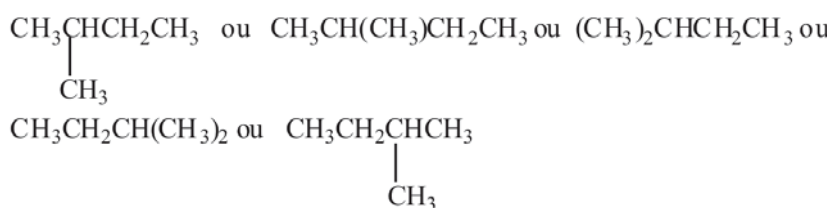


a) A fórmula estrutural condensada.

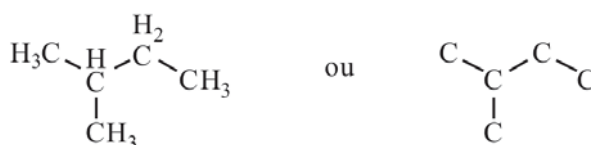
b) A fórmula em linhas de ligação

Resposta:

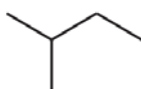
a)



b) Em primeiro lugar deve-se esboçar o esqueleto de carbono:

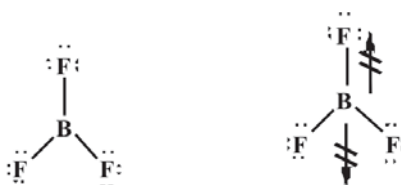


A fórmula de linhas de ligação é:



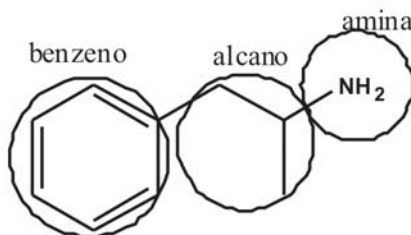
2. O trifluoreto de boro ( $\text{BF}_3$ ) não tem momento de dipolo ( $m=0$ ). Explique como essa observação confirma a geometria do  $\text{BF}_3$  prevista pela teoria RPENV.

O  $\text{BF}_3$  tem uma estrutura trigonal plana com ângulos de  $120^\circ$ , conforme visto na aula anterior. Assim, a soma vetorial de duas ligações C-F leva a uma força igual, porém em sentido oposto ao dipolo da terceira ligação C-F, anulando assim o momento de dipolo da molécula.





3. Identifique os principais grupos funcionais no composto abaixo:

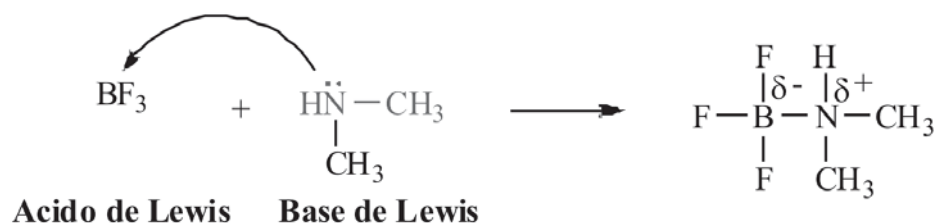


**Anfetamina**

4. Use a notação de seta curva para escrever a reação que ocorreria entre a dimetilamina e o trifluoreto de boro. Identifique o ácido de Lewis e a base de Lewis e atribua cargas formais apropriadas.

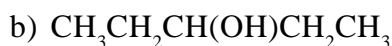
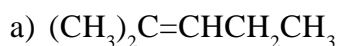
O  $\text{BF}_3$  apresenta carga positiva centrada no átomo de boro e a carga negativa nos átomos de flúor. Quando a reação esperada ocorre entre eles, o par de elétrons não-ligante da amônia atrai o átomo de boro do trifluoreto de boro, preenchendo o nível de valência do boro numa reação ácido base de Lewis.

Você também pode explicar a obtenção dos produtos da reação entre eles utilizando os conceitos da hibridização de orbitais, os modelos de RPENV, a consideração de cargas formais e eletronegatividade.



## AUTO-AVALIAÇÃO

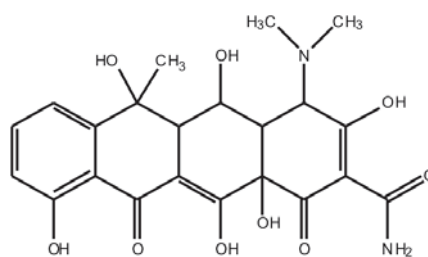
1. Faça um esboço do esqueleto de carbono das seguintes fórmulas estruturais condensadas e então escreva cada uma delas como uma fórmula de linhas de ligação.



2. O tetracloetano ( $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ ) não tem momento de dipolo. Explique esse fato com base na geometria da molécula.

3. Identifique todos os grupos funcionais do seguinte composto:

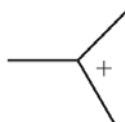




Terramicina

4) Identifique nas estruturas abaixo quais são espécies ácidos de Lewis e quais são bases de Lewis.

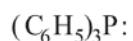
a)



b)



c)



d)



## PRÓXIMA AULA

Você irá aprender sobre a química da família dos alcanos e cicloalcanos e a conformação das moléculas saturadas.



## REFERÊNCIAS

SOLOMONS, T. W. G. e Fryhle, C. B. **Química Orgânica 1**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MC MURRY, John. **Química Orgânica**. V. 1. 8 ed. São Paulo: Thompson, 2005.

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**. V. 1. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.