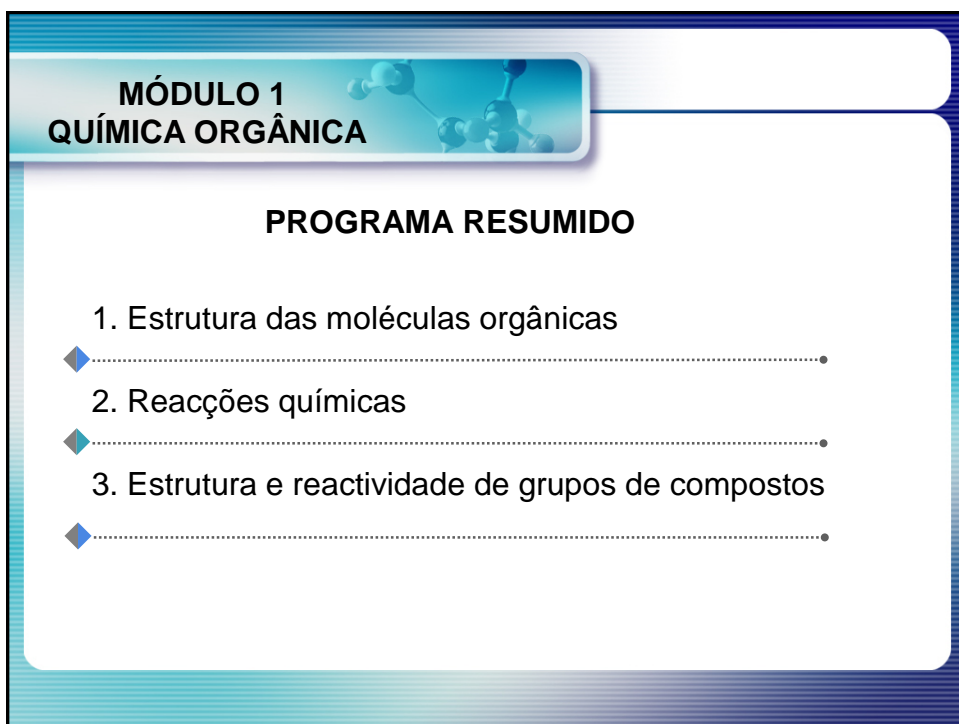




**MÓDULO I
QUÍMICA ORGÂNICA**

Professora Rita Fragoso
2014/2015



**MÓDULO 1
QUÍMICA ORGÂNICA**

PROGRAMA RESUMIDO

1. Estrutura das moléculas orgânicas
2. Reacções químicas
3. Estrutura e reactividade de grupos de compostos

O que é a Química Orgânica?

O que estuda?

A química dos compostos que têm carbono na sua constituição

Porquê o seu estudo?

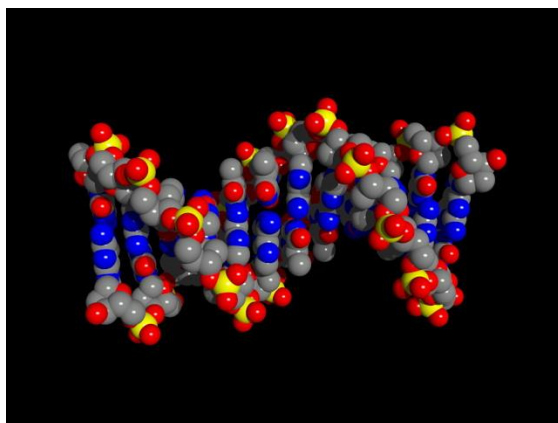
Os compostos orgânicos existem em grande número, são a base da vida (DNA, proteínas, enzimas, etc.) e têm enorme importância a nível tecnológico (plásticos, pesticidas, medicamentos, etc.)

O que é a Química Orgânica?

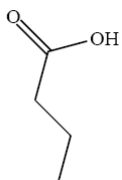
- Vários produtos essenciais para a vida são orgânicos, por isso existem tantos diferentes compostos.
- Além do ar que respiramos (O_2) e da água que constitui 80% do nosso corpo, há um átomo que é fundamental: o **Carbono**.
- E é dos compostos desse elemento que a química orgânica vai tratar.

O que é a Química Orgânica

DNA

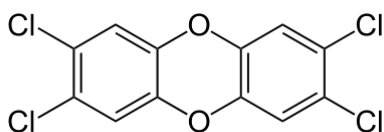
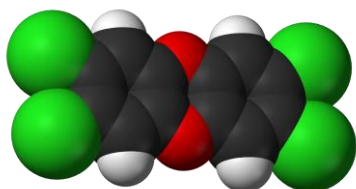


O que é a Química Orgânica

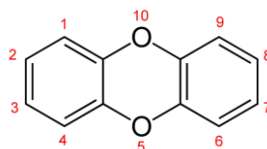


Ácido butírico
(responsável pelo "cheiro a chulé")

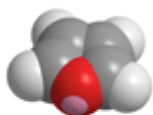
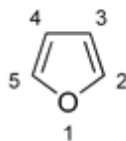
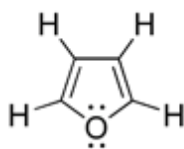
O que é a Química Orgânica



2,3,7,8 –Tetraclorodibenzo -*p*-**dioxina**

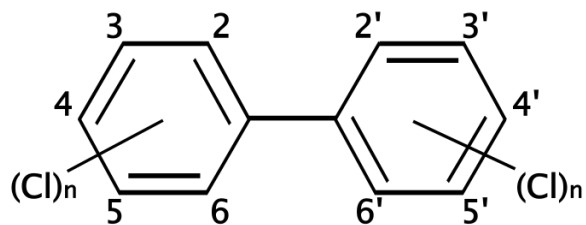


O que é a Química Orgânica



Furano

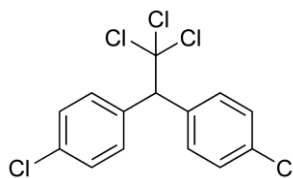
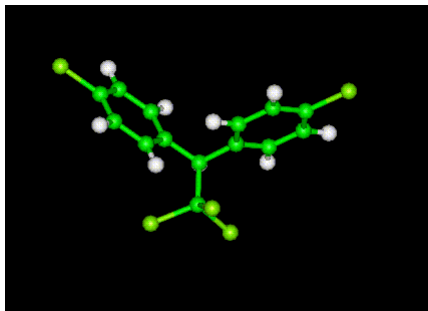
O que é a Química Orgânica



PCB'S – Polychlorinated Biphenyls

O que é a Química Orgânica

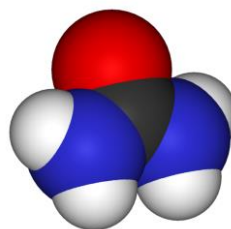
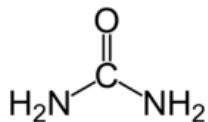
INSECTICIDAS



DDT – Dicloro-Difenil-Tricloroetano

O que é a Química Orgânica

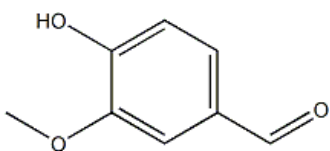
FERTILIZANTE



Ureia
(Carbamida)

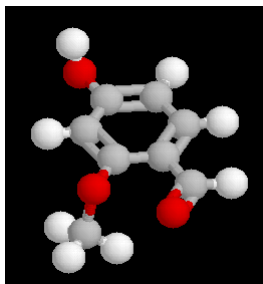
O que é a Química Orgânica

ALDEÍDO



Vanilina
(4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído)

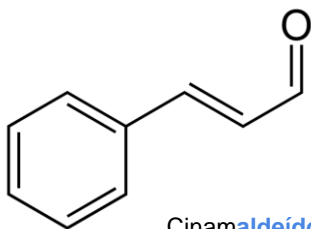
Aroma a baunilha



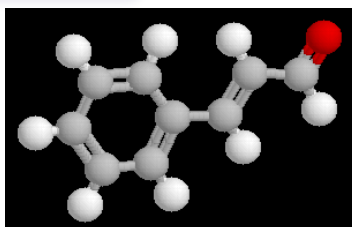
Vagens de Baunilha

O que é a Química Orgânica

ALDEÍDO



Cinamaldeído
(3-Fenil-2-propenal)

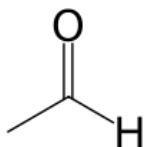


Aroma a canela

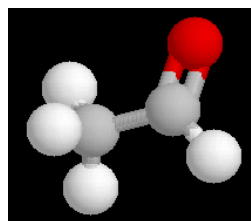
Paus de canela

O que é a Química Orgânica

ALDEÍDO



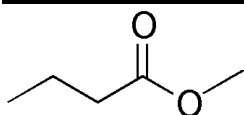
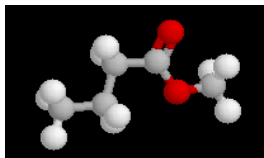
Acetaldeído
(Etanal)



Aroma a maçã verde

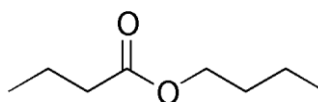
O que é a Química Orgânica

ÉSTERES



Butanoato de metilo

Aroma a maçã

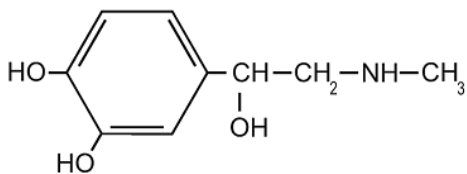
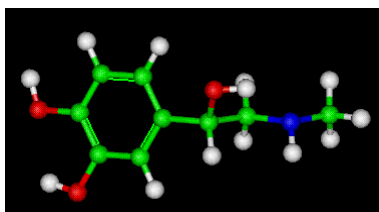


Butanoato de butilo

Aroma a ananás

O que é a Química Orgânica

AMINA PRIMÁRIA



Adrenalina

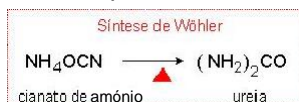
4-(1-hidroxi-2-(metilamino)etil)benzeno-1,2-diol

Hormona que causa o aumento da pressão arterial e do batimento cardíaco

O que é a Química Orgânica



- Em 1784 Lavoisier demonstrou que os compostos orgânicos são constituídos principalmente por C, H e O
- 1780's os cientistas distinguem entre compostos orgânicos e inorgânicos.
 - Orgânicos – os que são obtidos a partir de seres vivos
 - Inorgânicos – os que se obtêm de fontes não vivas
- Mas entre 1828 e 1850 compostos orgânicos são sintetizados a partir de fontes claramente inorgânicas.
 - Ex. síntese da ureia a partir de cianato de amónio



E o que pensamos hoje?

- Hoje sabe-se que não há razão para separar os compostos ditos inorgânicos dos orgânicos.

Como se estuda?

Examinando a estrutura das moléculas e sua implicação na reactividade



- Mesmos princípios fundamentais.
- Há contudo diferenças



Estrutura das moléculas orgânicas

☐ Ligações

Iónica
Transferência de electrões de um átomo para outro, originando **iões**

Covalente
Partilha de pares de electrões (*dupletos*) entre os átomos

Regra do octeto – Os átomos tendem a ganhar ou perder electrões de modo a ficar com **8 electrões de valência** (configuração electrónica de gás nobre)

Estrutura das moléculas orgânicas

Electronegatividade
medida da tendência de um átomo para atrair electrões

Ligação Iónica vs Covalente

IÓNICA

$$\text{Li} \cdot + \cdot \ddot{\text{F}} : \Rightarrow \text{Li}^+ + : \ddot{\text{F}} :^-$$

COVALENTE Apolar:
electronegatividade semelhante

$$:\ddot{\text{F}} \cdot + \cdot \ddot{\text{F}} : \Rightarrow :\ddot{\text{F}} - \ddot{\text{F}}:$$

COVALENTE Polar:
diferente electronegatividade

$$\text{H} \cdot + \cdot \ddot{\text{F}} : \Rightarrow \delta^+ \text{H} - \delta^- \ddot{\text{F}} :$$

Estrutura das moléculas orgânicas

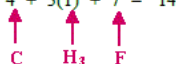
Estrutura de Lewis

Estrutura de Lewis

Representação de um elemento pelo seu símbolo químico, rodeado por uma série de pontos, que representam os electrões de valência

Exemplo 1: CH₃F

1. Nº total de electrões de valência: $4 + 3(1) + 7 = 14$



2. Usar os pares de electrões para estabelecer as ligações:



3. Colocar os restantes pares de electrões (14 – 8 = 6):

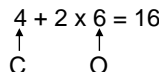


Estrutura das moléculas orgânicas

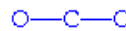
Estrutura de Lewis

Exemplo 2: CO₂

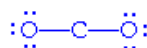
1. Nº total de electrões de valência: $4 + 2 \times 6 = 16$



2. Usar os pares de electrões para estabelecer as ligações:



3. Colocar os restantes pares de electrões (16 – 4 = 12):



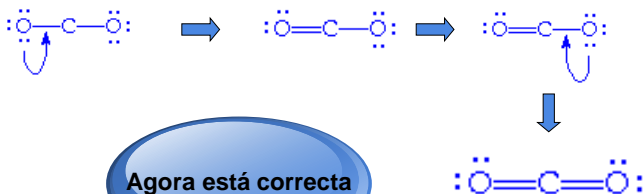
O carbono está deficiente de electrões (apenas quatro electrões à sua volta)

Esta não é uma estrutura de Lewis aceitável!

Estrutura das moléculas orgânicas

Estrutura de Lewis

4. Usar os pares de **electrões não ligantes** dos átomos da periferia para formar ligações múltiplas com o átomo central de modo a que este cumpra a regra do octeto

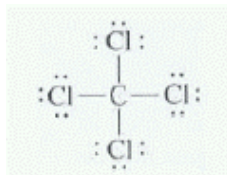


Estrutura das moléculas orgânicas

Estrutura de Lewis

Exemplo 3: CCl_4

- $6\text{C} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 4$ electrões de valência
- $17\text{Cl} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \rightarrow 7$ electrões de valência



Orbitais de alguns elementos

					18
13	14	15	16	17	He 1s ²
B 1s ² 2s ² 2p ¹	C 1s ² 2s ² 2p ²	N 1s ² 2s ² 2p ³	O 1s ² 2s ² 2p ⁴	F 1s ² 2s ² 2p ⁵	Ne 1s ² 2s ² 2p ⁶
Al [Ne]3s ² 3p ¹	Si [Ne]3s ² 3p ²	P [Ne]3s ² 3p ³	S [Ne]3s ² 3p ⁴	Cl [Ne]3s ² 3p ⁵	Ar [Ne]3s ² 3p ⁶
Ga [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	Ge [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	As [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	Se [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	Br [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	Kr [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
In [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	Sn [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	Sb [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	Te [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	I [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	Xe [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶

Figura 2.12 – Extracto da Tabela Periódica com a configuração electrónica dos elementos representados

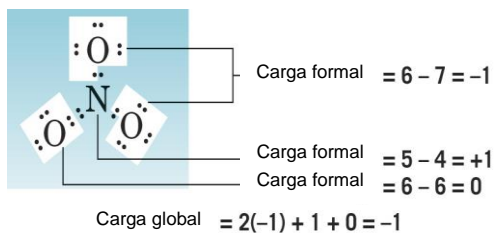
Estrutura das moléculas orgânicas

Carga formal

Carga Formal

Carga eléctrica correspondente à diferença entre o nº de electrões de valência num átomo isolado e nº de electrões atribuídos a esse átomo na estrutura de Lewis

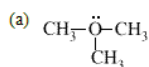
Exemplo: (NO₃)⁻

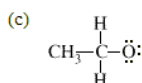


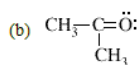
Estrutura das moléculas orgânicas

Carga formal

? Indique a carga formal do átomo de oxigénio em cada um dos compostos







(a) +1

(b) 0

(c) -1

Estrutura das moléculas orgânicas

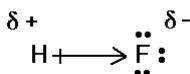
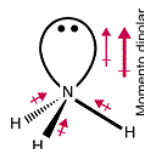
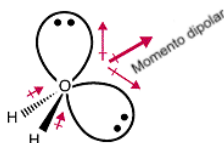
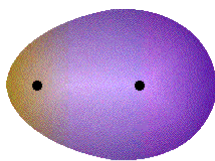
Ligação covalente polar

Ligação Covalente Polar

Momento dipolar (μ)

Magnitude do carácter polar da ligação covalente

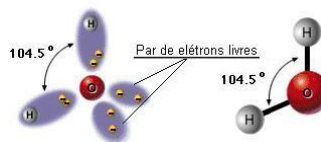
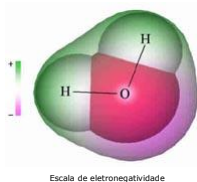
Momento dipolar = carga (ues) x distância (cm)



Estrutura das moléculas orgânicas

Ligação covalente polar

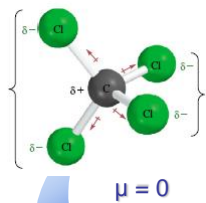
- Depende da polaridade e dos ângulos das ligações
- A existência de dupletos livres sobre um átomo intensifica a polaridade da molécula
- Os dupletos livres contribuem para o aumento do momento dipolar da ligação
- Por ex. a molécula da água:



Estrutura das moléculas orgânicas

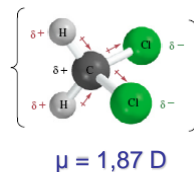
Ligação covalente polar

Ligação Covalente Polar



Os vectores dos momentos dipolares de cada ligação podem anular-se, resultando uma molécula sem momento dipolar

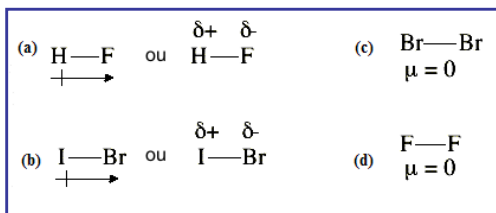
A contribuição das ligações C-H é desprezável, sendo o momento dipolar praticamente devido à ligação C-Cl



Estrutura das moléculas orgânicas
Ligação covalente polar

Estabeleça a direcção do **momento dipolar** (caso exista) para as seguintes moléculas:

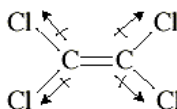
- a) HF
b) IBr
c) Br₂
d) F₂



Estrutura das moléculas orgânicas
Ligação covalente polar

Explique porque é que a molécula $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ não apresenta **momento dipolar**

A soma dos vectores é zero pois anulam-se dois a dois, tal como se pode observar na representação:



Estrutura das moléculas orgânicas
Ligação covalente polar

Polarização & Reactividade

Ataque por nucleófilos
(iões negativos ou polo negativo de moléculas polares)

Ataque por electrófilos
(iões positivos ou polo positivo de moléculas polares)

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{+\delta}{\text{C}} - \overset{-\delta}{\text{Cl}}$

Estrutura das moléculas orgânicas
Ligação covalente polar

Polarização & Reactividade

Efeito Indutor Indução de carácter polar, ainda que menos intenso, às ligações contíguas à ligação polar inicial.

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{+\delta}{\text{C}} - \overset{-\delta}{\text{Cl}}$

Aumentando a intensidade de polarização

Atractivo – a ligação polar inicial é entre o carbono e um elemento **mais** electronegativo que este;

Repulsivo – a ligação polar inicial é entre o carbono e um elemento **menos** electronegativo que este (exº metal – carbono).

Estrutura das moléculas orgânicas

Ligação covalente polar

Polarização & Reactividade

Aumento da electronegatividade →

C N O F

→ Aumento da acidez

$\delta^- \delta^+$ H ₃ C—H	$\delta^- \delta^+$ H ₂ N—H	$\delta^- \delta^+$ HO—H	$\delta^- \delta^+$ F—H
pK _a = 48	pK _a = 38	pK _a = 15.7	pK _a = 3.2

Maior electronegatividade do elemento ligado ao H

Mais polarizada está a ligação

Mais fácil é a saída do H
Maior carácter Ácido

Estrutura das moléculas orgânicas

Ligação covalente polar

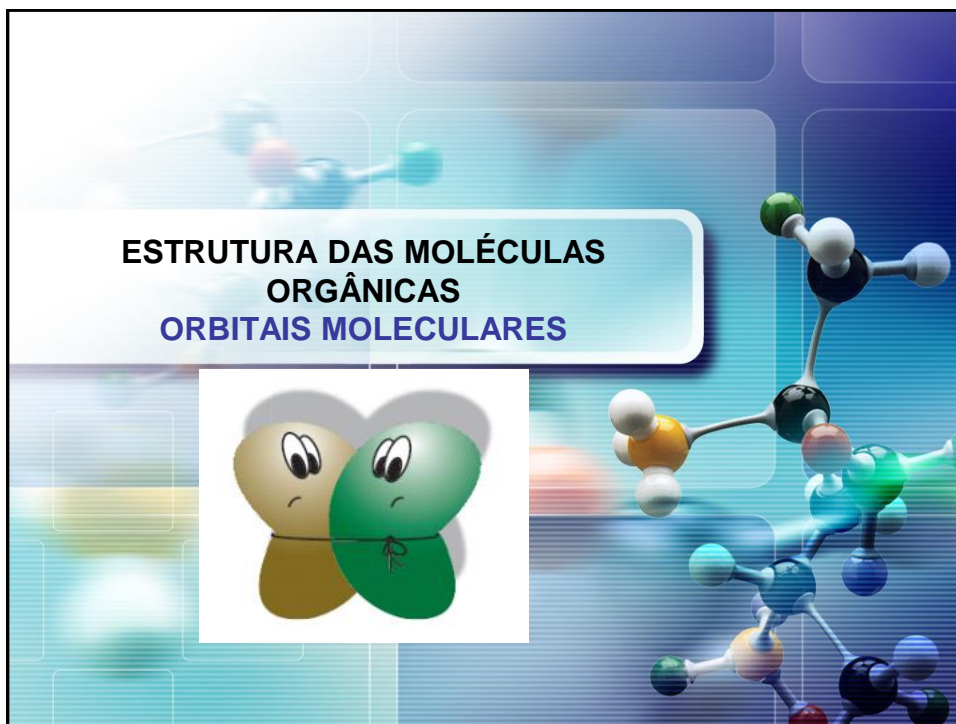
Polarização das ligações covalentes

A polaridade de uma ligação covalente resulta da diferença de **electronegatividade** dos átomos que a formam

Escala de electronegatividade de Pauling

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 2,1																	He 2,0
2	Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
3	Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 3,0	Kr
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe
6	Cs 0,7	Ba 0,9	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn
7	Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

É a tendência de um átomo para atrair os electrões numa ligação



Estrutura das moléculas orgânicas

☐ Ligações

A ligação covalente pode ser:

- Simple - partilha de 1 duplete $\begin{array}{c} | & | \\ -C & -C- \\ | & | \end{array}$
- Dupla - partilha de 2 dupletes $\begin{array}{c} \diagdown & \diagup \\ C & =C \\ \diagup & \diagdown \end{array}$
- Tripla - partilha de 3 dupletes $-C \equiv C-$

A ligação covalente forma-se pela sobreposição espacial (coalescência) das orbitais atômicas semi-preenchidas dos átomos envolvidos

Estrutura das moléculas orgânicas

□ Ligações

Orbitais atômicas

Superfície que delimita a porção do espaço onde a probabilidade de encontrar um electrão é da ordem de 90–95%

Estrutura das moléculas orgânicas

Orbitais moleculares

Como se formam orbitais moleculares?

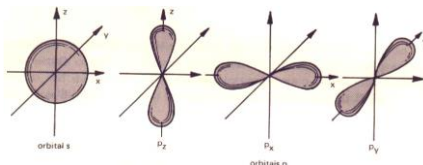
A orbital molecular de H_2 resulta da sobreposição das duas orbitais $1s$ dos dois átomos de H

A orbital molecular (com a forma de uma orbital s distorcida) contém os dois núcleos e está completa, pois possui dois electrões de spins opostos ([Princípio de Pauli](#))

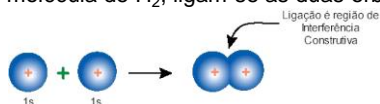
Aumento da densidade electrónica entre os núcleos

Como se formam orbitais?

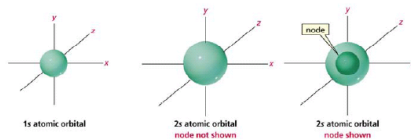
- Orbitais moleculares são o resultado da ligação de orbitais atômicas. Segundo o mesmo eixo são denominados σ (sigma), os resultantes de ligação paralela são denominadas π (pi)



- As duas orbitais atômicas onde se encontravam os dois electrões desemparelhados, fundem-se ou sobrepõem-se, para dar **uma só orbital molecular**.
- Ao formar-se uma molécula de H_2 , ligam-se as duas orbitais $1s$ dos dois átomos



A orbital s ligação σ



- As orbitais que intervêm nas ligações químicas são as orbitais **s**, de forma **esférica**, e as orbitais **p** segundo um dos **3 eixos xx' , yy' e zz'** .
- Quando o emparelhamento se dá através de orbitais segundo o eixo de ligação dos átomos, as ligações denominam-se σ (sigma). As orbitais que geralmente formam **ligações σ** são as **s e pz**
- Quando o emparelhamento se dá através de orbitais fora do eixo de ligação dos átomos, as ligações denominam-se π . Os orbitais que geralmente formam **ligações π** são as **px e py**

Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

Ligações

Hibridização sp^3

CH_4 (Metano) - ligação covalente simples

Se o carbono só tem 2 orbitais semi-preenchidas como é que faz 4 ligações com o hidrogénio ?

Estado fundamental Estado excitado Estado **hibridado**

Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

Hibridização sp^3

Geometria tetraédrica

Fo

$H(1s) - C(2sp^3)$

5°

Hibridação sp^3

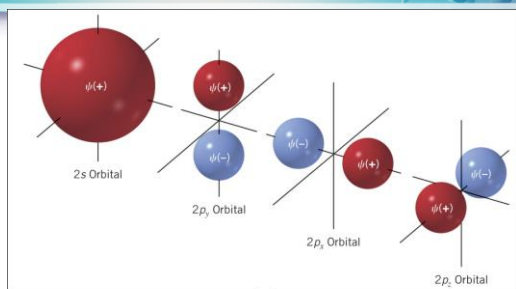
- É a mistura de 3 orbitais **p** “puras” com uma orbital **s** “pura”, formando 4 novas orbitais “híbridas” denominadas **sp^3** .
- A geometria das 4 orbitais **sp^3** é tetraédrica (as 4 orbitais partem do centro do tetraédro e dirigem-se, cada uma, para um dos vértices do tetraédro).
- O ângulo entre as orbitais **sp^3** será de aprox. 109°
- Acontece no C que se liga através de 4 ligações simples (o C é tetravalente).



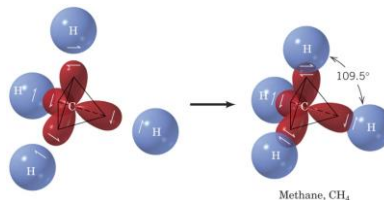
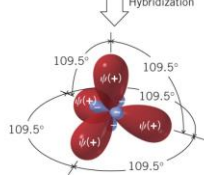
43 Hibridização sp^3 de carbono

Estrutura das moléculas orgânicas

Orbitais moleculares



Hybridization



Hibridização sp^3

Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

Hibridização sp^3

(a) (b) (c)

Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

Hibridização sp^3

Etano (C_2H_6)

sp^3 Carbon + sp^3 Carbon + 6 H

A sigma bond

Sigma bonds

Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

Ligações Hibridização sp^2

C_2H_4 (Eteno - etileno) - ligação covalente dupla

Estado fundamental Estado excitado Estado hibridado

Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

Hibridização sp^2

sp^2 $2p_z$

sp^2 Orbital sp^2 Orbital sp^2 Orbital p Orbital

Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

Hibridização sp^2

Orbitais $2p$ semi-preenchidas

No plano do papel

Sobreposição das orbitais híbridas sp^2 ao longo do eixo internuclear, formando ligações σ : C-C e C-H

$C(2sp^2)-H(1s)$

$C(2sp^2)-C(2sp^2)$

Sobreposição lateral das orbitais p do carbono, formando ligação π : C-C (electrões π – mais móveis)

$C(2p)-C(2p)$

Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

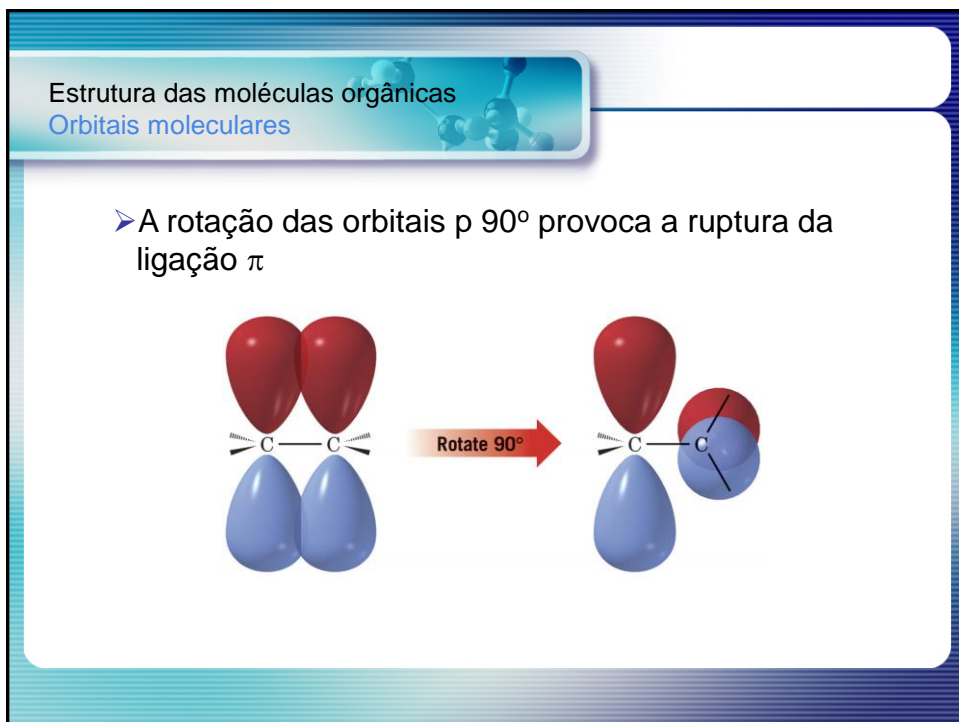
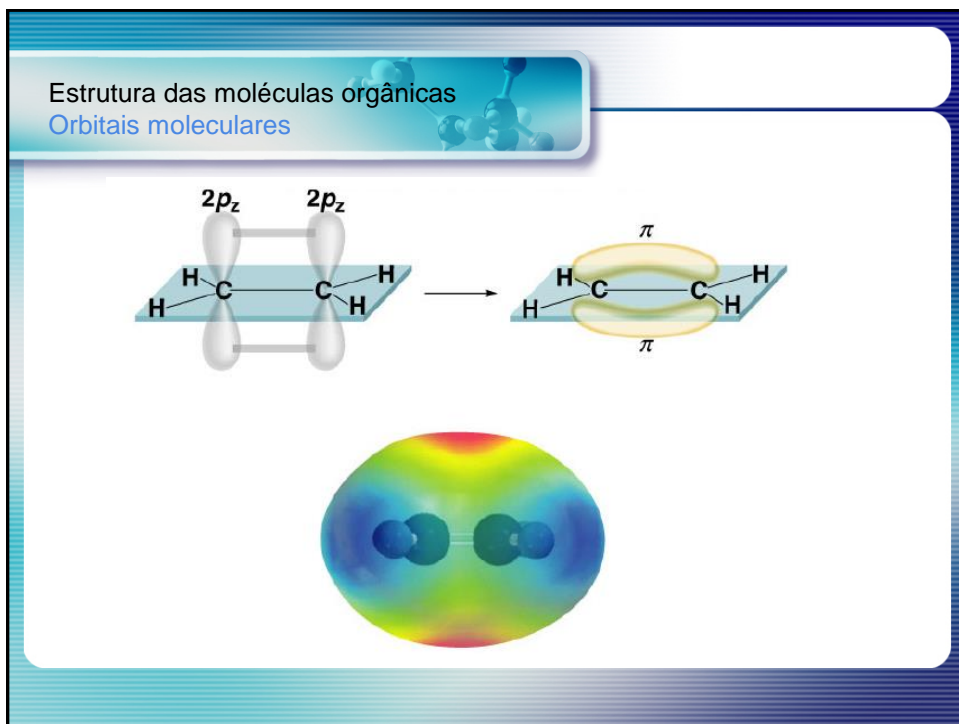
Hibridização sp^2

p Orbitals

Overlap

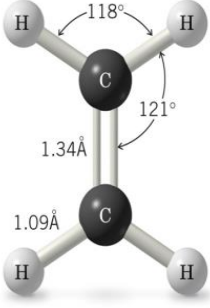
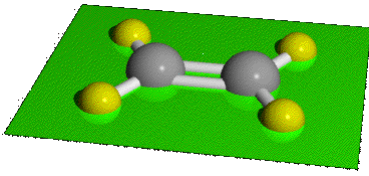
σ Bonds

σ Bond overlap



Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

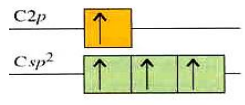
Hibridização sp^2

Molécula **co-planar**, com ângulos entre ligações na ordem de 120°

Hibridação sp^2

- É a mistura de uma orbital s com duas orbitais p (pertencentes a um mesmo átomo), resultando em 3 novas orbitais denominadas híbridos sp^2 .
- As **três** orbitais híbridas sp^2 situam-se num mesmo plano formando ângulos de 120° entre si (geometria plana triangular).
- Acontece com C que tenha uma dupla ligação.
- Num C do tipo sp^2 existirá uma orbital p “pura” que será responsável pela ligação covalente do tipo pi.



Carbono com hibridização sp^2

Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

Ligações Hibridização sp

C_2H_2 (Etino - acetileno) - ligação covalente tripla

Energia ↑

Estado fundamental Estado excitado Estado hibridado

Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

Ligações Hibridização sp

$2s$ $2p_x$ $2p_z$ $2p_y$

$2sp$ $2p_z$ $2p_y$

p Orbitals

sp Orbital

sp Orbital

Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

Hibridização sp

Ligações

Molécula **linear**, com ângulos entre ligações de 180°

ligações σ : C-C e C-H

ligação π : C-C

Estrutura das moléculas orgânicas
Orbitais moleculares

(a)

(b)

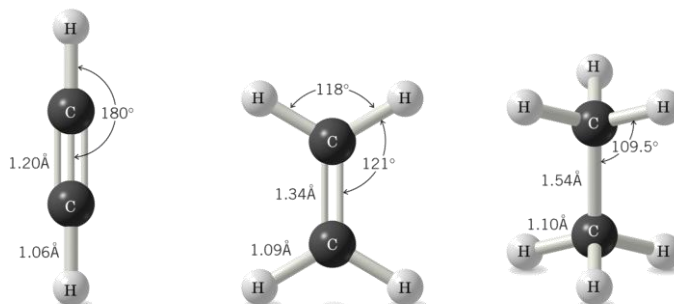
(c)

Estrutura das moléculas orgânicas

Orbitais moleculares

Comprimento das ligações etino, eteno e etano

- Quanto maior o carácter s da orbital híbrida maior é a atracção ao núcleo e conseqüentemente menor é o comprimento da ligação



Hibridação sp

- É a mistura de uma orbital s com 1 orbital p, produzindo duas novas orbitais denominadas híbridos sp .
- As orbitais híbridas sp formam um ângulo de 180° entre si.
- A geometria molecular será linear.
- Surge em C com duas duplas ou C com uma tripla ligação.
- Numa tripla ligação teremos uma ligação sigma e duas pi (porção inferior da molécula)



47 Carbono com hibridização sp

Estrutura das moléculas orgânicas

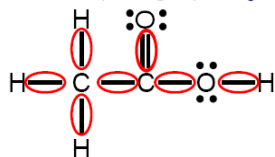
Orbitais moleculares

Ligações sigma (σ) e ligações pi (π)

Ligação simples	1 ligação sigma
Ligação dupla	1 ligação sigma e 1 ligação pi
Ligação tripla	1 ligação sigma e 2 ligações pi



Quantas ligações σ e π existem na molécula de ácido acético (vinagre) CH_3COOH ?



Ligações $\sigma = 6 + 1 = 7$

Ligações $\pi = 1$

REPRESENTAÇÃO DAS MOLÉCULAS



Estrutura das moléculas orgânicas

Representação das moléculas orgânicas

- Representação das moléculas orgânicas
 - Fórmula empírica ou molecular
 - Fórmula de estrutura plana
 - Desenvolvida
 - Semi desenvolvida
 - Simplificada
 - Fórmula de estrutura em perspectiva



Estrutura das moléculas orgânicas

Representação das moléculas orgânicas

□ Fórmula empírica ou molecular

Por ex $C_6H_{14}O$, C_3H_6O , etc.

- O que é que esta fórmula nos diz?
- Sabemos que tipo de composto é?
- Esta fórmula corresponde só a um composto?


Estrutura das moléculas orgânicas
Representação das moléculas orgânicas

O que precisamos então de saber?

- Número de átomos de cada elemento constituinte
- Natureza das ligações entre os átomos
- Sequência das ligações
- Distribuição espacial dos átomos

Fórmula de estrutura plana

Fórmula em perspectiva



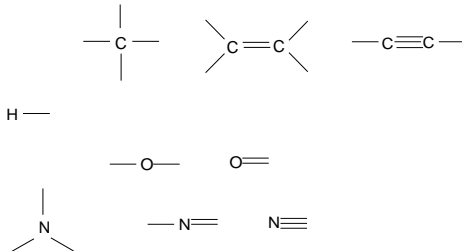
Estrutura das moléculas orgânicas
Representação das moléculas orgânicas
Fórmulas de estrutura plana

☐ Fórmulas de estrutura plana

- Ligações covalentes
- Representação com traço ou dois pontos.
C:C, C-C, C:H, C-H

Valências dos elementos:

- C faz quatro ligações
- H faz uma ligação
- O faz duas ligações
- N faz três ligações

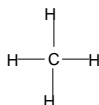


Estrutura das moléculas orgânicas
 Representação das moléculas orgânicas
 Fórmulas de estrutura plana

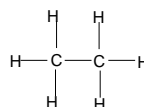
- ✓ Projecção plana da molécula que se desenvolve no espaço
- ✓ Respeitar a valência de cada elemento

Apenas com ligações simples

- Metano CH₄
- Etano C₂H₆



Compostos saturados

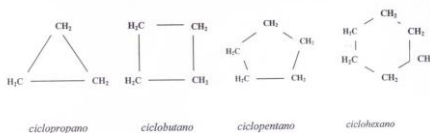


Estrutura das moléculas orgânicas
 Representação das moléculas orgânicas
 Fórmulas de estrutura plana

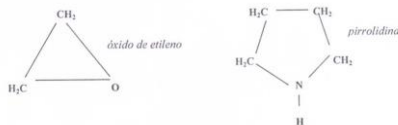
Compostos cíclicos

▪ Com ligações simples

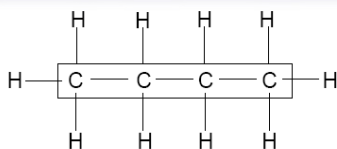
- Cadeias **homocíclicas** – apenas com átomos de C no anel



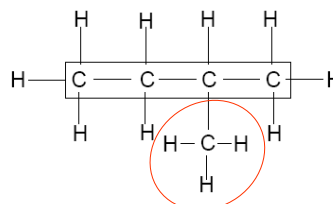
- Cadeias **heterocíclicas** – com um ou mais átomos diferentes do C, no anel



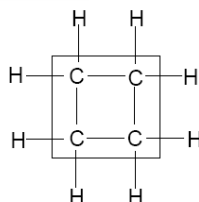
Estrutura das moléculas orgânicas
Representação das moléculas orgânicas
Fórmulas de estrutura plana



Cadeia linear (Butano normal)



Cadeia ramificada (2-Metilbutano)



Ciclo - Cadeia fechada (Ciclobutano)

Estrutura das moléculas orgânicas
Representação das moléculas orgânicas
Fórmulas de estrutura plana

Tipo de carbono

Carbono primário



Carbono secundário



Carbono terciário



❖ Carbono **Primário** é o carbono que se liga a **1** outro átomo de carbono

❖ Carbono **Secundário** é o carbono que se liga a **2** outros átomos de carbono.

❖ Carbono **Terciário** é o carbono que se liga a **3** outros átomos de carbono.

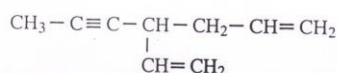
❖ Carbono **Quaternário** é o carbono que se liga a **4** outros átomos de carbono.

Estrutura das moléculas orgânicas
 Representação das moléculas orgânicas
 Fórmulas de estrutura plana

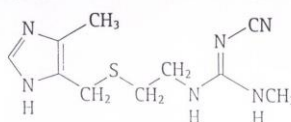
Com ligações múltiplas

Presença de ligações duplas e/ou triplas numa molécula

- Estruturas acíclicas
- Estruturas cíclicas



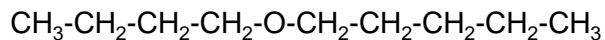
Compostos insaturados



Estrutura das moléculas orgânicas
 Representação das moléculas orgânicas
 Fórmulas de estrutura plana

Fórmula de estrutura plana simplificada

- Quanto mais complexas as moléculas, mais úteis são as fórmulas mais simples
 - Fórmulas condensadas
 - Fórmulas abreviadas
- Por ex:



Pode ser simplificada de duas maneiras:



Ou



Estrutura das moléculas orgânicas
 Representação das moléculas orgânicas
 Fórmulas de estrutura plana

Fórmulas esqueléticas

- Simplificação máxima
- Omitem-se os símbolos dos átomos de C e os de H
- Representam-se os símbolos de outros elementos
- Representam-se apenas as ligações
- É apenas o **esqueleto** da estrutura.

Hexano normal (C_6H_{14})



Estrutura das moléculas orgânicas
 Representação das moléculas orgânicas
 Fórmulas de estrutura plana

Fórmulas esqueléticas

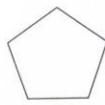
- Particularmente vantajoso para os **compostos cíclicos**
 - Com 3 a 6 átomos de C
 - Hidrocarbonetos alicíclicos saturados (com anéis que não o benzeno e só com ligações simples)



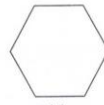
ciclopropano
(C_3H_6)



ciclobutano
(C_4H_8)



ciclopentano
(C_5H_{10})



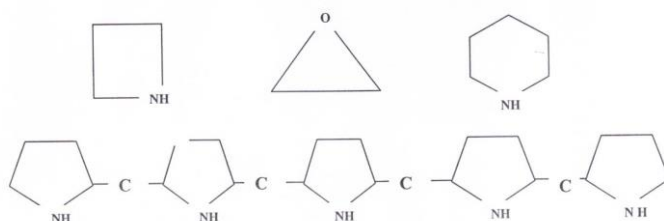
ciclohexano
(C_6H_{12})

Estrutura das moléculas orgânicas
 Representação das moléculas orgânicas
 Fórmulas de estrutura plana

Compostos
 cíclicos

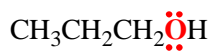
Fórmulas esqueléticas

- Quando existem átomos na cadeia que não são átomos de C (**heteroátomos**) interrompe-se a cadeia e coloca-se o átomo:

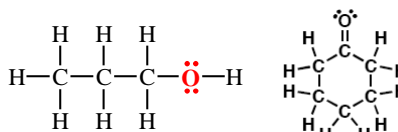


Estrutura das moléculas orgânicas
 Representação das moléculas orgânicas
 Fórmulas de estrutura plana

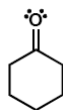
Resumo



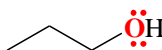
Abreviada ou condensada



Desenvolvida



Esquelética



Estrutura das moléculas orgânicas
 Representação das moléculas orgânicas
 Fórmulas em perspectiva

☐ Fórmulas em perspectiva (3D)

Para a frente do plano

Para trás do plano

No plano

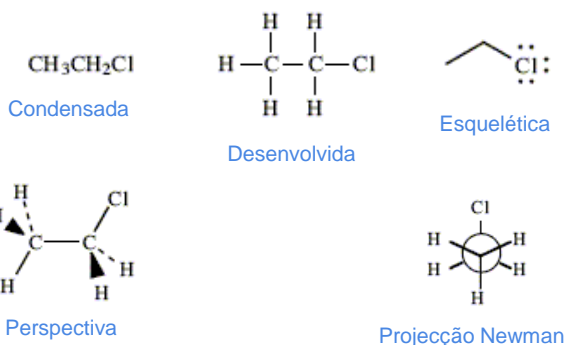
Estrutura das moléculas orgânicas
 Representação das moléculas orgânicas
 Fórmulas em perspectiva

Carbono tetraédico

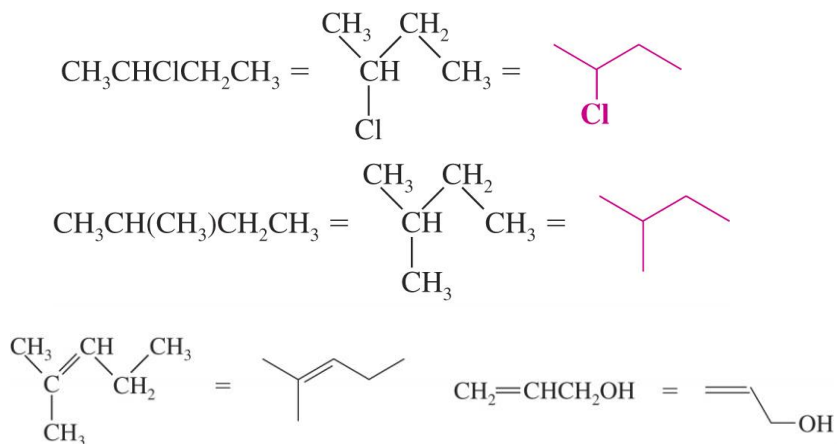
Átomos no plano

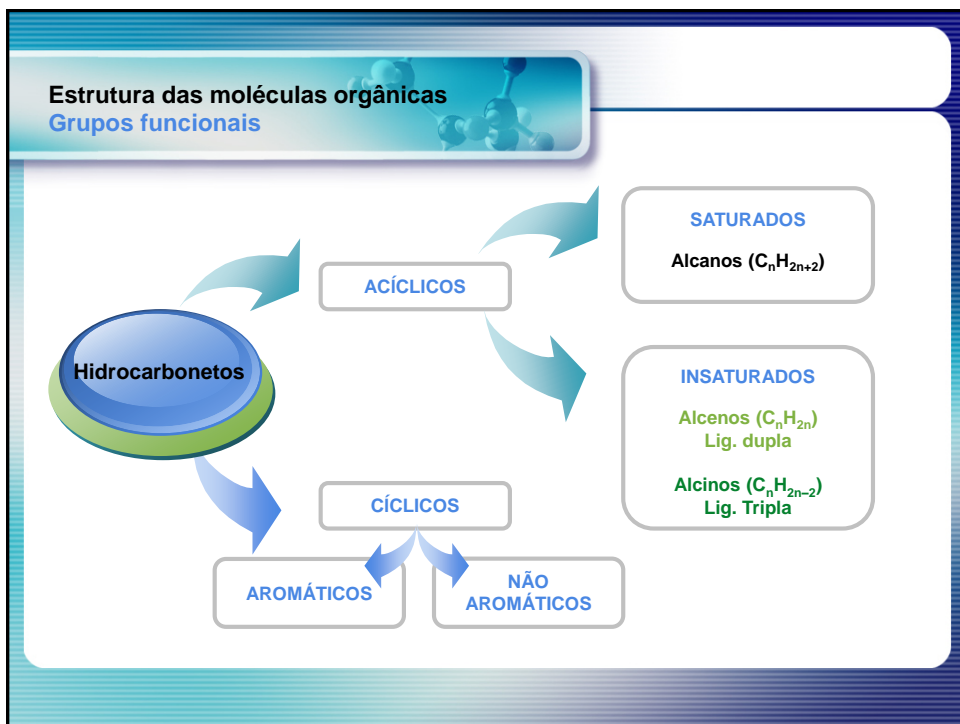
Estrutura das moléculas orgânicas
Representação das moléculas orgânicas

Resumo



Estrutura das moléculas orgânicas
Representação das moléculas orgânicas



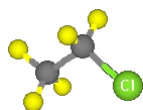


Estrutura das moléculas orgânicas

Grupos funcionais

□ Grupos funcionais

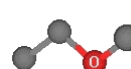
Grupo de átomos ligados de forma específica, que confere determinadas características químicas e de reactividade às moléculas que o contenham



Halogeneto de alquilo



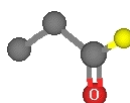
Álcool



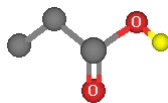
Éter

Estrutura das moléculas orgânicas

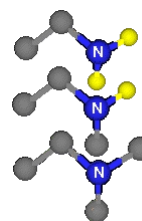
Grupos funcionais



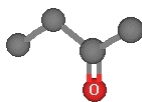
Aldeído



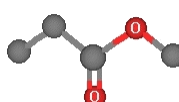
Ácido carboxílico



Aminas



Cetona



Éster



Amida

Estrutura das moléculas orgânicas

Grupo funcional

Em termos de **reatividade**, podemos considerar a existência na estrutura das moléculas orgânicas de **2 tipos de zonas distintas**:

- Zonas com relativa **inércia** química
- Zonas com **reatividade** própria (dependente do grupo funcional presente)

FUNÇÃO – conjunto de propriedades que traduz a reatividade de um grupo funcional

Estrutura das moléculas orgânicas

Função múltipla e mista

▪ **Função múltipla**

- Mais do que um grupo, mas **iguais** entre si
Ex: $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
É um **diálcool**

▪ **Função mista**

- Mais do que grupo e **diferentes** entre si
 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CHO}$
É um aldol (álcool – aldeído)
- $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
É um aminoácido (ácido – amina)

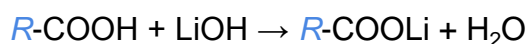
Estrutura das moléculas orgânicas

Conceito de grupo ou radical

▪ Grupo ou radical



Ou



O *R* substitui os grupos alquilo, como por ex. grupo metilo ($\text{CH}_3\text{-}$), etilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$), propilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$), vinilo ($\text{CH}_2=\text{CH-}$), etc

Estrutura das moléculas orgânicas

Radicais livres

▪ Radical livre

- Átomos ou grupos de átomos com eletrões desemparelhados
- Têm uma duração de vida reduzida
- Podem formar-se no decurso de uma reação química, devido à rutura de uma ligação covalente





Estrutura das moléculas orgânicas

Ressonância ou mesomeria

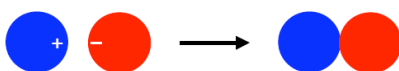
- **Ressonância** ou **mesomeria** é o fenómeno que ocorre quando um composto pode ser representado por duas ou mais fórmulas estruturais, apresentando a mesma posição para os núcleos dos átomos, mas **diferindo pela posição dos electrões que fazem parte da ligação**
- A estrutura mais provável é um **híbrido** resultante da combinação de todas as possíveis estruturas que descrevem o composto
- *Um exemplo clássico é o **benzeno** cuja estrutura pode ser escrita como se segue*

Estrutura das moléculas orgânicas

Ressonância ou mesomeria

Porque é que a ressonância é um conceito importante em química orgânica ?

Porque a maioria das reações ocorre devido à atração entre uma molécula com um polo de elevada densidade eletrónica e outra com um polo de défice eletrónico.

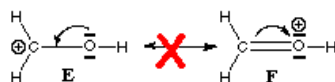


Para prever a reatividade há que conhecer as regiões de fraca e forte densidade electrónica das moléculas

Regras de ressonância

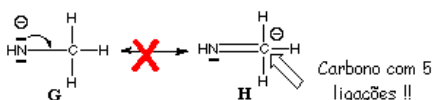
- A que regras se deve obedecer ao escrever híbridos de ressonância?

1. Todas as estruturas deverão ter o mesmo número de electrões.



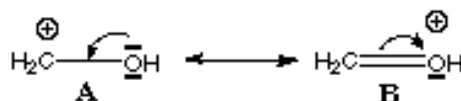
A estrutura **E** tem 12 electrões e a estrutura **F** tem 14 electrões. Isto não é permitido pela primeira regra....

2. A regra do octeto deve ser obedecida.



Regras de ressonância

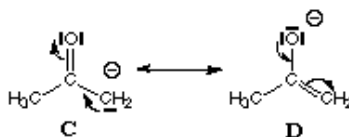
3. As estruturas contribuintes mais importantes têm o maior número possível de octetos completos.



Ao contrário da estrutura **A**, todos os átomos da estrutura **B** têm octetos completos. **B** será portanto mais importante do que **A**, mesmo tendo uma carga positiva num átomo electronegativo.

Regras de ressonância

4. Se num híbrido de ressonância houver carga localizada: as **cargas negativas** deverão estar nos átomos **mais electronegativos**, e as **cargas positivas** deverão estar nos átomos **menos electronegativos**.

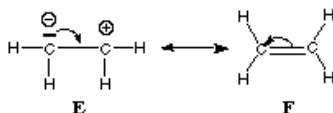


D é mais importante do que **C**, porque tem a carga negativa num oxigénio em vez de a ter num carbono.

5. As estruturas deverão ter o maior número possível de ligações covalentes.

Regras de ressonância

6. A importância dum híbrido de ressonância diminui com o aumento do número de cargas localizadas.

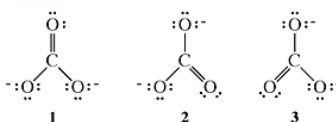


F é mais importante do que E porque não tem cargas localizadas.

7. Um híbrido de ressonância é tanto mais estável quanto maior fôr o número de estruturas contribuintes equivalentes.

8. As estruturas com cargas do mesmo sinal são tanto menos estáveis quanto mais próximas as cargas se encontrarem.

Estrutura das moléculas orgânicas Ressonância ou mesomeria



Deslocalização electrónica

- 3 **estruturas de Lewis** equivalentes (**formas limite**)
- todos os átomos têm a configuração electrónica de gás nobre
- estruturas interconvertíveis (alterando a posição dos electrões)

? Escreva as setas curvas para descrever como passa de 1 para 2 e de 2 para 3

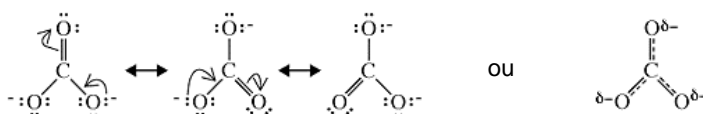


Estrutura das moléculas orgânicas

Ressonância ou mesomeria

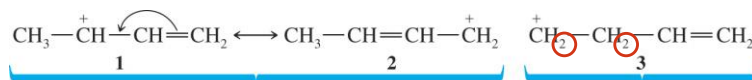
Que estrutura representa de modo correcto o ião CO_3^{2-} ?

- Nenhuma das estruturas, por si só, representa correctamente o ião e explica as suas propriedades físico-químicas;
- Deve representar-se como um **híbrido de ressonância** (uma ponderação das formas limite)



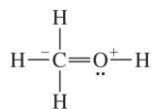
Estrutura das moléculas orgânicas

Ressonância ou mesomeria



Estruturas de ressonância

Não é uma fórmula limite válida para 1 ou 2 pois houve movimento de um H



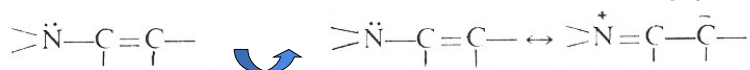
Estrutura **inválida** pois o C não pode estabelecer 5 ligações

Estrutura das moléculas orgânicas

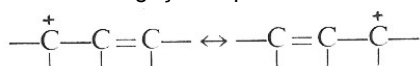
Ressonância ou mesomeria

Casos típicos de mesomeria:

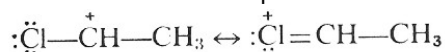
- Átomo portador de duplete livre (Cl, O, N, etc.) adjacente a uma ligação dupla:



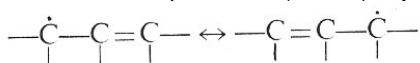
- Orbital vazia adjacente a uma ligação dupla:



- Orbital vazia vizinha de um átomo com duplete livre:

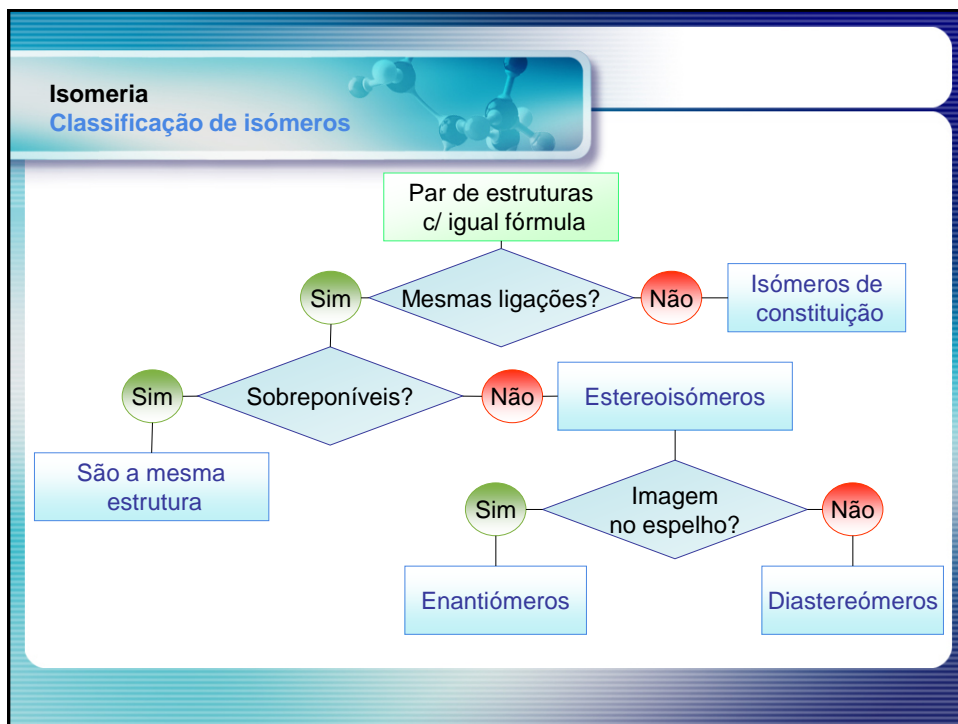


- Átomo portador de electrão desemparelhado (radical) adjacente a uma dupla:



ISOMERIA

Química Orgânica e
Bioquímica
Módulo I



Isomeria
Classificação de isómeros

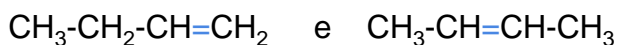
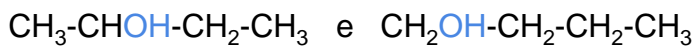
TIPOS DE ISOMERIA

- Os **isómeros** são diferentes compostos com igual fórmula molecular.
 - **Isomeria plana** (identifica-se nas fórmulas de estrutura planas – desenvolvidas e semi-desenvolvidas)
 - **Estereoisomeria** (identifica-se apenas nas fórmulas em perspetiva).
 - **Isomeria geométrica**
 - **Isomeria ótica**

Isomeria
Isomeria plana

▪ Isomeria de posição

- Compostos da mesma função
- Reactividade química semelhante
- Propriedades físicas diferentes

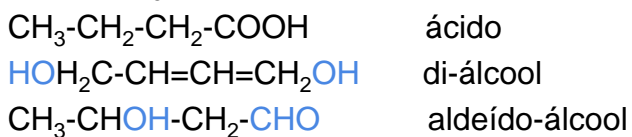


Isomeria
Isomeria plana

▪ Isomeria de constituição

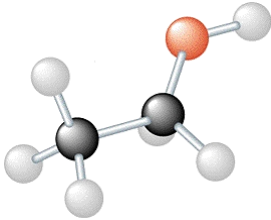
- Compostos diferentes
- Com grupos funcionais diferentes
- Comportamento químico diferente

ex: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$



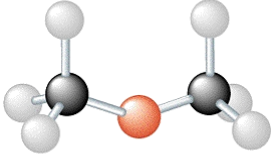
Isomeria
Isomeria plana

☐ De constituição



Etanol
(álcool)

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \text{H} \\
 | \quad | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\
 | \quad | \\
 \text{H} \quad \text{H}
 \end{array}$$


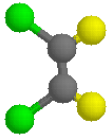


Metoximetano
(éter)

$$\begin{array}{c}
 \text{H} \quad \quad \text{H} \\
 | \quad \quad | \\
 \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\
 | \quad \quad | \\
 \text{H} \quad \quad \text{H}
 \end{array}$$

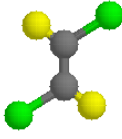

Estereoisomeria
Isomeria geométrica

☐ Geométrica ou *Cis-Trans*

Cis -1,2-dicloroeteno

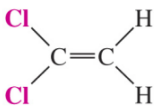
Mesmo lado

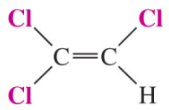



Trans -1,2-dicloroeteno

Lado oposto

Se um dos carbonos da dupla tem 2 substituintes iguais **não há isomerismo cis-trans**





Estereoisomeria
Isomeria geométrica

□ Geométrica ou *Cis-Trans*

Estereoisomeria
Isomeria ótica

Quiral não sobreponível com a sua imagem no espelho (por ex^o as mãos)

A **Quiralidade** ocorre normalmente em moléculas contendo um carbono ligado a 4 substituintes diferentes (carbono assimétrico)

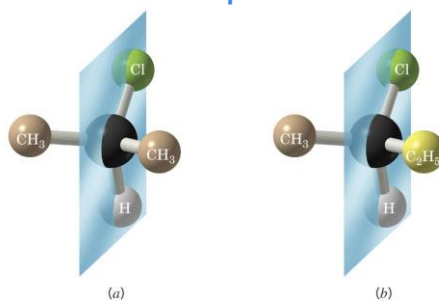
Bromoclorofluormetano (BrClFH)

Estereoisomeria
Isomeria ótica

□ Quiralidade

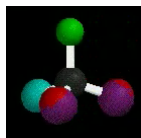
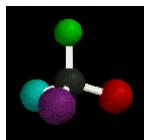
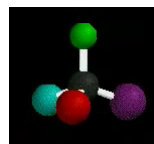
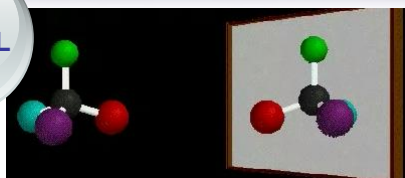
O 2-Cloropropano (a) **tem plano de simetria** e o 2-Clorobutano (b) não

↓
Não quiral



Estereoisomeria
Isomeria ótica

QUIRAL



Não sobreponíveis !
ENANTIÓMEROS

Estereoisomeria
Isomeria óptica

AQUIRAL

Rotação

Sobreponíveis !

Estereoisomeria
Isomeria ótica

Enantiómeros são estereoisómeros cujas moléculas **são imagens não sobreponíveis uma da outra**

trans-1,2-Dimetilciclopentano (C₇H₁₄) *trans*-1,2-Dimetilciclopentano (C₇H₁₄)

Diastereómeros são estereoisómeros cujas moléculas **não são imagem uma da outra num espelho**

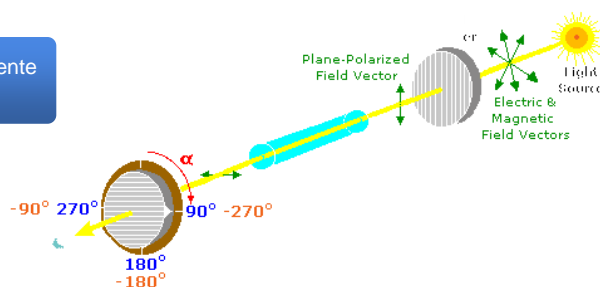
cis-1,2-Dimetilciclopentano (C₇H₁₄) *trans*-1,2-Dimetilciclopentano (C₇H₁₄)

Estereoisomeria

Isomeria ótica

Os **enantiómeros** têm propriedades físicas e químicas idênticas, diferenciam-se apenas pelo sentido (+ ou -) da rotação causada no plano da luz polarizada

Substâncias opticamente ativas



Estereoisomeria

Isomeria ótica

- As substâncias que desviam o plano da luz para a direita são chamadas de **dextrógiras (D)** (representadas pelo sinal +)
- As que desviam para a esquerda, **levógiras (L)** (representadas pelo sinal -).
- Este fenómeno é característico dos compostos que apresentam um átomo de carbono assimétrico C^* , ou carbono **QUIRAL** (ligado a quatro radicais ou átomos diferentes entre si).

Estereoisomeria
Fórmulas de representação



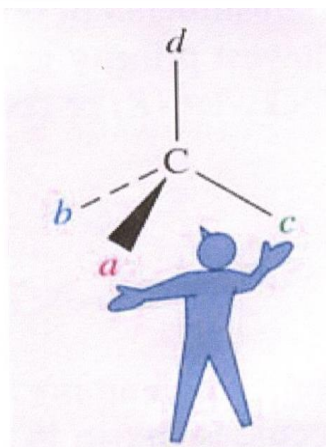
Como se representam?

- Em perspetiva
- Projeções de Newman
- Projeções de Fisher

Estereoisomeria
Fórmulas de representação



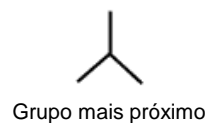
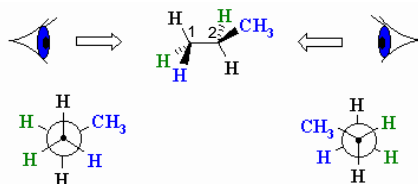
- Perspetiva



Estereoisomeria

Fórmãs de representação

□ Projeções de Newman

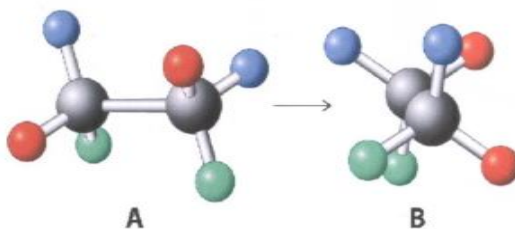
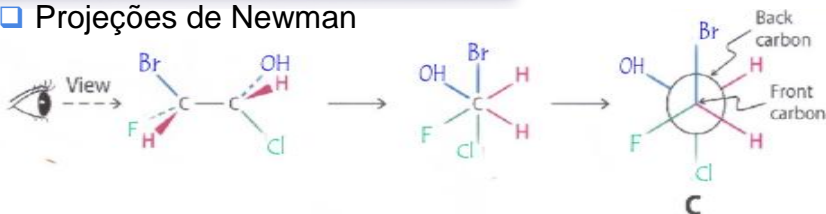


- C1 tem um H no plano, apontando para cima;
- C2 tem um H no plano, apontando para baixo;
- Os grupos a **azul** que estavam para fora do plano da página ficaram à direita;
- Os grupos a **verde** que estavam para trás do plano da página ficaram à esquerda.

Estereoisomeria

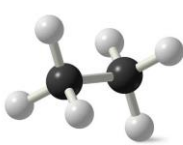
Fórmãs de representação

□ Projeções de Newman




Estereoisomeria
Fórmulas de representação

☐ **Projeções de Newman**

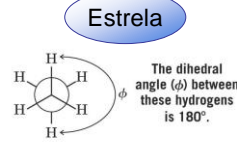


(a)

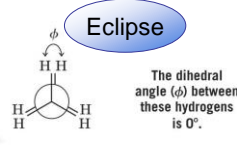


(b)

Estrela

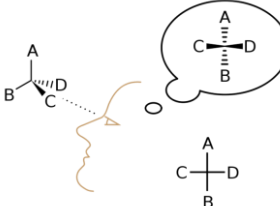


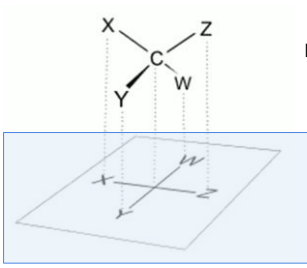
Eclipse



Estereoisomeria
Fórmulas de representação

☐ **Projeções de Fisher**





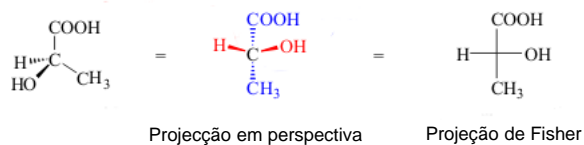
Estrutura em perspectiva

Projeção de Fisher

Estereoisomeria

Fórmulas de representação

□ Projeções de Fisher



O átomo de carbono encontra-se no plano do papel

Linhas verticais – para trás do plano

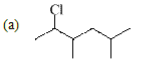
Linhas Horizontais - para a frente do plano

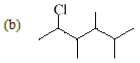
Exercícios

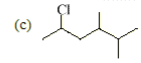
? Qual a alínea que representa a fórmula esquelética para

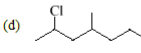
CH₃CHClCH₂CH(CH₃)CH(CH₃)₂

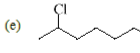
c)

(a) 

(b) 

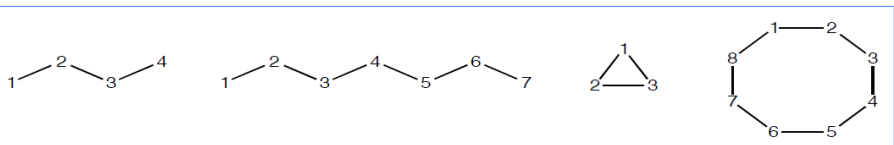
(c) 

(d) 

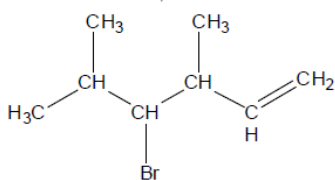
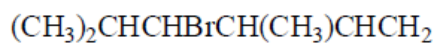
(e) 

Desenhe:

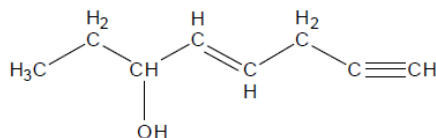
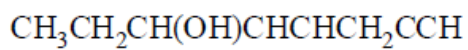
- Butano
- Heptano
- Ciclo-propano
- Ciclooctano



Escreva fórmulas desenvolvidas possíveis



Escreva fórmulas desenvolvidas possíveis



Desenhe a fórmula esquelética correspondente

Escreva a fórmula desenvolvida de dois compostos que sejam representados por cada uma das fórmulas moleculares apresentadas:

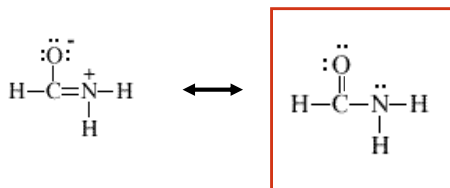
- a) C_3H_8O
- b) C_4H_8

Estrutura das moléculas orgânicas

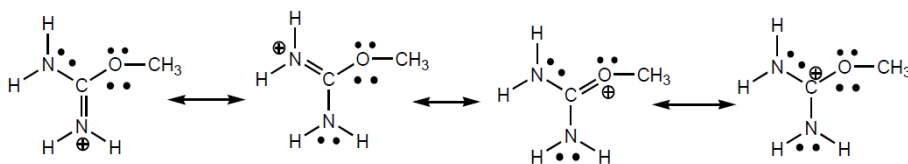
Ressonância ou mesomeria



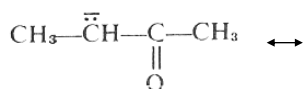
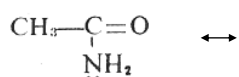
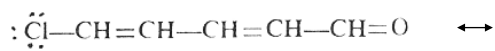
Escreva outra estrutura de ressonância **sem cargas formais**



Escreva as outras estruturas de ressonância



Desenhe a resultante



Calcule a carga formal dos átomos de oxigénio e azoto nas fórmulas seguintes:

