

# Compostos Orgânicos

Gabriel Braun



<b>4A.1 As ligações do carbono</b>	<b>1</b>
4A.1a Os orbitais atômicos.....	1
4A.1b As ligações iônicas.....	2
4A.1c As ligações covalentes.....	2
4A.1d A hibridação de orbitais.....	3
4A.1e A ressonância.....	4
<b>4A.2 Os compostos orgânicos</b>	<b>5</b>
4A.2a As fórmulas estruturais.....	5
4A.2b Os hidrocarbonetos alifáticos.....	5
4A.2c Os hidrocarbonetos aromáticos.....	6
4A.2d Os isômeros constitucionais.....	6
<b>4A.3 Os grupos funcionais comuns</b>	<b>7</b>
4A.3a Os haloalcanos.....	7
4A.3b Os álcoois, os éteres e os fenóis.....	7
4A.3c Os aldeídos e as cetonas.....	7
4A.3d Os ácidos carboxílicos e os ésteres.....	7
4A.3e As aminas, amidas e nitrilas.....	7

## 4A.1 As ligações do carbono

O estudo dos compostos orgânicos exige entender como os elétrons se comportam nos átomos e como as ligações entre eles formam essas moléculas.

### 4A.1a Os orbitais atômicos

Orbital atômico define a região espacial com maior probabilidade de encontrar um elétron. Ele indica a distância mais provável do elétron ao núcleo, além de sua forma e orientação no espaço. Para caracterizar um orbital, três números quânticos são essenciais:

- O **número quântico principal**,  $n$ , está associado ao *tamanho* e à energia do orbital.
- O **número quântico angular**,  $l$ , está associado à *forma* do orbital.
- O **número quântico magnético**,  $m_l$ , está associado com a *orientação* do orbital no espaço.

Quando  $n$  aumenta, a região de máxima probabilidade de encontrar o elétron tem raio progressivamente maior, a distância média entre um elétron e o núcleo aumenta com o valor de  $n$  (Fig. 4A.1).

O número quântico  $l$  pode ter os valores:  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ . Existem  $n$  valores diferentes de  $l$  para cada valor de  $n$ . Os orbitais de uma camada com número quântico principal  $n$ , portanto, são classificados em  $n$  subcamadas, grupos de orbitais que têm o mesmo valor de  $l$ . Existe somente uma subcamada no nível  $n = 1$  ( $l = 0$ ), duas no nível  $n = 2$  ( $l = 0$  e  $l = 1$ ), três no nível  $n = 3$ , e assim por diante.

- Os orbitais com  $l = 0$  são chamados de orbitais  $s$ , os de  $l = 1$  são chamados de orbitais  $p$ , os de  $l = 2$  são chamados de orbitais  $d$  e os de  $l = 3$  são chamados de orbitais  $f$ .

Em vez de desenhar o orbital  $s$  como uma nuvem, os químicos em geral desenharam sua **superfície-limite**, isto é, a superfície que inclui as regiões mais densas da nuvem. Entretanto, embora a superfície-limite seja mais facilmente desenhada, ela não é a melhor representação do átomo, porque ele tem limites difusos e não é tão localizado como a superfície-limite sugere. Apesar dessa limitação, a superfície-limite é útil porque é nela que o elétron tem probabilidade máxima de ser encontrado.

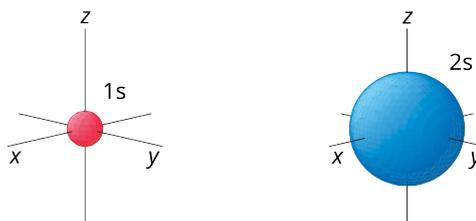


FIG. 4A.1 Superfícies-limite dos orbitais  $1s$  e  $2s$ . Os elétrons em um orbital  $2s$  estão, em média, mais distantes do núcleo.

O número quântico magnético especifica a orientação do movimento orbital do elétron, distinguindo os orbitais de uma subcamada. Este número quântico pode assumir os valores  $m_l = -l + 1, -l, \dots, l - 1, l$ . Existem  $2l + 1$  valores diferentes de  $m_l$  para um dado valor de  $l$ , portanto,  $2l + 1$  orbitais em uma subcamada de número quântico  $l$ . Por exemplo, para um orbital  $p$ ,  $l = 1$  e  $m_l = -1, 0, +1$ ; logo, existem três orbitais  $p$  em uma camada (Fig. 4A.2).

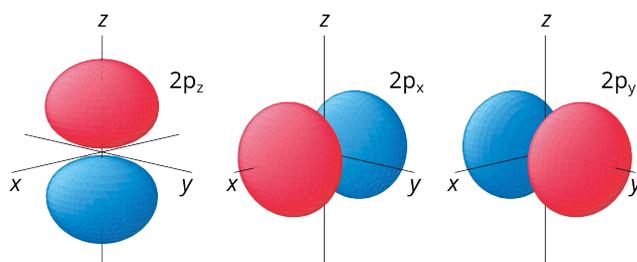


FIG. 4A.2 Superfícies-limite dos orbitais  $2s$ . Existem três orbitais  $2s$  de mesma energia que ficam ao longo de três eixos perpendiculares.

De acordo com a mecânica quântica, um elétron tem dois estados de *spin*, representados pelas setas  $\uparrow$  (para cima) e  $\downarrow$  (para baixo). Os dois estados de *spin* são distinguidos por um quarto número quântico, o **número quântico magnético de spin**,  $m_s$ . Este número quântico só pode assumir dois valores:  $-1/2$  indica um elétron  $\uparrow$  e  $+1/2$  indica um elétron  $\downarrow$ .

### O princípio de construção

A estrutura eletrônica de um átomo determina suas propriedades químicas e, por isso, é preciso ser capaz de descrever essa estrutura. Para isso, você escreve a **configuração eletrônica** do átomo — uma lista de todos os orbitais ocupados, com o número de elétrons que cada um contém. No estado fundamental de um átomo com muitos elétrons, os elétrons ocupam os orbitais atômicos disponíveis, de modo a tornar a energia total do átomo a menor

possível. Para prever a configuração do estado fundamental de um elemento com o número atômico  $Z$  e seus  $Z$  elétrons:

1. Adicione  $Z$  elétrons, um após o outro, aos orbitais, na ordem da Fig. 4A.3, porém, não coloque mais de dois elétrons em um mesmo orbital (dois elétrons em um mesmo orbital devem possuir diferentes números quânticos de *spin*).
2. Se mais de um orbital em uma subcamada estiver disponível, adicione elétrons com *spins* paralelos aos diferentes orbitais daquela subcamada até completá-la, antes de emparelhar dois elétrons em um dos orbitais.

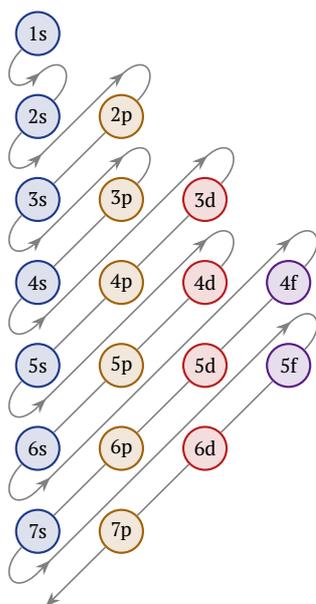
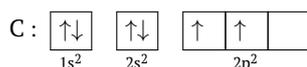


FIG. 4A.3 Ordem de preenchimento dos orbitais.

Este procedimento é chamado de princípio de construção. O carbono, por exemplo, possui seis elétrons tendo configuração eletrônica:



*O estado de um elétron em um átomo de hidrogênio é definido pelos quatro números quânticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  e  $m_s$ . A configuração eletrônica do estado fundamental de um átomo é predita usando o princípio da construção.*

#### 4A.1b As ligações iônicas

O modelo nuclear do átomo explica facilmente a existência de íons. Quando um elétron é removido de um átomo neutro, a carga dos elétrons remanescentes não cancela mais a carga positiva do núcleo. Como um elétron tem uma unidade de carga negativa, cada elétron removido de um átomo neutro deixa um cátion com uma unidade a mais de carga positiva. Assim, um cátion sódio,  $\text{Na}^+$ , é um átomo de sódio que perdeu um elétron. Quando um átomo de cálcio perde dois elétrons, torna-se o íon cálcio, com duas cargas positivas,  $\text{Ca}^{2+}$ .

Cada elétron ganho por um átomo aumenta a carga negativa em uma unidade. Por isso, quando um átomo de flúor ganha um elétron, torna-se o íon fluoreto, com uma carga negativa,  $\text{F}^-$ . Quando um átomo de oxigênio ganha dois elétrons, torna-se o íon óxido, com duas cargas,  $\text{O}^{2-}$ .

O padrão de formação de íons pelos elementos do grupo principal pode ser resumido em uma regra simples:

- Os elementos dos Grupos 1, 2 e 3, metálicos, perdem elétrons até atingirem o mesmo número de elétrons do gás nobre no final do período anterior.
- Os elementos dos Grupos 14-17, não metálicos, ganham elétrons até atingirem o mesmo número de elétrons do gás nobre no final do seu período.

Um **sólido iônico** é um arranjo de cátions e ânions empilhados em uma estrutura regular, unidos por **ligações iônicas**. Essas ligações se formam da atração eletrostática entre cátions e ânions. No cloreto de sódio, por exemplo, os íons  $\text{Na}^+$  se alternam com os íons  $\text{Cl}^-$  nas três dimensões, formando um retículo cristalino estável.

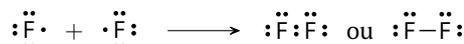
*Os elementos metálicos normalmente formam cátions, os elementos não metálicos normalmente formam ânions.*

#### 4A.1c As ligações covalentes

Uma ligação covalente é o resultado do compartilhamento de pares de elétrons. Os átomos compartilham elétrons até atingirem a configuração de um gás nobre. Esse princípio é chamado de **regra do octeto**:

- Na formação de uma ligação covalente, os átomos tendem a completar seus octetos pelo compartilhamento de pares de elétrons.

Por exemplo, um átomo de flúor tem sete elétrons de valência e pode atingir um octeto aceitando um elétron fornecido por outro átomo, neste caso, de flúor:



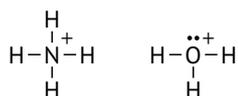
Além do par de elétrons compartilhados, a molécula de flúor possui três **pares isolados** de elétrons no mesmo átomo: um par isolado é um par de elétrons de valência que não participa diretamente das ligações. Os pares isolados de cada átomo de F repelem os pares isolados do outro átomo de F. Essa repulsão é uma das razões da alta reatividade do gás flúor: a ligação entre os átomos das moléculas de  $\text{F}_2$  é muito fraca.

#### A carga formal

Uma medida da distribuição de elétrons é a **carga formal** de um átomo em uma dada estrutura de Lewis, isto é, a carga que ele teria se as ligações fossem perfeitamente covalentes e o átomo tivesse exatamente a metade dos elétrons compartilhados das ligações. Em outras palavras, a carga formal leva em consideração o número de elétrons que um átomo *possui* na molécula. Ele *possui* todos os seus pares de elétrons isolados e a metade de cada par compartilhado. A diferença entre esse número e o número de elétrons de valência do átomo livre é a carga formal:

$$\text{Carga formal} = V - \left( L + \frac{1}{2}B \right)$$

em que  $V$  é o número de elétrons de valência do átomo livre,  $L$  é o número de elétrons presentes nos pares isolados e  $B$  é o número de elétrons compartilhados. Se o átomo tem mais elétrons na molécula do que quando é um átomo neutro e livre, então o átomo tem carga formal negativa, como um ânion monoatômico. Se a atribuição de elétrons deixa o átomo com menos elétrons do que quando ele está livre, então o átomo tem carga formal positiva, como se fosse um cátion monoatômico. Por exemplo:

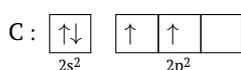


Deve ficar claro que a carga formal não representa exatamente o valor da carga sobre o átomo. No  $\text{NH}_4^+$ , por exemplo, a carga positiva, embora representada sobre o átomo de nitrogênio, é na realidade dispersa em parte sobre os átomos de hidrogênio.

*Na estrutura de Lewis de espécies poliatômicas, todos os elétrons de valência são usados para completar os octetos dos átomos presentes.*

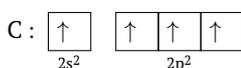
#### 4A.1d A hibridação de orbitais

Algumas dificuldades são observadas quando a teoria da ligação de valência é aplicada ao metano. O átomo de carbono tem a configuração  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$  com quatro elétrons de valência:



No entanto, dois elétrons já estão emparelhados e somente os dois orbitais 2p incompletos do átomo de carbono estão disponíveis para a ligação. A impressão que se tem é de que o carbono deveria ter valência 2 e formar somente duas ligações perpendiculares. Porém, sabemos que o carbono quase sempre tem valência 4 (normalmente é *tetravalente*) e no  $\text{CH}_4$  o arranjo de ligações é tetraédrico.

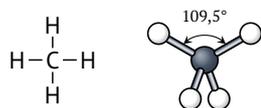
Um átomo de carbono tem quatro elétrons desemparelhados disponíveis para a ligação quando um elétron é promovido, isto é, realocado em um orbital de energia mais alta. Quando um elétron 2s é promovido a um orbital 2p vazio:



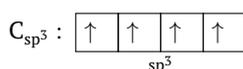
o átomo de carbono adquire a configuração  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  e pode formar quatro ligações.

#### Os orbitais híbridos $sp^3$

Neste ponto, parece que a promoção de um elétron leva a dois tipos de ligação no metano,  $\text{CH}_4$ : uma resultante da superposição de um orbital 1s do hidrogênio com um orbital 2s do carbono e três ligações resultantes da superposição de um orbital 1s de cada hidrogênio com cada um dos três orbitais 2p do carbono. A superposição com os orbitais 2p deveria levar a três ligações  $\sigma$  a  $90^\circ$  entre si. Este modelo, todavia, não corresponde à estrutura tetraédrica conhecida do metano com quatro ligações equivalentes:



O modelo é melhorado considerando que os orbitais s e p se combinam para formar quatro novos orbitais. Esses orbitais são chamados de **híbridos  $sp^3$**  porque são formados a partir de um orbital s e três orbitais p. Eles diferem na orientação, cada um apontando para o vértice de um tetraedro. Em todos os outros aspectos eles são idênticos. Em um diagrama de energia de orbitais, a hibridação é representada como a formação de quatro orbitais de mesma energia. Esta energia é intermediária entre as energias dos orbitais s e p com os quais eles são formados:



O ângulo entre os orbitais híbridos  $sp^3$  é de  $109,5^\circ$ ; dessa forma, a distância entre eles é maximizada, minimizando a repulsão entre os elétrons (Fig. 4A.4).

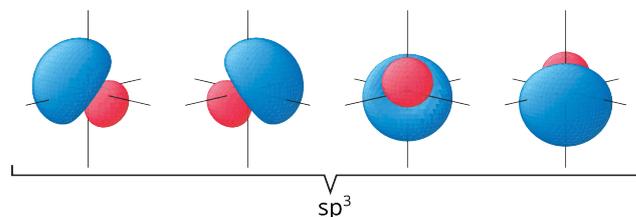


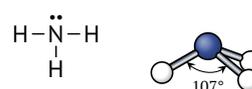
FIG. 4A.4 Superfícies-limite dos orbitais de valência de um carbono  $sp^3$ .

O átomo de carbono com hibridação  $sp^3$  ocupa o centro de um tetraedro, e os átomos ligantes ocupam seus vértices. Como na molécula de metano, todo átomo de carbono que se encontrar ligado a quatro outros átomos ou grupos de átomos terá hibridação  $sp^3$  e, portanto, terá **geometria tetraédrica**.

Além do carbono, outros elementos como o oxigênio e o nitrogênio também podem ter hibridação  $sp^3$ . Como o oxigênio contém dois elétrons desemparelhados, ele poderá fazer duas ligações. O ângulo observado entre as ligações H—O—H é de  $104,5^\circ$ , ou seja, inferior ao ângulo tetraédrico de  $109,5^\circ$ . A redução de ligação pode ser explicada em razão da maior repulsão entre os elétrons não ligantes quando comparada à repulsão entre os elétrons que participam das ligações O—H. Levando-se em conta apenas os átomos de hidrogênio e oxigênio, a molécula de água possui **geometria angular**.

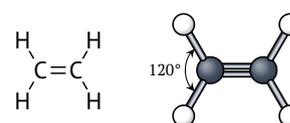


No caso da molécula de amônia,  $\text{NH}_3$ , os ângulos entre as ligações H—N—H observados são de  $107^\circ$ , ou seja, também menores que  $109,5^\circ$ . Esse desvio também pode ser explicado considerando a maior repulsão entre o par de elétrons não ligantes e os pares de elétrons das ligações N—H, quando comparada às interações dos elétrons ligantes entre si. A molécula da amônia possui **geometria piramidal**.

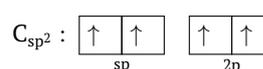


#### Os orbitais híbridos $sp^2$

O hidrocarboneto mais simples representativo de moléculas que apresentam átomos de carbono com hibridação  $sp^2$  é o eteno,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ :



Neste caso, os átomos de carbono formam uma **ligação dupla**: uma ligação do tipo  $\sigma$  (sigma) e uma ligação do tipo  $\pi$  (pi). O ângulo entre uma ligação e outra é de aproximadamente  $120^\circ$ . Para explicar a geometria dessa molécula e a existência de uma ligação dupla entre os átomos de carbono, outro tipo de hibridação deve ser considerado. Nesse caso, o orbital 2s e dois orbitais 2p de carbono são combinados para formar três orbitais híbridos  $sp^2$ :



Esses orbitais são direcionados para os vértices de um triângulo equilátero e, conseqüentemente a repulsão entre os elétrons que os ocuparem será a mínima possível. Evidentemente, o ângulo de ligação entre esses orbitais é de  $120^\circ$ , e o orbital  $2p$  que não participou da hibridação permanece perpendicular ao plano ocupado pelos orbitais híbridos (Fig. 4A.5).

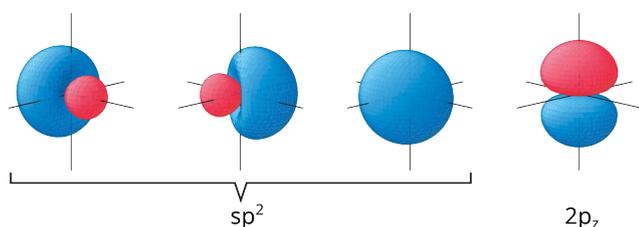


FIG. 4A.5 Superfícies-limite dos orbitais de valência de um carbono  $sp^2$ .

A aproximação entre dois átomos de carbono hibridizados  $sp^2$  leva à formação da ligação  $\sigma$  por meio da superposição frontal entre um orbital  $sp^2$  de cada átomo, enquanto a interpenetração lateral entre os orbitais  $2p$  resulta na formação da ligação  $\pi$ . Uma característica fundamental da ligação  $\pi$  reside na sua capacidade de impedir a rotação livre ao redor do eixo da ligação. Essa rigidez se deve à sobreposição lateral dos orbitais atômicos envolvidos: a rotação da ligação leva ao desalinhamento dos orbitais e acarreta na quebra da ligação (Fig. 4A.6).

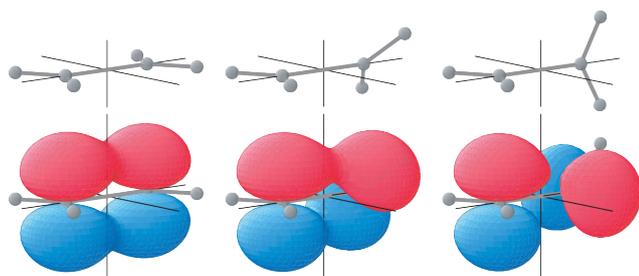
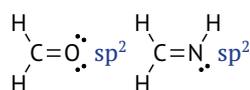


FIG. 4A.6 A rotação da ligação C—C no eteno leva à quebra da ligação  $\pi$ .

Todo átomo de carbono que formar uma ligação dupla apresentará hibridação  $sp^2$ , e, portanto, terá **geometria trigonal planar** com ângulo de ligação de aproximadamente  $120^\circ$ . O oxigênio e o nitrogênio, que também participam de uma ligação dupla, apresentam hibridação  $sp^2$ :

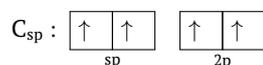


### Os orbitais híbridos $sp$

O átomo de carbono que se liga a outros átomos por meio de duas ligações  $\sigma$  e duas  $\pi$  apresenta hibridação  $sp$ . O hidrocarboneto mais simples em que o carbono apresenta hibridação  $sp$  é o acetileno,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , em que os átomos de carbono formam uma **ligação tripla**:



Nesse caso, um orbital  $2s$  combina-se com um orbital  $2p$  para formar dois orbitais híbridos  $sp$ :



O ângulo entre os orbitais  $sp$  é de  $180^\circ$ . Os outros dois orbitais  $2p$  que não participam da hibridação encontram-se perpendiculares ao plano dos orbitais  $sp$  (Fig. 4A.7).

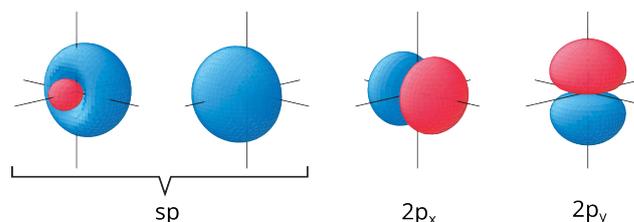
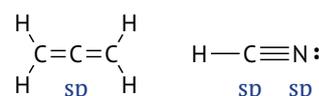


FIG. 4A.7 Superfícies-limite dos orbitais de valência de um carbono  $sp$ .

A hibridação  $sp$  para os átomos de carbono não se restringe à formação da ligação  $\text{C}\equiv\text{C}$ . O átomo central do aleno,  $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$ , e os átomos de carbono e nitrogênio na molécula do  $\text{HCN}$ , por exemplo, também apresentam hibridação  $sp$ .

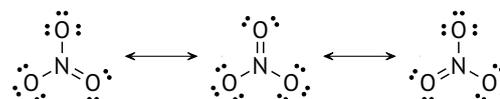


Analogamente aos casos de hibridação do tipo  $sp^3$  e  $sp^2$  observados nos átomos de oxigênio e nitrogênio, também é possível encontrar compostos cujos átomos de nitrogênio apresentem hibridação do tipo  $sp$ . Isso ocorre em moléculas em que o átomo de nitrogênio participa de uma ligação tripla.

A hibridação permite a formação de novas ligações. Os orbitais híbridos são formados em um átomo para reproduzir o arranjo dos elétrons que é característico da forma experimental determinada para a molécula. Nas ligações múltiplas, um átomo forma uma ligação  $\sigma$ , usando um orbital híbrido  $sp$  ou  $sp^2$ , e uma ou mais ligações  $\pi$ , usando orbitais  $p$  não hibridizados. A superposição lateral que produz uma ligação  $\pi$  restringe a rotação das moléculas, resulta em ligações mais fracas do que as ligações  $\sigma$ .

### 4A.1e A ressonância

Algumas moléculas não são representadas adequadamente por uma única estrutura de Lewis. Vejamos, por exemplo, o íon nitrato,  $\text{NO}_3^-$ . Na forma de nitrato de potássio, o íon é usado como fonte de oxigênio em fogos de artifício e de nitrogênio em fertilizantes. As três estruturas de Lewis diferem somente na posição da ligação dupla.



Elas são igualmente válidas e têm exatamente a mesma energia. Se uma delas fosse correta e as outras não, você perceberia duas ligações simples, mais longas, e uma ligação dupla, mais curta, porque uma ligação dupla entre dois átomos é mais curta do que uma ligação simples entre os mesmos tipos de átomos. Entretanto, a evidência experimental é que as ligações do íon nitrato são todas iguais. A distância é  $124 \text{ pm}$ , o que as torna mais longas do que uma ligação dupla  $\text{N}=\text{O}$  típica ( $120 \text{ pm}$ ), porém mais curtas do que uma ligação simples  $\text{N}-\text{O}$  típica ( $140 \text{ pm}$ ). A ordem de ligação no íon nitrato está entre 1 (uma ligação simples) e 2 (uma ligação dupla).

Como as três ligações são idênticas, um modelo melhor para o íon nitrato é uma combinação das três estruturas de Lewis, com cada ligação tendo propriedades intermediárias entre uma simples e uma dupla. Essa fusão de estruturas é chamada de **ressonância** e é indicada por setas de duas pontas. A estrutura resultante dessa combinação é um **híbrido de ressonância** das estruturas de Lewis que contribuem para (ou participam da) sua formação.

**ATENÇÃO**

A molécula não oscila entre as três estruturas de Lewis diferentes: um híbrido de ressonância é uma fusão de estruturas.

Os elétrons que podem ocupar posições diferentes nas estruturas de ressonância são chamados de elétrons **deslocalizados**. A deslocalização significa que o par de elétrons compartilhado distribui-se por diversos pares de átomos e não pode ser relacionado a apenas um par de átomos. As três estruturas de ressonância do  $\text{NO}_3^-$  não existem como moléculas de fato. Elas são apenas uma maneira de mostrar que os elétrons estão espalhados em toda a molécula. Além de deslocalizar os elétrons pelos átomos, a ressonância também abaixa a energia do híbrido, tornando-o mais estável do que qualquer estrutura participante, e ajuda a estabilizar a molécula.

- Em cada estrutura de ressonância, os núcleos permanecem nas mesmas posições: só as posições dos pares de elétrons isolados e ligados mudam.
- Estruturas de mesma energia (chamadas de *estruturas equivalentes*) contribuem igualmente para a ressonância.
- Estruturas de energias mais baixas contribuem mais para a ressonância do que as estruturas de energia mais alta.

*A ressonância é uma fusão de estruturas que têm o mesmo arranjo de átomos e arranjos diferentes de elétrons. Ela distribui o caráter de ligação múltipla sobre uma molécula e diminui sua energia.*

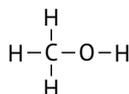
## 4A.2 Os compostos orgânicos

Os compostos podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos. Os **compostos orgânicos** contêm o elemento carbono e, normalmente, também o hidrogênio. Existem milhões de compostos orgânicos, inclusive combustíveis, como o metano ou o propano, açúcares, como a glicose e a sacarose, e a maior parte dos medicamentos. Esses compostos são denominados orgânicos porque se acreditava, incorretamente, que só poderiam ser sintetizados pelos organismos vivos. Os **compostos inorgânicos** são todos os demais compostos. Eles incluem água, sulfato de cálcio, amônia, sílica, ácido clorídrico e muitos outros. Além disso, compostos muito simples de carbono, particularmente o dióxido de carbono e os carbonatos, que incluem o giz (carbonato de cálcio), são tratados como compostos inorgânicos.

A riqueza da química orgânica vem, em parte, do fato de que, embora quase sempre o carbono forme quatro ligações, ele pode formar cadeias e anéis muito variados. Outra explicação para essa riqueza é que os átomos podem juntar-se a partir de ligações simples, indicadas por uma linha simples, C—C; ligações duplas, representadas por uma linha dupla, C=C; e ligações triplas, representadas por uma linha tripla, C≡C. Um átomo de carbono pode formar quatro ligações simples, duas ligações duplas ou qualquer combinação que resulte em quatro ligações, como uma ligação simples e uma tripla.

### 4A.2a As fórmulas estruturais

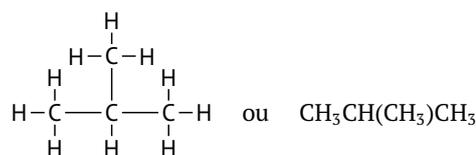
A **fórmula estrutural** indica como os átomos estão ligados, mas não mostra seu arranjo no espaço tridimensional. Por exemplo, a fórmula molecular do metanol é  $\text{CH}_4\text{O}$ , e sua fórmula estrutural é:



Cada linha representa uma ligação química (a ligação entre dois átomos) e cada símbolo, um átomo. As fórmulas estruturais são muito claras e oferecem mais informações do que as fórmulas químicas, mas são incômodas. Por isso, os químicos as condensam e escrevem, por exemplo,  $\text{CH}_3\text{OH}$  para representar o metanol.

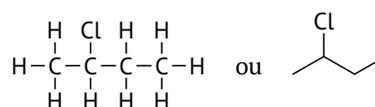
### As fórmulas estruturais condensadas

A **fórmula estrutural condensada** indica os agrupamentos de átomos e resume a fórmula estrutural completa. Na maior parte dos casos, os símbolos e subscritos representam átomos ligados ao elemento precedente na fórmula. Um grupo de átomos unidos a outro átomo da molécula é colocado entre parênteses. Por exemplo, o metil-propano tem um grupo metila,  $-\text{CH}_3$ , unido ao átomo de carbono central de uma cadeia de três carbonos e sua fórmula estrutural condensada é escrita como  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$  ou  $\text{HC}(\text{CH}_3)_3$ :



### As fórmulas de linhas

Os químicos orgânicos encontraram um modo de representar estruturas moleculares muito complexas de maneira simplificada, sem mostrar os átomos de C e H. Uma **fórmula de linhas** representa uma cadeia de átomos de carbono por uma linha em ziguezague, na qual cada linha curta indica uma ligação, e o fim de cada linha, um átomo de carbono. Os átomos diferentes de C e H são explicitados. Como o átomo de carbono forma sempre quatro ligações nos compostos orgânicos, não há necessidade de mostrar as ligações C—H. Basta completar mentalmente a fórmula com o número correto de átomos de hidrogênio: compare a estrutura de linhas do 2-clorobutano,  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ , com sua fórmula estrutural:

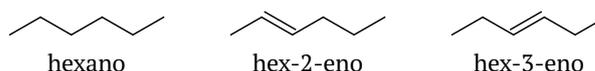


As estruturas de linhas são particularmente úteis no caso de moléculas complexas, como a testosterona:

### 4A.2b Os hidrocarbonetos alifáticos

Um hidrocarboneto é um composto de carbono e hidrogênio. Existem dois tipos principais de hidrocarbonetos: os alifáticos e os aromáticos. Os **hidrocarbonetos alifáticos** não têm anéis aromáticos como o benzeno. Os **hidrocarbonetos aromáticos** têm pelo menos um.

Os hidrocarbonetos alifáticos são divididos em duas classes amplas, segundo o tipo de ligação entre seus átomos de carbono. Um **hidrocarboneto saturado** é um hidrocarboneto alifático sem ligações múltiplas carbono-carbono. Um hidrocarboneto insaturado tem uma ou mais ligações carbono-carbono duplas ou triplas. É possível adicionar outros hidrogênios aos compostos que têm ligações múltiplas, porém os compostos que só têm ligações simples são considerados como saturados com hidrogênios. O hexano é saturado, O hex-2-eno e o hex-3-eno são insaturados:



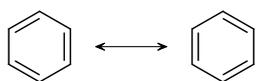
Os hidrocarbonetos saturados são chamados de **alcanos**. Cada átomo de carbono em um alcano tem quatro ligações simples em um arranjo tetraédrico, com hibridação  $sp^3$ . O alcano mais simples é o metano,  $CH_4$ . Os alcanos possuem estruturas tridimensionais com as ligações em arranjos tetraédricos em cada átomo de carbono. Além disso, como as ligações são ligações simples, as diferentes partes de uma molécula de alcano podem girar umas em relação às outras.

O hidrocarboneto insaturado mais simples com uma ligação dupla é o eteno,  $CH_2=CH_2$ , comumente chamado de etileno. O eteno é o **alqueno** mais simples. O próximo membro da família é o propeno,  $CH_3CH=CH_2$ . Os **alquinos** são hidrocarbonetos que têm pelo menos uma ligação tripla. O mais simples deles é o etino,  $HC\equiv CH$ , que é comumente chamado de acetileno.

*Os hidrocarbonetos saturados só têm ligações simples. Os hidrocarbonetos insaturados têm pelo menos uma ligação múltipla. Os alcanos são hidrocarbonetos saturados. Os alquenos e alquinos são hidrocarbonetos insaturados: os primeiros têm ligações duplas carbono-carbono e os últimos têm ligações triplas.*

#### 4A.2c Os hidrocarbonetos aromáticos

Os compostos aromáticos são formalmente chamados de **arenos**. O composto principal é o benzeno,  $C_6H_6$ , uma substância cuja molécula é melhor descrita por um híbrido de ressonância. Ela é um anel hexagonal de seis átomos de carbono, com um átomo de hidrogênio ligado a cada um. Uma das estruturas de Lewis que contribui para o híbrido de ressonância é conhecida como **estrutura de Kekulé**:



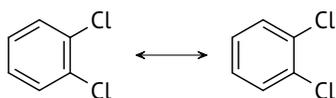
Todas as evidências experimentais que diferem o benzeno dos alquenos podem ser explicadas pela sua ressonância.

#### As ligações do benzeno

Todas as ligações carbono-carbono no benzeno têm o mesmo comprimento. Uma estrutura sem ressonância sugere que o benzeno deveria ter dois comprimentos de ligação diferentes: três ligações simples mais longas e três ligações duplas mais curtas. Na verdade, as ligações têm, experimentalmente, o mesmo comprimento.

Se não houvesse ressonância, deveriam existir dois diclorobenzenos distintos com os átomos de cloro ligados a carbonos adjacentes: um com os átomos de carbono unidos por uma ligação simples e o outro com os átomos de carbono unidos por uma ligação dupla. Porém, só se conhece um dicloro-benzeno.

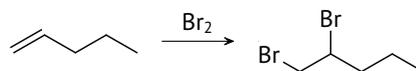
O conceito de ressonância explica essas características da molécula do benzeno. Existem duas estruturas de Kekulé, exatamente com a mesma energia, que só diferem na posição das ligações duplas. Como resultado da ressonância entre as duas estruturas:



Os elétrons partilhados nas ligações duplas  $C=C$  estão deslocados por toda a molécula, dando a cada ligação um comprimento intermediário entre o de uma ligação simples e o de uma ligação dupla. A ressonância torna idênticas as seis ligações  $C-C$ . Essa equivalência está implícita na representação das ligações duplas no híbrido de ressonância com um círculo. Podemos ver em por que existe somente um 1,2-dicloro-benzeno.

#### A reatividade do benzeno

O benzeno não sofre as reações típicas de compostos com ligações duplas. Por exemplo, quando uma solução de bromo, marrom-avermelhada, é misturada com um alqueno como o pent-1-eno, a cor do bromo desaparece porque as moléculas de  $Br_2$  atacam as ligações duplas:

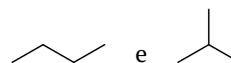


O benzeno, entretanto, não decora o bromo. Uma consequência importante da ressonância é que ela estabiliza a molécula pelo abaixamento da energia total. Essa estabilização torna o benzeno menos reativo do que o esperado para uma molécula com três ligações  $C=C$ .

*Os hidrocarbonetos aromáticos possuem pelo menos um anel aromático como o benzeno.*

#### 4A.2d Os isômeros constitucionais

A fórmula molecular de um composto representa apenas os tipos e a quantidade de átomos que entram em sua constituição. Já a fórmula estrutural mostra, além disso, o arranjo dos átomos e a sequência de ligações entre eles. Considere o composto de fórmula molecular  $C_4H_{10}$ ,

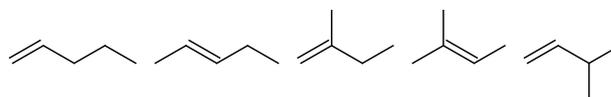


Esses compostos têm a mesma fórmula molecular, mas, por suas fórmulas estruturais, fica evidente que a sequência em que os átomos estão ligados entre si são diferentes. Eles são, portanto, denominados **isômeros constitucionais**.

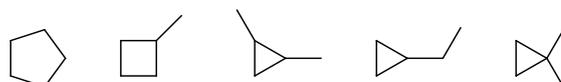
#### EX. 4A.1 Determinação dos isômeros constitucionais

**Apresente** a fórmula estrutural dos isômeros constitucionais com fórmula molecular  $C_5H_{10}$ .

**Etapa 1.** Escreva as fórmulas estruturais dos isômeros acíclicos insaturados.



**Etapa 2.** Escreva as fórmulas estruturais dos isômeros cíclicos saturados.



*Os isômeros constitucionais têm a mesma fórmula molecular, mas seus átomos estão ligados a vizinhos diferentes.*

TAB. 4A.1 Grupos funcionais comuns

Grupo	Classe de compostos	Grupo	Classe de compostos
R-X	haletos		ácido carboxílico
R-OH	álcool, fenol		éster
	éster		amina
	aldeído		amida
	cetona	R-C≡N	nitrila

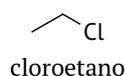
### 4A.3 Os grupos funcionais comuns

A imensa variedade de compostos orgânicos pode assustar à primeira vista. Felizmente, os compostos orgânicos podem ser entendidos em termos de um número relativamente pequeno de grupos funcionais, que são grupos de átomos com propriedades características. Enquanto os hidrocarbonetos são formados por carbono e hidrogênio, os grupos funcionais podem incluir átomos de outros elementos.

Os grupos funcionais ligam-se à cadeia de carbonos de uma molécula ou participam dela. Alguns exemplos são o átomo de cloro no cloro-etano,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ , e o grupo  $-\text{OH}$  no etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Ligações múltiplas carbono-carbono, como a ligação dupla no but-2-eno,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ , são frequentemente consideradas como grupos funcionais. A Tab. 4A.1 lista alguns dos grupos funcionais mais comuns.

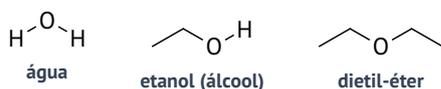
#### 4A.3a Os haloalcanos

Os **haloalcanos** (também chamados de haletos de alquila) são derivados de alcanos em que pelo menos um átomo de hidrogênio foi substituído por um átomo de halogênio:

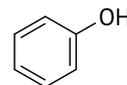


#### 4A.3b Os álcoois, os éteres e os fenóis

O **grupo hidroxila** é um grupo  $-\text{OH}$  que se liga por covalência a um átomo de carbono. Um **álcool** é um composto orgânico que contém um grupo hidroxila que não está diretamente ligado a um anel de benzeno ou a um grupo  $-(\text{C}=\text{O})-$ . Um dos compostos orgânicos mais conhecidos é o etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , também chamado de álcool etílico. Um **éter** é um composto orgânico de fórmula ROR, em que R é um grupo alquila (os dois grupos R não precisam ser iguais). Você pode pensar em um éter como uma molécula HOH em que ambos os átomos de H foram substituídos por grupos alquila:



Em um **fenol**, o grupo hidroxila liga-se diretamente a um anel aromático. O composto principal da série, fenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , é um sólido molecular branco e cristalino:



#### 4A.3c Os aldeídos e as cetonas

O **grupo carbonila**,  $-(\text{C}=\text{O})-$ , ocorre em duas famílias de compostos intimamente relacionadas:

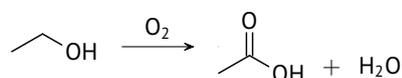
- Os **aldeídos** são compostos de fórmula RCOH.
- As **cetonas** são compostos de fórmula RCOR.

Em um aldeído, o grupo carbonila está sempre na extremidade da cadeia de carbonos, mas nas cetonas está em qualquer outra posição. Os grupos R podem ser alifáticos ou aromáticos, e os dois grupos R de uma cetona não precisam ser iguais.

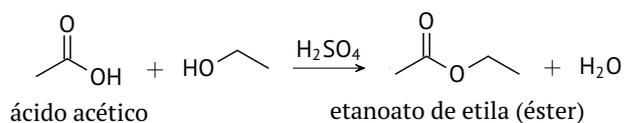


#### 4A.3d Os ácidos carboxílicos e os ésteres

O **grupo carboxila**,  $-\text{COOH}$ , é o grupo funcional dos ácidos carboxílicos, que são ácidos fracos de fórmula RCOOH. O ácido carboxílico mais simples é o ácido fórmico,  $\text{HCOOH}$ , o ácido venenoso das formigas. Outro ácido carboxílico comum é o ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , o ácido do vinagre. Ele se forma quando o etanol do vinho é oxidado pelo ar:

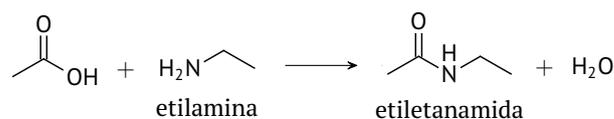


O produto da reação entre um ácido carboxílico e um álcool é chamado de éster. O ácido acético e o etanol, por exemplo, reagem quando aquecidos em cerca de  $100^\circ\text{C}$  na presença de um ácido forte. Os produtos dessa esterificação são acetato de etila e água:

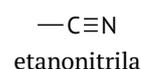


#### 4A.3e As aminas, amidas e nitrilas

Uma **amina** é um composto cuja fórmula deriva formalmente de  $\text{NH}_3$  pela substituição de átomos de H por grupos orgânicos, que podem ser alifáticos ou aromáticos. Como os álcoois, as aminas condensam com ácidos carboxílicos:



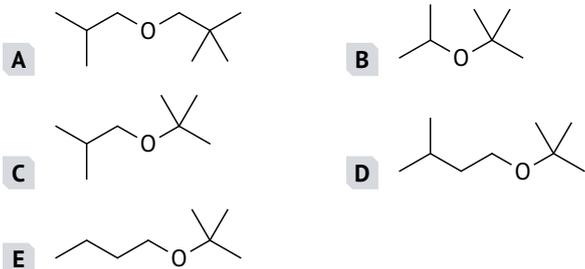
O produto é uma **amida**. Quando o reagente é uma amina primária,  $\text{RNH}_2$ , o produto é uma molécula de fórmula  $\text{R}(\text{CO})\text{NHR}$ . As **nitrilas** são compostos com o grupo  $-\text{CN}$ ,



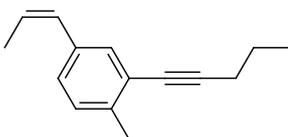
## Problemas

**4A.01** Considere o composto  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ .

**Assinale** a alternativa que apresenta a fórmula estrutural desse composto.



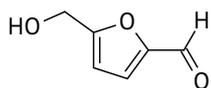
**4A.02** Considere o composto:



**Assinale** a alternativa com o número de átomos de hidrogênio em cada molécula desse composto.

- A** 16   **B** 18   **C** 20   **D** 22   **E** 24

**4A.03** Os sabores ricos e variados de pão torrado, café torrado e carne selada são resultado de um processo conhecido como reação de Maillard. Essa reação cria centenas de novos compostos saborosos, incluindo o hidroximetilfurfural (HMF). Ao medir os níveis de HMF em alimentos como cereais matinais, os processos de produção podem ser avaliados.

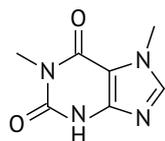


hidroximetilfurfural

**Assinale** a alternativa com o número de pares eletrônicos isolados nesse composto.

- A** 0   **B** 2   **C** 4   **D** 6   **E** 8

**4A.04** A cafeína é um alcaloide natural presente em diversas plantas, como café, chá, guaraná e cacau.

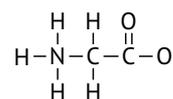


cafeína

**Assinale** a alternativa com o número de pares eletrônicos isolados nesse composto.

- A** 6   **B** 8   **C** 10   **D** 12   **E** 14

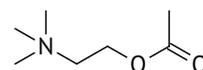
**4A.05** Considere a estrutura:



**Assinale** a alternativa *correta*.

- A** A molécula possui uma carga formal positiva, apenas.  
**B** A molécula possui uma carga formal negativa, apenas.  
**C** A molécula possui duas cargas formais positivas.  
**D** A molécula possui duas cargas formais negativas.  
**E** A molécula possui uma carga formal positiva e uma carga formal negativa.

**4A.06** A acetilcolina, um neurotransmissor essencial para o sistema nervoso central e periférico, atua na comunicação interneuronal através da ligação aos receptores colinérgicos, nicotínicos e muscarínicos, modulando funções como contração muscular, memória, aprendizagem e atenção.



acetilcolina

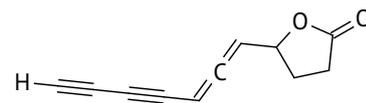
Considere as proposições:

1. A acetilcolina é um exemplo de um cátion orgânico.
2. O átomo de nitrogênio na molécula de acetilcolina possui carga formal positiva.
3. A molécula de acetilcolina possui 15 átomos de hidrogênio.
4. A molécula de acetilcolina possui cinco pares eletrônicos isolados.

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1   **B** 2   **C** 1 e 2  
**D** 1, 2 e 3   **E** 1, 2 e 4

**4A.07** A neprilisina, uma peptidase metalodependente, degrada peptídeos bioativos regulando a pressão arterial, volume plasmático e função renal, e está implicada em doenças neurodegenerativas e cardiovasculares.

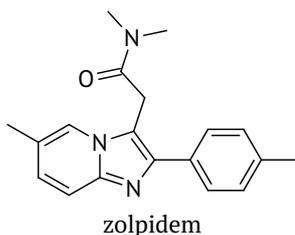


neprilisina

**Assinale** a alternativa com o número de átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  nessa molécula, respectivamente.

- A** 3; 3; 5   **B** 3; 4; 4   **C** 4; 2; 5  
**D** 4; 3; 4   **E** 4; 4; 3

**4A.08** O zolpidem, um agonista do receptor de benzodiazepínico, promove o sono através da modulação do GABA, sendo utilizado para o tratamento de insônia a curto prazo.



Considere as proposições:

1. A molécula possui 5 átomos de carbono tetraédricos.
2. A molécula possui 14 átomos de carbono trigonais.
3. A molécula possui 4 átomos de carbono lineares.
4. A molécula possui 5 pares eletrônicos isolados.

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1 e 2      **B** 1 e 4      **C** 2 e 4  
**D** 1, 2 e 4      **E** 1, 2, 3 e 4

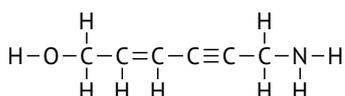
**4A.09** **Assinale** a alternativa com a comparação de ângulo de ligação correta.

- A**  $\text{HCN} < \text{CH}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{OH}$       **B**  $\text{HCN} < \text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_2\text{O}$   
**C**  $\text{CH}_3\text{OH} < \text{HCN} < \text{CH}_2\text{O}$       **D**  $\text{CH}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{OH} < \text{HCN}$   
**E**  $\text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_2\text{O} < \text{HCN}$

**4A.10** **Assinale** a alternativa com a comparação de ângulo de ligação correta.

- A**  $\text{CH}_4 < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3$       **B**  $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{CH}_4$   
**C**  $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{CH}_4$       **D**  $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O}$   
**E**  $\text{NH}_3 < \text{CH}_4 < \text{H}_2\text{O}$

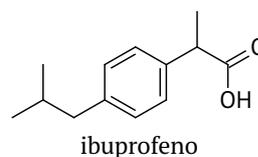
**4A.11** Considere a estrutura:



**Assinale** a alternativa que apresenta o número de ligações nesse composto, respectivamente.

- A** 12  $\sigma$  e 2  $\pi$       **B** 12  $\sigma$  e 3  $\pi$       **C** 14  $\sigma$  e 3  $\pi$   
**D** 16  $\sigma$  e 2  $\pi$       **E** 16  $\sigma$  e 3  $\pi$

**4A.12** O ibuprofeno, um anti-inflamatório não esteroidal (AINE), atua inibindo a ciclooxigenase (COX), reduzindo a dor e a inflamação.



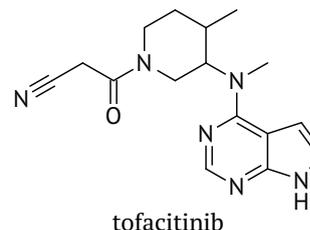
Considere as proposições:

1. A fórmula molecular do ibuprofeno é  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ .
2. A molécula do ibuprofeno possui 6 átomos de carbono  $\text{sp}^3$ .
3. A molécula do ibuprofeno possui 4 ligações  $\pi$ .
4. A molécula do ibuprofeno possui 33 ligações  $\sigma$ .

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1, 2 e 3      **B** 1, 2 e 4      **C** 1, 3 e 4  
**D** 2, 3 e 4      **E** 1, 2, 3 e 4

**4A.13** O tofacitinib, um inibidor oral da JAK, modula a resposta inflamatória em doenças autoimunes como artrite reumatoide, artrite psoriásica e colite ulcerativa.



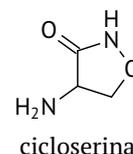
Considere as proposições:

1. A fórmula molecular do tofacitinib é  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}$ .
2. A molécula do tofacitinib possui 36 ligações  $\sigma$ .
3. A molécula do tofacitinib possui um átomo de carbono  $\text{sp}$ .
4. A molécula do tofacitinib possui 8 pares eletrônicos isolados.

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1 e 3      **B** 1 e 4      **C** 3 e 4  
**D** 1, 3 e 4      **E** 1, 2, 3 e 4

**4A.14** A cicloserina, um antibiótico e inibidor da D-alanina-serina transaminase, é utilizado no tratamento de infecções por micobactérias, como a tuberculose.



Considere as proposições:

1. A fórmula molecular do cicloserina é  $C_3H_3N_2O_2$ .
2. A molécula do cicloserina possui 13 ligações  $\sigma$ .
3. A molécula do cicloserina possui apenas um átomo  $sp^2$ .
4. A molécula do cicloserina possui 8 pares eletrônicos isolados.

**Assinale** a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1    **B** 2    **C** 1 e 2    **D** 2 e 3    **E** 2 e 4

**4A.15** A estrutura do ciclobutano é apresentada a seguir:



Considere as estruturas:



**Assinale** a alternativa que relaciona os isômeros constitucionais do ciclobutano.

- A** 1    **B** 2    **C** 1 e 2    **D** 2 e 3    **E** 2 e 4

**4A.16** **Apresente** a estrutura dos isômeros constitucionais com as fórmulas moleculares:

- a.  $C_3H_7Cl$     b.  $C_4H_{10}$     c.  $C_5H_{12}$     d.  $C_4H_{10}O$     e.  $C_3H_6Cl_2$

**4A.17** **Apresente** a estrutura dos isômeros constitucionais com as fórmulas moleculares:

- a.  $C_2Cl_3F_3$     b.  $C_2H_5Cl$     c.  $C_2H_4Cl_2$     d.  $C_2H_3Cl_3$     e.  $C_6H_{14}$

**4A.18** **Apresente** a estrutura dos isômeros constitucionais com as fórmulas moleculares:

- a.  $C_2H_6O$     b.  $C_2H_6O_2$     c.  $C_2H_4Br_2$     d.  $C_3H_9N$     e.  $C_4H_{11}N$

## Respostas aos problemas

- 4A.01 **C**    4A.02 **B**    4A.03 **D**    4A.04 **B**    4A.05 **E**    4A.06 **C**  
 4A.07 **A**    4A.08 **D**    4A.09 **E**    4A.10 **B**    4A.11 **E**    4A.12 **D**  
 4A.13 **D**    4A.14 **B**    4A.15 **B**

**4A.16** Existem 2 isômeros.  
 Existem 2 isômeros.  
 Existem 3 isômeros.  
 Existem 7 isômeros.  
 Existem 4 isômeros.

**4A.17** Existem 2 isômeros.  
 Existem 1 isômeros.  
 Existem 2 isômeros.  
 Existem 2 isômeros.  
 Existem 5 isômeros.

**4A.18** Existem 2 isômeros.  
 Existem 5 isômeros.  
 Existem 2 isômeros.  
 Existem 4 isômeros.  
 Existem 8 isômeros.