



UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE SANTA CATARINA

**BIOLOGIA**  
licenciatura a distância



1

## QUÍMICA PARA CIÊNCIAS BIOLÓGICAS

*Inês Maria Costa Brighente*

# Química para Ciências Biológicas





UNIVERSIDADE FEDERAL  
DE SANTA CATARINA

**BIOLOGIA**  
licenciatura a distância

# Química para Ciências Biológicas

*Inês Maria Costa Brighente*



Ministério da  
**Educação**



1ª Edição e 2ª Reimpressão  
Florianópolis, 2013.

## **Governo Federal**

**Presidenta da República** Dilma Vana Roussef  
**Ministro de Educação** Aloízio Mercadante  
**Diretor de Educação a Distância/CAPEs:** João Carlos Teatini

## **Universidade Federal de Santa Catarina**

**Reitora** Roselane Neckel  
**Vice-Reitora** Lúcia Helena Martins Pacheco  
**Núcleo UAB/UFSC** Sônia Maria Silva Corrêa de Souza Cruz  
**Pró-Reitoria de Graduação** Roselane Fátima Campos  
**Pró-Reitoria de Pós-Graduação** Joana Maria Pedro  
**Pró-Reitoria de Pesquisa** Jamil Assereuy Filho  
**Pró-Extensão** Edison da Rosa  
**Pró-Reitoria de Planejamento e Orçamento** Beatriz Augusto de Paiva  
**Pró-Reitoria de Administração** Antônio Carlos Montezuma Brito  
**Pró-Reitoria de Assuntos Estudantis** Lauro Francisco Mattei  
**Secretaria de Aperfeiçoamento Institucional** Airton Cerqueira Leite Seelaender  
**Secretaria Especial de Gestão de Pessoas** Neiva Aparecida Gasparetto Cornélio  
**Secretaria de Relações Internacionais** Luiz Carlos Pinheiro Machado Filho  
**Centro de Ciências da Educação** Nestor Manoel Habkost

## **Curso de Licenciatura em Ciências Biológicas na Modalidade a Distância**

**Diretora Unidade de Ensino** Sonia Gonçalves Carobrez  
**Coordenadora de Curso** Viviane Mara Woehl  
**Coordenadora de Tutoria** Leila da Graça Amaral  
**Coordenação Pedagógica** LANTEC/CED  
**Coordenação de Ambiente Virtual** Michel Kramer B. de Macedo

## **Projeto Gráfico Material impresso e on-line**

**Coordenação** Prof. Haenz Gutierrez Quintana  
**Equipe** Henrique Eduardo Carneiro da Cunha, Juliana Chuan Lu, Laís Barbosa, Ricardo Goulart Tredezini Straioto

## **Equipe de Desenvolvimento de Materiais**

**Laboratório de Novas Tecnologias - LANTEC/CED**  
**Coordenação Pedagógica das Licenciaturas a Distância UFSC/CED/CFM**  
**Coordenação Geral** Juliana Cristina Faggion Bergmann  
**Núcleo de Formação:** Andréa Lapa  
**Núcleo de Criação e Desenvolvimento de Materiais:** Juliana Cristina Faggion Bergmann

## **Material Impresso e Hipermídia**

**Coordenação** Cíntia Cardoso  
**Adaptação do Projeto Gráfico** Laura Martins Rodrigues, Thiago Rocha Oliveira  
**Diagramação** Laura Martins Rodrigues  
**Ilustrações** Karina Silveira, Felipe Oliveira Gall, Lissa Capeleto, Laura Martins Rodrigues, Rafael Queiróz, Robson Felipe Parucci dos Santos, Tania Haddock Lobo  
**Tratamento de Imagem** Laura Martins Rodrigues  
**Capa** Steven Nicolás Franz Peña  
**Design Instrucional**  
**Coordenação** Sila Marisa de Oliveira  
**Designer Instrucional** Mariana Coutinho Hennemann  
**Revisão gramatical** Jaqueline Tartari, Tony Roberson de Mello Rodrigues

Copyright © 2013 Universidade Federal de Santa Catarina. Biologia/EaD/UFSC  
*Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada sem a prévia autorização, por escrito, da Universidade Federal de Santa Catarina.*

B7686 Brighente, Inês Maria Costa.  
Química para Ciências Biológicas / Inês Maria Costa Brighente. –  
2. ed. e 2. reimp. – Florianópolis : BIOLOGIA/EAD/UFSC, 2013.  
178p.  
ISBN 978-85-61485-21-4  
1. Química geral. 2. Química orgânica. I. Título.

CDD 540

# Sumário

<b>Apresentação.....</b>	<b>9</b>
<b>Tabela Periódica .....</b>	<b>11</b>
<b>1. Dos Átomos às Moléculas.....</b>	<b>13</b>
1.1 Estrutura do átomo .....	15
1.2 Número Atômico, Número de Massa e Isótopos .....	16
1.3 Estrutura eletrônica dos átomos.....	18
1.4 Ligações químicas .....	21
1.5 Hibridização de orbitais e a forma tridimensional das moléculas – Geometria Molecular .....	25
1.6 Polaridade das moléculas.....	30
1.7 Interações intermoleculares.....	32
<i>Resumo</i> .....	35
<b>2. Substâncias Inorgânicas.....</b>	<b>39</b>
2.1 Ácidos e bases .....	41
2.2 Reação de neutralização e os sais .....	45
2.3 Óxidos .....	47
2.4 Equações químicas.....	48
2.5 Estequiometria de reação ou cálculos estequiométricos .....	50
<i>Resumo</i> .....	52

<b>3. Metais .....</b>	<b>53</b>
3.1 Introdução .....	55
3.2 Propriedades físicas dos metais.....	56
3.3 Reações de oxirredução ou redox dos metais.....	58
3.4 Reconhecendo reações de oxirredução.....	62
<i>Resumo</i> .....	64
<b>4. Funções Orgânicas .....</b>	<b>65</b>
<i>Resumo</i> .....	74
<b>5. Hidrocarbonetos .....</b>	<b>75</b>
5.1 Hidrocarbonetos saturados: Alcanos e Cicloalcanos.....	77
5.2 Hidrocarbonetos insaturados: Alcenos, Alcadienos e Alcinos.....	89
5.3 Hidrocarbonetos aromáticos.....	97
<i>Resumo</i> .....	102
<b>6. Isomeria Óptica .....</b>	<b>105</b>
6.1 O polarímetro e a luz polarizada.....	107
6.2 Substâncias opticamente ativas .....	109
6.3 Substâncias que possuem pelo menos 1 carbono quiral.....	110
6.4 Configuração absoluta R e S.....	111
6.5 Substâncias com mais de um centro quiral .....	115
6.6 Compostos meso.....	116
<i>Resumo</i> .....	117
<b>7. Haletos Orgânicos.....</b>	<b>119</b>
7.1 Nomenclatura .....	122
7.2 Ocorrência .....	124
7.3 Estrutura .....	124
7.4 Propriedades Físicas.....	125
<i>Resumo</i> .....	126

<b>8. Álcoois, Fenóis e Éteres .....</b>	<b>127</b>
8.1 Álcoois .....	130
8.2 Éteres .....	136
8.3 Fenóis.....	138
<i>Resumo</i> .....	141
<b>9. Aldeídos e Cetonas .....</b>	<b>143</b>
9.1 Conceito.....	145
9.2 Nomenclatura .....	146
9.3 Estrutura .....	148
9.4 Propriedades físicas .....	148
9.5 Reações dos aldeídos e cetonas.....	149
<i>Resumo</i> .....	154
<b>10. Aminas .....</b>	<b>155</b>
10.1 Conceito.....	157
10.2 Nomenclatura .....	158
10.3 Estrutura.....	160
10.4 Propriedades Físicas .....	160
10.5 Basicidade das aminas .....	161
10.6 Alguns exemplos de compostos nitrogenados .....	162
<i>Resumo</i> .....	163
<b>11. Ácidos Carboxílicos e seus Derivados .....</b>	<b>165</b>
11.1 Ácidos carboxílicos .....	167
11.2 Nomenclatura.....	169
11.3 Propriedades Físicas .....	173
11.4 Acidez do grupo carboxila.....	174
<i>Resumo</i> .....	176
<b>Bibliografia .....</b>	<b>178</b>





# Apresentação

*Este livro tem por objetivo dar uma visão ampla das principais classes de compostos inorgânicos bem como das principais funções orgânicas enfocando suas propriedades físicas e químicas. Além disso, vamos estudar a importância destes compostos na natureza e em sistemas biológicos.*

*Começaremos estudando os Átomos e as Moléculas, cuja ênfase será dada a estrutura atômica, estrutura eletrônica dos átomos e, finalmente, vamos entender como os átomos se ligam para formar os íons e moléculas. Depois de entendermos como as moléculas e íons se formam, vamos estudar como estas partículas interagem para formar os compostos.*

*Vamos estudar também as substâncias inorgânicas como os ácidos, bases, sais e óxidos e as principais classes de compostos orgânicos, como os álcoois, ácidos carboxílicos, aminas, dentre outros.*

*Enfim, o principal objetivo deste livro é mostrar a vocês a importância da química em suas principais áreas de estudo, bem como em seu cotidiano. Penso que ficamos mais motivados para aprender Química quando reconhecemos a importância dessa disciplina em nossos próprios objetivos e interesses.*

*Assim, acredito que vamos conseguir reconhecer algumas aplicações interessantes e significativas da Química.*

*Bom estudo!*

**Inês Maria Costa Brighente**



1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18																																																																																																																																																																																														
IA		IIA		IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIII		VIIIIB		IX		X		XI		XII		IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		VIIIA																																																																																																																																																																																												
Novo		Original																																																																																																																																																																																																																														
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18																																																																																																																																																																																														
H		He		Li		Be		B		C		N		O		F		Ne		Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl		Ar																																																																																																																																																																																														
1,00794		4,002602		6,941		9,012		10,811		12,011		14,007		15,999		18,998		20,180		22,990		24,305		26,982		28,086		30,974		32,06		35,45		39,95																																																																																																																																																																																														
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18																																																																																																																																																																																														
H		He		Li		Be		B		C		N		O		F		Ne		Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl		Ar																																																																																																																																																																																														
1,00794		4,002602		6,941		9,012		10,811		12,011		14,007		15,999		18,998		20,180		22,990		24,305		26,982		28,086		30,974		32,06		35,45		39,95																																																																																																																																																																																														
21	Sc	44,955912	45	Ti	47,8671	46	V	50,9415	47	Cr	51,9961	48	Mn	54,938044	49	Fe	55,845	50	Co	58,933195	51	Ni	58,6934	52	Cu	63,546	53	Zn	65,38	54	Ga	69,723	55	Ge	72,63	56	As	74,9216	57	Se	78,96	58	Br	79,904	59	Kr	83,80	60	Rb	85,468	61	Sr	87,62	62	Y	88,9061	63	Zr	91,224	64	Nb	92,90638	65	Mo	95,94	66	Tc	(98)	67	Ru	101,07	68	Rh	102,9055	69	Pd	106,42	70	Ag	107,8682	71	Cd	112,4118	72	In	114,818	73	Sn	118,710	74	Sb	121,757	75	Te	127,6	76	I	126,90548	77	Xe	131,3	78	Cs	132,90545	79	Ba	137,327	80	Hf	178,49	81	Ta	180,94788	82	W	183,84	83	Re	186,207	84	Os	193,224	85	Ir	192,222	86	Pt	195,084	87	Au	197,0	88	Hg	200,59	89	Tl	204,3871	90	Pb	207,2	91	Bi	208,9804	92	Po	(209)	93	At	(210)	94	Rn	(210)	95	U	238,02891	96	Np	(237)	97	Pu	(244)	98	Am	(243)	99	Cm	(247)	100	Bk	(247)	101	Cf	(251)	102	Es	(252)	103	Fm	(257)	104	Mendelevium	(258)	105	Nobelium	(259)	106	Lr	(262)	107	Uuo	(294)	108	Uup	(295)	109	Uuq	(298)	110	Uuq	(298)	111	Uuq	(298)	112	Uuq	(298)	113	Uuq	(298)	114	Uuq	(298)	115	Uuq	(298)	116	Uuq	(298)	117	Uuq	(298)	118	Uuq	(298)

Massas atômicas em parênteses são aquelas do isótopo mais estável ou comum.

Nota: Os números de subgrupo 1-18 foram adotados em 1984 pela International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada). Os nomes dos elementos 113, 115, 117 e 118 são equivalentes latinos desses números.

# TABELA PERIÓDICA



## Dos Átomos às Moléculas

*Em nosso mundo, as substâncias exibem uma variedade de propriedades impressionantes e aparentemente infinitas, incluindo diferentes cores, texturas, solubilidades e reatividades químicas. Quando observamos que diamantes são transparentes e duros, o cristal do sal de cozinha é quebradiço e dissolve-se em água, a nitroglicerina é explosiva, na verdade estamos fazendo observações macroscópicas, aquelas que compreendemos com mais facilidade. Quando estudamos a química, buscamos entender e explicar essas propriedades visíveis no universo submicroscópico, aquele dos átomos, moléculas e íons.*

*A diversidade do comportamento químico é resultado de aproximadamente 100 elementos diferentes e conseqüentemente de cerca de 100 tipos de átomos diferentes. Analogamente, os átomos são como as 26 letras do alfabeto, as quais se agrupam de maneiras diferentes para formar o grande número de palavras da nossa língua. Mas, como é um átomo e o que torna os átomos de um elemento diferentes dos de outro?*

*Neste capítulo, discutiremos a estrutura básica dos átomos, a fim de obtermos uma visão submicroscópica da matéria e entendermos como os átomos se ligam para formar as moléculas e íons. Finalmente, veremos como a polaridade e as forças intermoleculares influenciam nas propriedades físicas das moléculas.*



## 1. Dos Átomos às Moléculas

### 1.1 Estrutura do átomo

Os átomos são os componentes básicos da matéria. O átomo possui um **núcleo** denso, carregado positivamente, rodeado, a uma distância relativamente grande, por elétrons carregados negativamente. O núcleo contém partículas subatômicas denominadas **nêutrons**, que são eletricamente neutras, e **prótons**, que tem carga positiva. Embora seja extremamente pequeno - cerca de  $10^{-14}$  a  $10^{-15}$  m de diâmetro ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) - o núcleo concentra praticamente toda a massa do átomo. Os **elétrons** movimentam-se ao

redor do núcleo em uma região chamada **eletrosfera**, possuem carga negativa e sua massa é desprezível em relação ao núcleo. O raio da eletrosfera é 10.000 a 100.000 vezes maior que o raio do núcleo. Na Figura 1.1, pode-se observar o desenho esquemático de um átomo. A Tabela 1.1 mostra as cargas e massas das partículas subatômicas que compõem um átomo.

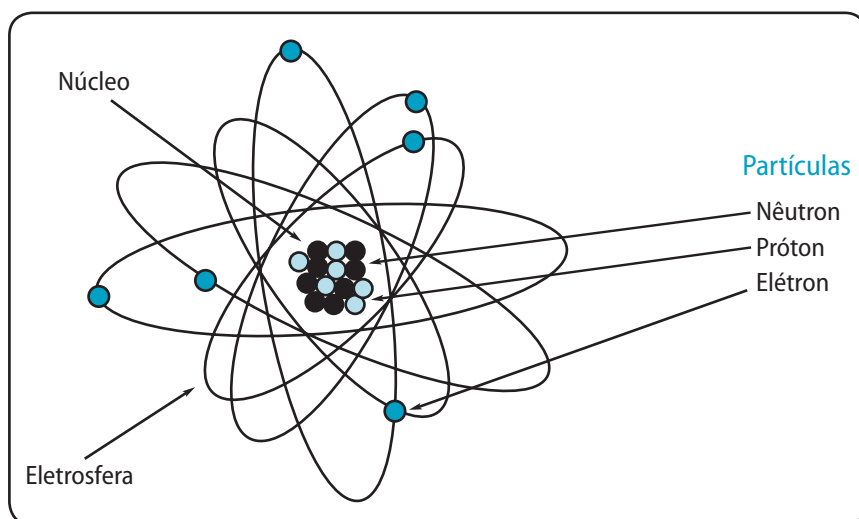


Figura 1.1 - Desenho esquemático de um átomo, mostrando o núcleo, eletrosfera e as partículas subatômicas



	Nêutron	Próton	Elétron
<sup>(1)</sup> Carga	0	+1,602x10 <sup>-19</sup> C	-1,602x10 <sup>-19</sup> C
Carga relativa	0	+1	-1
<sup>(2)</sup> Massa	1,0087 μ	1,0073 μ	5,486x10 <sup>-4</sup> μ
Massa relativa	1	1	1/1840

Tabela 1.1 - Comparação entre prótons, nêutrons e elétrons

(1) Coulumb, unidade de carga eletrônica

(2) Medida de micra(μ) = 10<sup>-6</sup>

## 1.2 Número Atômico, Número de Massa e Isótopos

*O que torna um átomo de um elemento diferente de um átomo de outro elemento?*

Todos os átomos de um elemento têm o mesmo número de prótons no núcleo. Além disso, como os átomos não possuem carga elétrica líquida, seu número de elétrons deve ser igual ao seu número de prótons. Por exemplo, todos os átomos do elemento carbono tem 6 prótons e 6 elétrons. A maioria desses átomos tem 6 nêutrons.

Um átomo é descrito pelo seu **número atômico (Z)**, que corresponde ao número de prótons existente no núcleo ou número de elétrons existente na eletrosfera, e pelo seu **número de massa (A)**, que é igual à soma do número de prótons e do número de nêutrons, justamente a parte mais densa do átomo.

Não esqueça que os elétrons possuem uma massa desprezível. O número de massa pode ser expresso matematicamente da seguinte forma:  $A = Z + N$ , onde Z é o número atômico (igual ao número de prótons) e N é o número de nêutrons do átomo em questão.

Ao representar um átomo, os químicos convencionaram escrever o número atômico na parte inferior esquerda do símbolo e o número de massa na parte superior esquerda ou direita. Por exemplo:  ${}^6_6\text{C}^{12}$ ,  ${}^{23}_{11}\text{Na}$ .

*Mas qual a diferença entre um átomo e um elemento químico?*

**Elemento químico** é o conjunto de átomos que possuem um mesmo número atômico (Z). Todos esses átomos possuem as mesmas propriedades químicas.

Todos os átomos de um dado elemento têm o mesmo número atômico (Z), mas eles podem ter diferentes números de massa (A), dependendo do número de nêutrons que seus átomos contém. Os átomos de um mesmo elemento (de mesmo número atômico) com números de massa diferentes são conhecidos como **isótopos**.

A molécula de água, por exemplo, é formada por dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio. *Será que todos os átomos de hidrogênio presentes nas moléculas de água são iguais? E os de oxigênio?* A resposta é não. A grande maioria dos átomos de hidrogênio pode ser representada por  ${}_1\text{H}^1$ . Contudo, além desses, ainda existem outros, em menor quantidade, representados por  ${}_1\text{H}^2$  e  ${}_1\text{H}^3$ . Todos esses átomos de hidrogênio possuem o mesmo número de prótons (Z=1) e diferentes números de nêutrons N=0, N=1 e N=2 para  ${}_1\text{H}^1$ ,  ${}_1\text{H}^2$  e  ${}_1\text{H}^3$ , respectivamente, portanto, são isótopos. A maioria dos elementos químicos é constituída por dois ou mais isótopos, que ocorrem na natureza em diferentes proporções. Veja como exemplo o hidrogênio (H), oxigênio (O) e neon (Ne) na Tabela 1.2.

Átomo	Número de prótons	Número de elétrons	Número de nêutrons	Número atômico	Número de massa	Abundância isotópica (%)
${}_1\text{H}^1$	1	1	0	1	1	99,99
${}_1\text{H}^2$	1	1	1	1	2	0,01
${}_1\text{H}^3$	1	1	2	1	3	<0,00001
${}_8\text{O}^{16}$	8	8	8	8	16	99,76
${}_8\text{O}^{17}$	8	8	9	8	17	0,04
${}_8\text{O}^{18}$	8	8	10	8	18	0,20
${}_{10}\text{Ne}^{20}$	10	10	10	10	20	90,51
${}_{10}\text{Ne}^{21}$	10	10	11	10	21	0,27
${}_{10}\text{Ne}^{22}$	10	10	12	10	22	9,22

Tabela 1.2 - Número de prótons, elétrons, nêutrons, número atômico, número de massa e abundância de alguns tipos de átomos

O número de massa médio de uma grande quantidade de átomos de um elemento é denominado peso atômico ou massa atômica do elemento. Como é uma média, a massa atômica em geral, não é um número inteiro. Por exemplo, o neon tem massa atômica de 20,17979, originado do cálculo  $0,9051 \times 20 + 0,0027 \times 21 + 0,0922 \times 22$ .

### 1.3 Estrutura eletrônica dos átomos

São os elétrons que interagem para formar as ligações químicas e, conseqüentemente, as moléculas e íons. Portanto, precisamos entender o comportamento dos elétrons no átomo. A distribuição dos elétrons em um átomo é chamada **estrutura eletrônica**. A estrutura eletrônica de um átomo aplica-se não apenas ao número de elétrons que um átomo possui, mas também a sua distribuição ao redor do núcleo e a sua energia.

Os elétrons estão diretamente envolvidos em uma **ligação química**. O envolvimento de 2 elétrons de 2 átomos diferentes formam uma ligação. Os elétrons arranjam-se ao redor do núcleo em **camadas** (K, L, M, N, O, P, Q) ou níveis, como mostra a Figura 1.2.

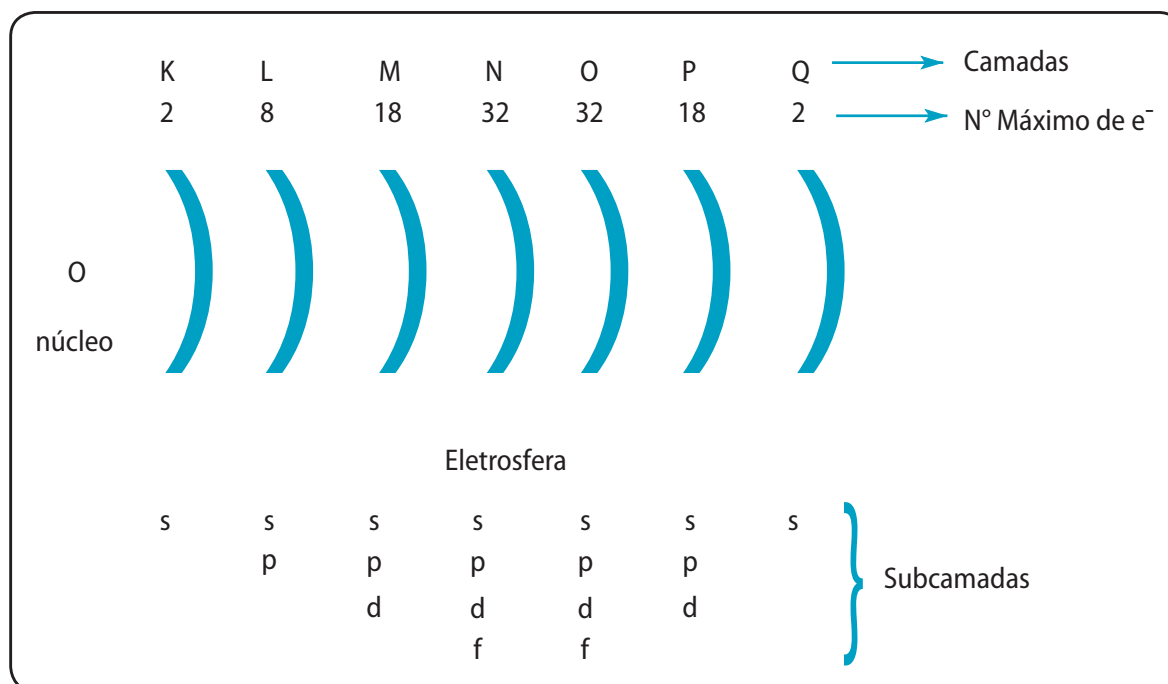


Figura 1.2 - Desenho esquemático de um átomo mostrando a eletrosfera dividida em camadas e subcamadas

A primeira camada está mais próxima do núcleo que a segunda e, portanto, os elétrons da primeira camada estão mais fortemente atraídos que os da segunda camada. Cada camada pode ter um número máximo de elétrons. Estas camadas são divididas em **subcamadas**: s, p, d, f. Cada subcamada é sub-dividida ainda em **orbitais atômicos**. É impossível, porém, determinar exatamente onde está o elétron. A mecânica quântica fala-nos apenas de regiões mais prováveis. Sendo assim, a subcamada **s** possui um orbital atômico **s**; a subcamada **p** possui três orbitais atômicos **p** ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ); a subcamada **d** possui cinco orbitais atômicos e a subcamada **f** possui sete orbitais atômicos. Os orbitais de um mesmo subnível energético apresentam a mesma energia. Em átomos com mais de dois elétrons as diferentes subcamadas pertencentes a mesma camada eletrônica tem diferentes energias. A energia das subcamadas aumenta na ordem 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p etc, onde **1s** representa a **subcamada s** da **camada K** e **3p** representa a **subcamada p** da **camada M**. A disposição energética das subcamadas está apresentada na Figura 1.3.

Orbital representa a distância ao redor do núcleo (densidade eletrônica) em que há maior probabilidade de se encontrar o elétron (90-95%), bem como a forma e a orientação geométrica do espaço ocupado por ele.

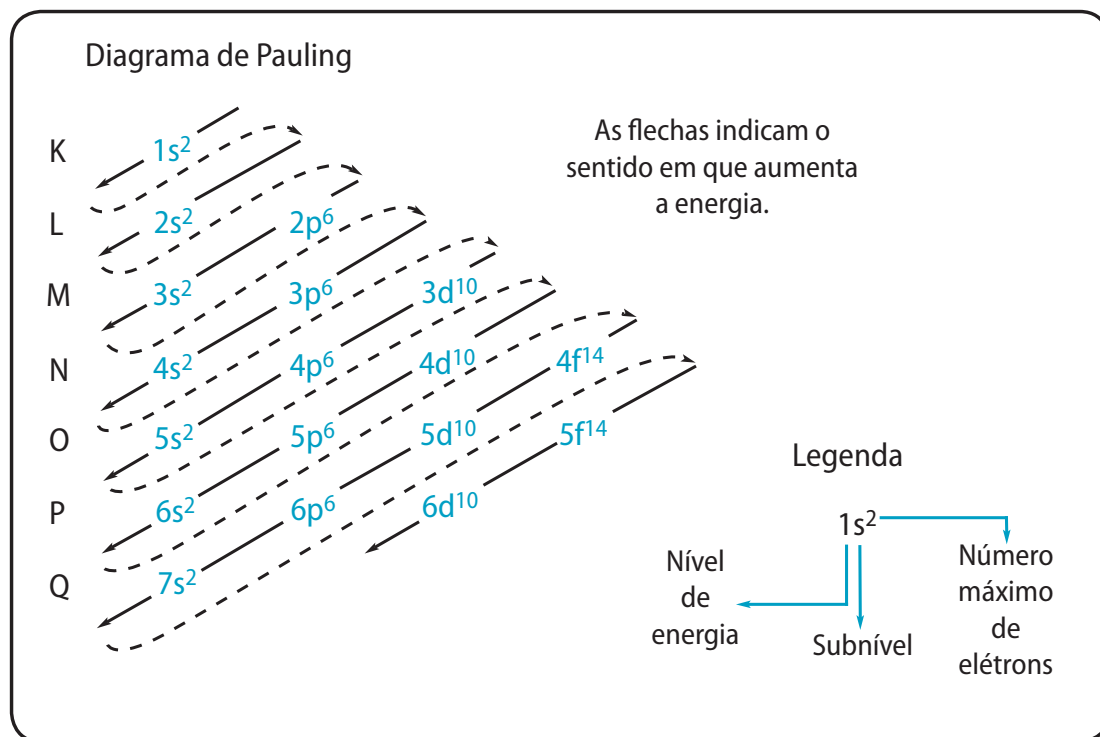


Figura 1.3 - Diagrama de Linus Pauling - disposição energética das subcamadas arranjadas ao redor do núcleo

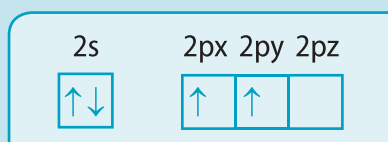
A **configuração eletrônica** de um átomo descreve como os elétrons estão distribuídos entre os orbitais atômicos. São três os princípios empregados para a distribuição de elétrons em orbitais:

- 1. Princípio Aufbau ou de construção:** os orbitais atômicos são preenchidos em ordem crescente de energia, segundo a ordem energética das subcamadas (Figura 1.3).
- 2. Princípio de exclusão de Pauli:** não mais que 2 elétrons podem ocupar um orbital, e somente se tiverem **spins opostos**.
- 3. Regra de Hund:** um elétron é colocado em cada orbital de igual energia, de tal forma que os elétrons tenham **spins paralelos**, antes que ocorra o emparelhamento.

Veja, por exemplo, a configuração eletrônica do carbono,  ${}_6\text{C}^{12}$ . Os elétrons da subcamada 2p têm spins paralelos e por isso têm de ocupar dois orbitais 2p (Regra de Hund). Já na subcamada 2s, os dois elétrons estão **emparelhados**, com spins opostos.

Dados para o carbono:

- Número atômico ( $Z$ ) = número de prótons = número de elétrons = 6
- Número de massa ( $A$ ) = 12
- Número de nêutrons =  $A - Z = 6$
- Configuração eletrônica:  $1s^2 2s^2 2p^2$
- Elétrons na última camada = **configuração de valência:**  $2s^2 2p^2 = 4$  **elétrons de valência**.
- Representação dos **orbitais de valência:**  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ . Cada quadrado representa um orbital, sendo que o orbital 2s está completo com dois elétrons emparelhados e os três orbitais 2p contêm apenas dois elétrons desemparelhados, um no orbital 2p<sub>x</sub> e outro no orbital 2p<sub>y</sub>.



## 1.4 Ligações químicas

### *Por que os átomos se ligam uns aos outros?*

Os átomos se ligam porque os compostos resultantes são muito mais estáveis ou de menor energia que os átomos separados. Ao se ligarem, os átomos adquirem uma configuração eletrônica semelhante a um **gás nobre** com 8 elétrons de valência. Os oito elétrons na camada mais externa, a **camada de valência**, conferem uma estabilidade especial aos gases nobres do grupo 18 da **Tabela Periódica**.

Os elétrons de valência, os elétrons da camada mais externa, estão diretamente envolvidos em uma **ligação química**, então os átomos podem ganhar, perder ou compartilhar seus elétrons, a fim de que fiquem com oito elétrons na camada mais externa. Essa é a **regra do octeto**. Quando uma ligação química é formada, ocorre liberação de energia, porém, quando uma ligação é rompida, ocorre absorção de energia.

Átomos com 1, 2 ou 3 elétrons de valência, aqueles que estão à esquerda da tabela periódica, doam seus elétrons para atingir a configuração eletrônica de um gás nobre, enquanto que átomos com 6 ou 7 elétrons na última camada, os que estão à direita da tabela periódica, recebem elétrons.

### *Mas como os elementos que possuem 4 ou 5 elétrons na última camada se ligam?*

Existem três tipos gerais de ligações químicas: **ligações iônicas**, oriundas de forças eletrostáticas que existem entre íons de cargas opostas; **ligações covalentes**, que resultam do compartilhamento de elétrons por dois átomos; e **ligações metálicas**, que unem os átomos em metais.

A formação de ligações envolve interações dos elétrons de valência. Os elétrons de valência de um átomo podem ser representados por símbolos de pontos, sendo esta representação chamada de **estrutura de Lewis**. O oxigênio tem a configuração de valência

[O]  $2s^2 2p^4$ , logo sua estrutura de Lewis mostra seis elétrons de valência (6 pontos). Esse átomo precisa de dois elétrons para completar o octeto, podendo fazer duas ligações. O cloro tem configuração de valência [Cl]  $2s^2 2p^5$ . Sua estrutura de Lewis mostra sete elétrons de valência, portanto o cloro precisa de um elétron para completar o octeto, podendo fazer uma ligação. Veja a Figura 1.4.

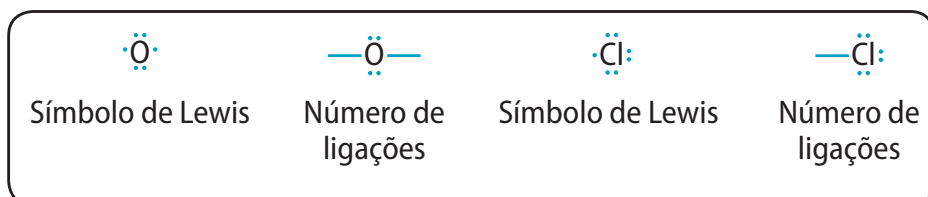


Figura 1.4 - Representação das estruturas de Lewis para o átomo de oxigênio e de cloro

### 1.4.1 Ligação iônica

Quando o átomo está eletricamente neutro, o número de elétrons é igual ao número de prótons. O átomo pode ganhar ou perder elétrons na tentativa de ficar com 8 elétrons na última camada. Quando perde elétrons, o número de prótons é maior que o número de elétrons, e portanto, o átomo fica **carregado positivamente**, formando um íon chamado **cátion**. Quando ganha elétrons, o número de elétrons é maior que o número de prótons, sendo que o átomo fica **carregado negativamente**, formando um íon negativo, chamado de **ânion**.

A ligação iônica resulta da transferência completa de elétrons de um átomo para outro, com a formação de uma rede tridimensional de partículas carregadas, os **íons**.

Os íons se mantêm juntos pela atração eletrostática entre cargas de sinais opostos. São exemplos de compostos formados por ligações iônicas o cloreto de sódio (NaCl), o cloreto de potássio (KCl) e o fluoreto de potássio (KF). Substâncias iônicas normalmente são substâncias quebradiças com altos pontos de fusão.

### 1.4.2 Ligação covalente

Ocorre este tipo de ligação quando os átomos envolvidos na ligação **compartilham um ou mais pares de elétrons**. O conjunto de átomos unidos por ligações covalentes é chamado de **molécula**.

*Mas como ocorre o compartilhamento de elétrons entre os átomos?*

A **teoria de ligação de valência** pode ser usada para explicar esse fato. De acordo com essa teoria, uma ligação covalente se forma quando 2 átomos se aproximam tão perto um do outro, que o orbital de um átomo se sobrepõe ao orbital do outro átomo. Os elétrons ficam emparelhados (spin opostos) nos orbitais que se sobrepueram e são atraídos por ambos os núcleos, unindo os átomos.

Portanto, as idéias fundamentais da teoria de valência podem ser resumidas da seguinte forma:

**As ligações covalentes são formadas por meio da sobreposição de orbitais atômicos, cada um com um elétron de spin oposto ao outro.**

Cada um dos átomos ligados conserva seus próprios orbitais atômicos, mas o par de elétrons dos orbitais superpostos é compartilhado por ambos os átomos.

Quanto maior o grau de sobreposição dos orbitais, mais forte é a ligação.

Na molécula de  $H_2$ , por exemplo, (H possui  $Z=1$ , com 1 próton e 1 elétron) a ligação H-H resulta da sobreposição de dois orbitais 1s do hidrogênio, ocupados, cada um, por apenas um elétron. Esses dois orbitais atômicos se sobrepõem de frente formando um **orbital molecular** ou uma ligação, conforme a Figura 1.5.

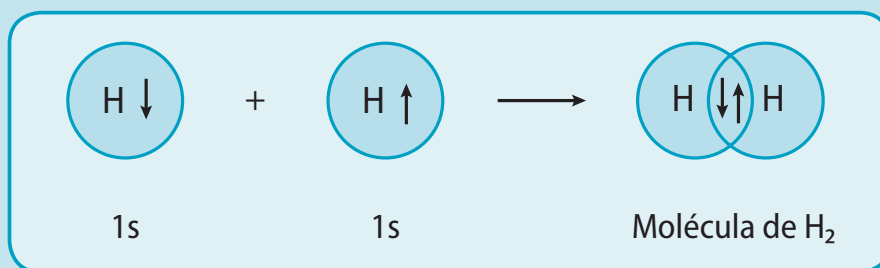


Figura 1.5 - Sobreposição dos orbitais atômicos do H para formar um orbital molecular.

É importante lembrar que cada átomo de H mantém seu orbital atômico e o par de elétrons no novo orbital molecular é compartilhado por ambos os átomos.

Pode-se **representar as ligações covalentes** por meio da **estrutura Lewis** e/ou da **estrutura de Kekulé**. Na primeira representação,



dois pontos entre dois átomos indicam uma ligação covalente. Pares de elétrons não compartilhados são representados por dois pontos indicando os elétrons não ligantes. Na representação de Kekulé, os dois elétrons envolvidos na ligação são indicados simplesmente por uma linha unindo os dois átomos, como demonstrado na Figura 1.6.

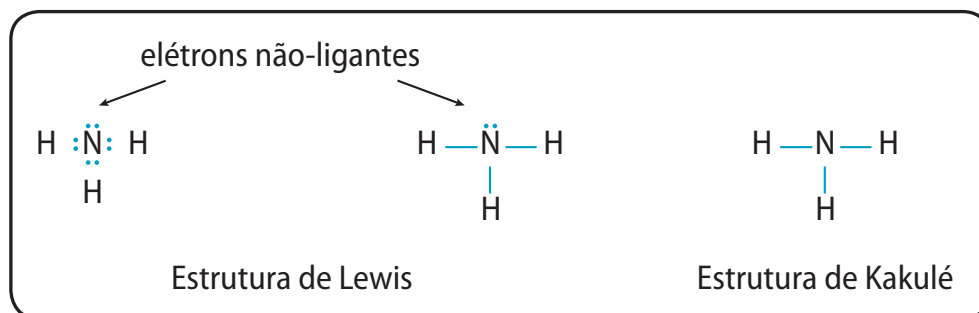


Figura 1.6 - Representação das ligações covalentes

Para melhor ilustrar as ligações químicas e suas representações, vamos considerar como exemplo o metano,  $\text{CH}_4$ , o principal constituinte do gás natural. O carbono possui 4 elétrons na última camada. A ligação com o hidrogênio não pode ser iônica, pois necessitaria de muita energia para que o carbono com 4 elétrons de valência ganhasse ou perdesse esses 4 elétrons, a fim de atingir a configuração eletrônica de um gás nobre. Assim, o carbono liga-se a outros átomos (e com o hidrogênio) por meio do compartilhamento de elétrons, ligação covalente, formando moléculas, como mostra a Figura 1.7.

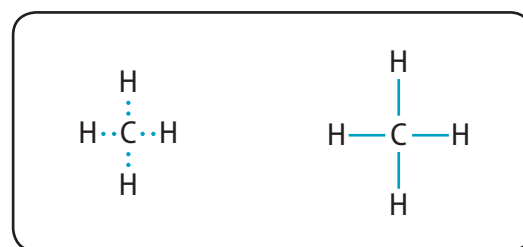


Figura 1.7 - Estrutura de Lewis e de Kekulé para o metano

Em ligações covalentes, os elétrons não estão, necessariamente, igualmente compartilhados entre dois átomos. A polaridade da ligação ajuda a descrever o compartilhamento desigual de elétrons em uma ligação. Em uma **ligação covalente apolar** os elétrons da ligação estão igualmente compartilhados entre dois átomos, isto é, dois átomos com mesma **eletronegatividade** formam uma ligação covalente. Em uma **ligação covalente polar** um dos átomos possui maior atração pelos elétrons do que o outro, isto é, dois átomos de eletronegatividade diferentes formam uma ligação covalente.

Elementos metálicos, à esquerda da tabela periódica, atraem elétrons muito fracamente, enquanto que os halogênios e outros elementos à direita da tabela, tendem fortemente a atrair elétrons.

A **eletronegatividade** é uma medida numérica da habilidade de um átomo competir com outros átomos pelos elétrons compartilhados entre eles.

Veja a Tabela 1.3.

H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
						Br 2,8
						I 2,5

Tabela 1.3 - Valores de eletronegatividade de alguns elementos da tabela periódica.

Assim, ligações C-H e C-C são apolares, enquanto ligações C-O, C-N e C-F são polares.

A molécula de cloro ( $\text{Cl}_2$ ) possui uma ligação covalente apolar, desde que a eletronegatividade dos átomos envolvidos na ligação

sejam iguais. Na molécula de ácido clorídrico (HCl), o átomo de cloro, por ser mais eletronegativo, puxa mais fortemente os elétrons da ligação covalente que o átomo de hidrogênio, menos eletronegativo. Assim, forma-se um **dipolo**, em que o átomo mais eletronegativo constitui o dipolo negativo, enquanto o átomo mais eletropositivo, o dipolo positivo, como mostra a Figura 1.8.

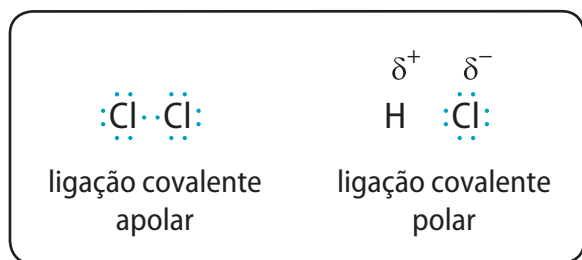


Figura 1.8 - Estrutura de Lewis mostrando a polaridade das ligações em  $\text{Cl}_2$  e HCl

## 1.5 Hibridização de orbitais e a forma tridimensional das moléculas – Geometria Molecular

Até o momento, discutimos a respeito do número de ligações que cada átomo deve fazer para alcançar a estabilidade eletrônica, o que significa, na maioria das vezes, conter oito elétrons na camada de valência. Agora, será discutido como os átomos de uma molécula se arranjam no espaço.

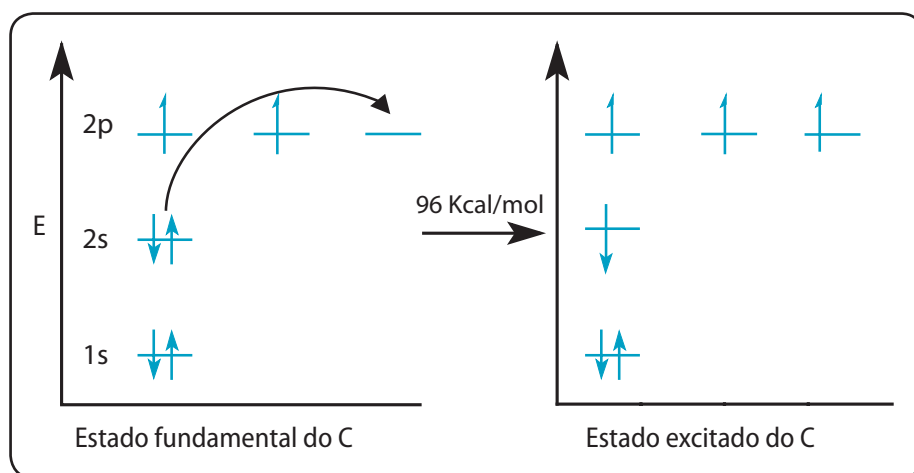
Para compreender o arranjo espacial dos átomos em dada molécula é necessário considerar a hibridização ou a mistura dos orbitais atômicos.

**Hibridização de orbitais** é a teoria que fornece explicações para a geometria observada nas moléculas. Vamos considerar como exemplo a hibridização que ocorre com os orbitais do átomo de carbono.

O carbono possui 4 elétrons em sua camada de valência. A **configuração eletrônica** do carbono no **estado fundamental** é  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ . O carbono necessita de 4 elétrons desemparelhados para formar 4 ligações, no entanto, possui apenas 2 elétrons desemparelhados ( $2p_x^1 2p_y^1$ ) em sua camada de valência. Portanto, poderíamos pensar que o carbono poderia fazer apenas 2 ligações com dois átomos de hidrogênio para formar o  $CH_2$ .

Para alcançar o número suficiente de elétrons desemparelhados, o carbono precisa adotar uma configuração diferente da configuração do estado fundamental. Promovendo 1 elétron do orbital 2s, para o orbital vazio  $2p_z$ , o carbono adquire a **configuração  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$** , de maior energia. Diz-se que o carbono está no **estado excitado**.

Nessa configuração, o carbono possui 4 elétrons desemparelhados, suficientes para estabelecer 4 ligações. Veja a Figura 1.9.



Isto é, o estado de mais baixa energia.

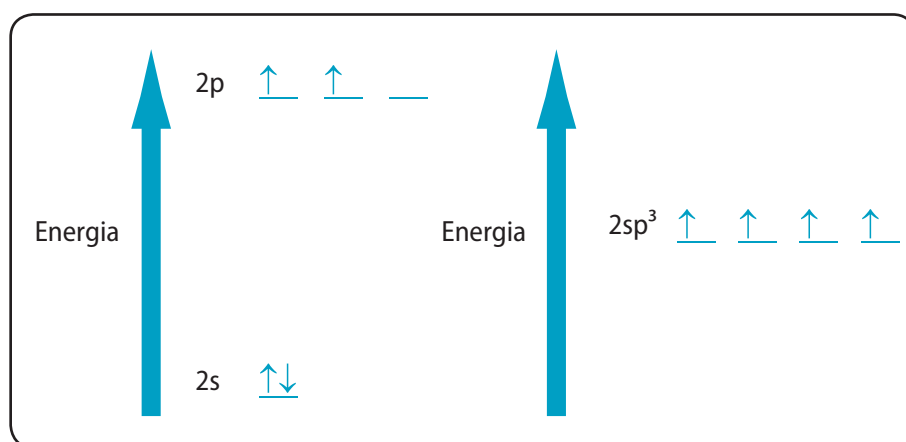
### 1.5.1 Orbitais híbridos $sp^3$ e a estrutura do metano: $CH_4$

Se o carbono utiliza 2 tipos de orbitais (2s e 2p) para essas supostas ligações, esperaríamos que o metano possuísse dois diferentes tipos de ligações C-H, uma ligação utilizaria o **orbital atômico s** e

3 ligações utilizariam os **orbitais atômicos p**. No entanto, evidências mostram que todas as 4 ligações C-H do metano são idênticas.

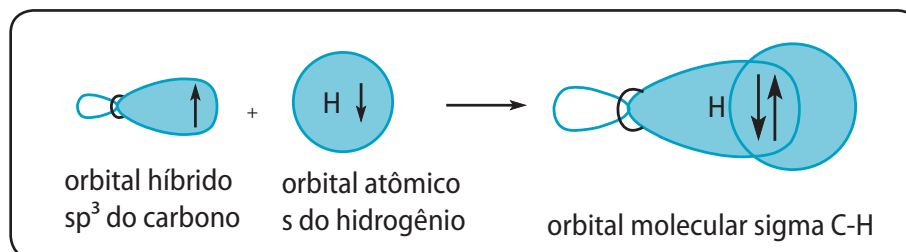
Admite-se, então, que 1 orbital s e 3 orbitais p possam se combinar matematicamente ou se **hibridizar**, formando 4 novos orbitais atômicos equivalentes, espacialmente orientados através dos vértices de um **tetraedro**. O ângulo formado entre os orbitais atômicos é de **109°**. Esses novos orbitais são chamados **orbitais híbridos  $sp^3$** , tendo em vista que surgem da combinação de 3 orbitais p e um orbital s. O carbono fornece, assim, 4 orbitais atômicos para formar 4 ligações equivalentes. Veja a Figura 1.10.

Figura 1.10 - Estados fundamental e hibridizado  $sp^3$  da camada externa do átomo de carbono



A sobreposição de um orbital atômico híbrido  $sp^3$  do carbono com um orbital atômico 1s do hidrogênio resulta em uma forte **ligação C-H**, orbital molecular, que pode ser visualizada na Figura 1.11.

Figura 1.11 - Formação da ligação C-H no metano



Esses quatro orbitais atômicos estão orientados no espaço segundo os vértices de um tetraedro regular, portanto a geometria da molécula de metano é **tetraédrica** (ver Figura 1.12). Esse é o arranjo espacial em que a distância entre os átomos de hidrogênio é máxima e, conseqüentemente, a repulsão entre os elétrons das ligações C-H é minimizada. Assim, as ligações entre o carbono

e os hidrogênios na molécula do metano são formadas pela superposição dos orbitais atômicos  $2sp^3$  do carbono com os orbitais atômicos  $1s$  de cada hidrogênio. Além do carbono, outros átomos como nitrogênio e oxigênio também podem ter hibridização  $sp^3$ .

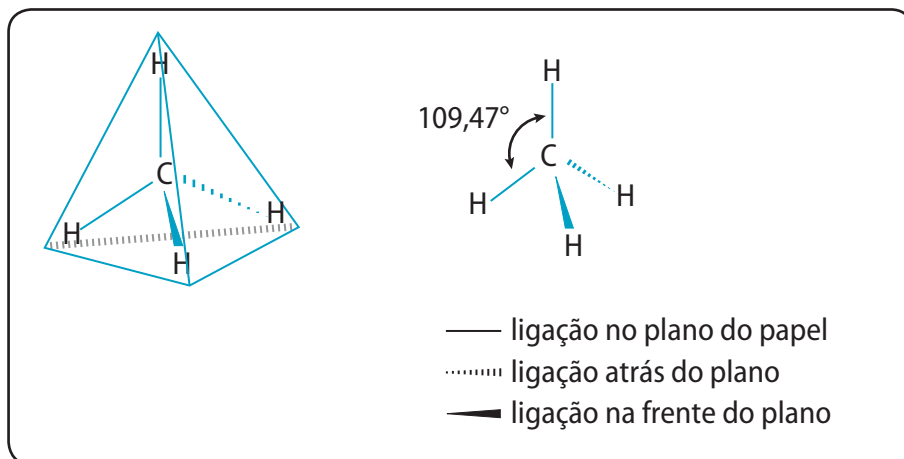


Figura 1.12 - Geometria tetraédrica do metano

### 1.5.2 Hibridização do Nitrogênio: Estrutura da amônia ( $NH_3$ )

O átomo de nitrogênio possui 7 elétrons. No estado fundamental, possui a seguinte **configuração eletrônica**:  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ . O átomo de nitrogênio necessita de 3 elétrons para completar o octeto. Um **orbital atômico s** e três **orbitais atômicos p** do átomo de nitrogênio se **hibridizam** formando 4 novos **orbitais atômicos  $sp^3$** , conforme a Figura 1.13. Como temos 5 elétrons de valência, vamos encontrar um **orbital atômico completo**, com 2 elétrons, e três incompletos, com 1 elétron cada. Cada um dos elétrons desemparelhados que se encontra nos 3 orbitais incompletos podem formar uma ligação com um átomo de hidrogênio na molécula da amônia.

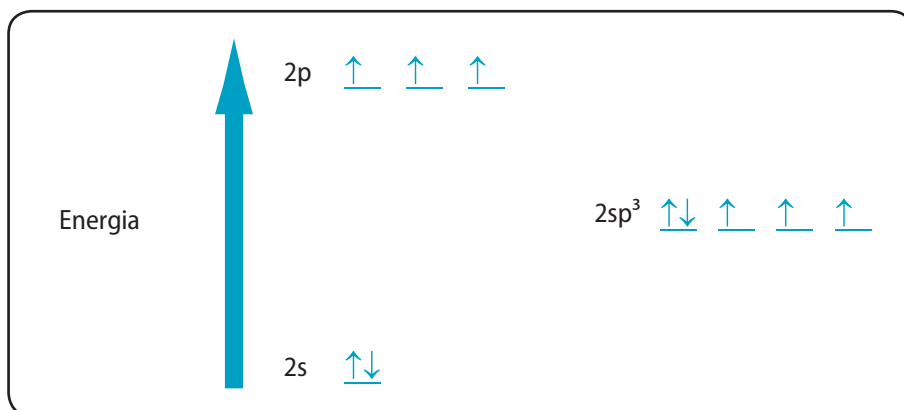


Figura 1.13 - Estados fundamental e hibridizado  $sp^3$  do átomo de nitrogênio

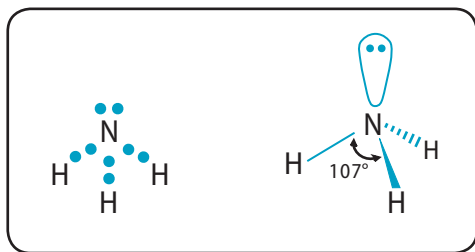


Figura 1.14 - Geometria de pirâmide trigonal da amônia

O átomo de nitrogênio assume **geometria de pirâmide trigonal**, em que a nuvem eletrônica correspondente aos dois elétrons que se encontram no orbital atômico completo repele a nuvem eletrônica dos elétrons que se encontram desemparelhados, fazendo com que o ângulo entre as ligações N-H na molécula de amônia seja de 107°, menor que o ângulo de 109° encontrado entre as ligações C-H do metano. Veja a Figura 1.14.

### 1.5.3 Hibridização do Oxigênio: Estrutura da água (H<sub>2</sub>O)

No estado fundamental, o oxigênio (Z = 8) possui a seguinte **configuração eletrônica: 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sub>x</sub><sup>2</sup> 2p<sub>y</sub><sup>1</sup> 2p<sub>z</sub><sup>1</sup>**. Esse átomo necessita de 2 elétrons para completar o octeto. Os 4 orbitais atômicos da última camada se **hibridizam** formando **4 novos orbitais atômicos sp<sup>3</sup>**, porém 2 orbitais atômicos estão completos com 2 elétrons cada um e 2 apresentam-se com um elétron desemparelhado, conforme a Figura 1.15.

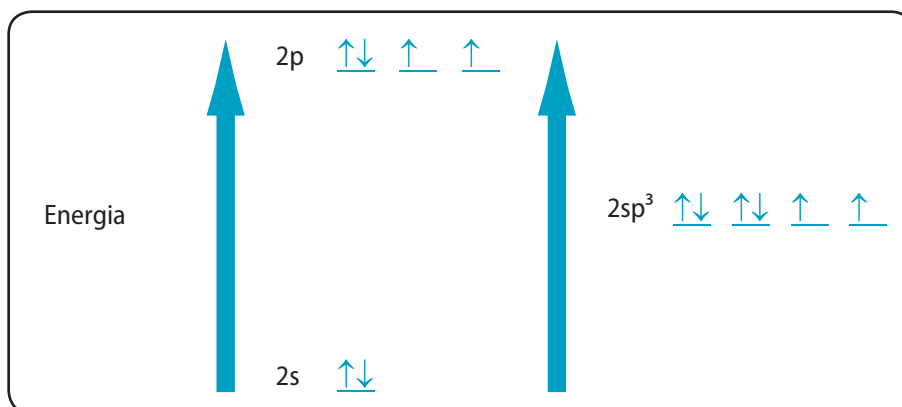


Figura 1.15 - Estados fundamental e hibridizado sp<sup>3</sup> do átomo de oxigênio

O oxigênio pode, portanto, receber 2 elétrons, um em cada orbital incompleto para formar 2 ligações químicas. O átomo de oxigênio adquire **geometria angular**, contudo o ângulo entre as ligações O-H na molécula de água é de 104,5°, menor que o ângulo de 109° na molécula de metano. Isso acontece porque os orbitais atômicos sp<sup>3</sup> que possuem um par de elétrons não ligantes ocupam uma nuvem eletrônica mais esparramada e isso causa repulsão nas nuvens eletrônicas das ligações O-H, diminuindo o ângulo H-O-H. Veja a Figura 1.16.

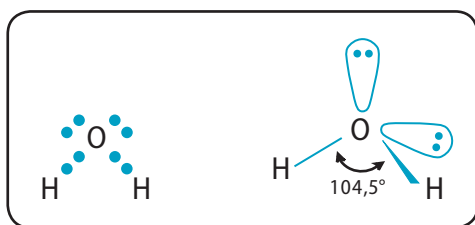


Figura 1.16 - Geometria angular da água

## 1.6 Polaridade das moléculas

Como vimos, a polaridade das ligações está relacionada com as diferenças de eletronegatividade entre os átomos envolvidos. A **polaridade das moléculas** é o resultado da **somatória vetorial** das polaridades individuais das ligações e das contribuições dos elétrons isolados na molécula.

Para moléculas **diatômicas**, a polaridade da molécula depende somente da polaridade dessa ligação. Se a ligação é polar, então a molécula como um todo tem um lado positivo (carga parcial positiva ou  $\delta+$ ) e outro negativo (carga parcial negativa ou  $\delta-$ ), apresentando momento dipolar ( $\mu$ ). Uma seta é utilizada para indicar a direção da polaridade, sendo que a ponta da seta está voltada para o átomo mais eletronegativo. Veja a molécula de ácido clorídrico, na Figura 1.17. Outros exemplos encontram-se mostrados na Tabela 1.4, em que  $\mu$  é o momento dipolar, medida da polaridade da molécula.

Isto é, formadas por apenas dois átomos e uma ligação

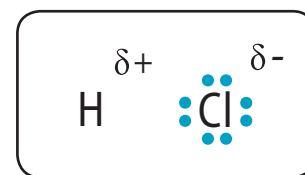


Figura 1.17 - Polaridade da molécula de HCl

Molécula	Momento dipolar (Debye - D)	Polaridade
Hidrogênio, H <sub>2</sub>	$\mu = 0$	Molécula apolar
Cloro, Cl <sub>2</sub>	$\mu = 0$	Molécula apolar
Ácido bromídrico, HBr	$\mu = 0,82$	Molécula polar
Ácido clorídrico, HCl	$\mu = 1,08$	Molécula polar

Tabela 1.4 - Momentos dipolares de algumas moléculas diatômicas

Para moléculas **triatômicas**, além da diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos na ligação, a geometria da molécula tem importância para se saber se ela é ou não polar.

O **dióxido de carbono**, por exemplo, é uma molécula apolar. As duas ligações C-O são polares (O é mais eletronegativo do que o C), mas a molécula é apolar. Isso porque ela é linear. Na Figura 1.18, podemos verificar que o deslocamento da carga elétrica para um átomo de oxigênio é compensado, exatamente, pelo deslocamento da carga elétrica para o outro. Os centros de carga positiva e negativa estão na mesma direção. No que diz respeito à molécula como um todo, os dipolos opostos se cancelam.

A molécula de **água** é polar devido a sua geometria angular. A Figura 1.18 mostra que os dipolos individuais da ligação H-O contribuem para acumular a carga negativa no átomo de oxigênio. Assim, o átomo de oxigênio é a parte negativa do dipolo e os átomos de hidrogênios as partes positivas.

A **amônia**, por exemplo, de geometria piramidal trigonal, também é uma molécula polar. Já a molécula de trifluoreto de boro possui geometria plana trigonal e é uma molécula apolar. Veja a Figura 1.18.

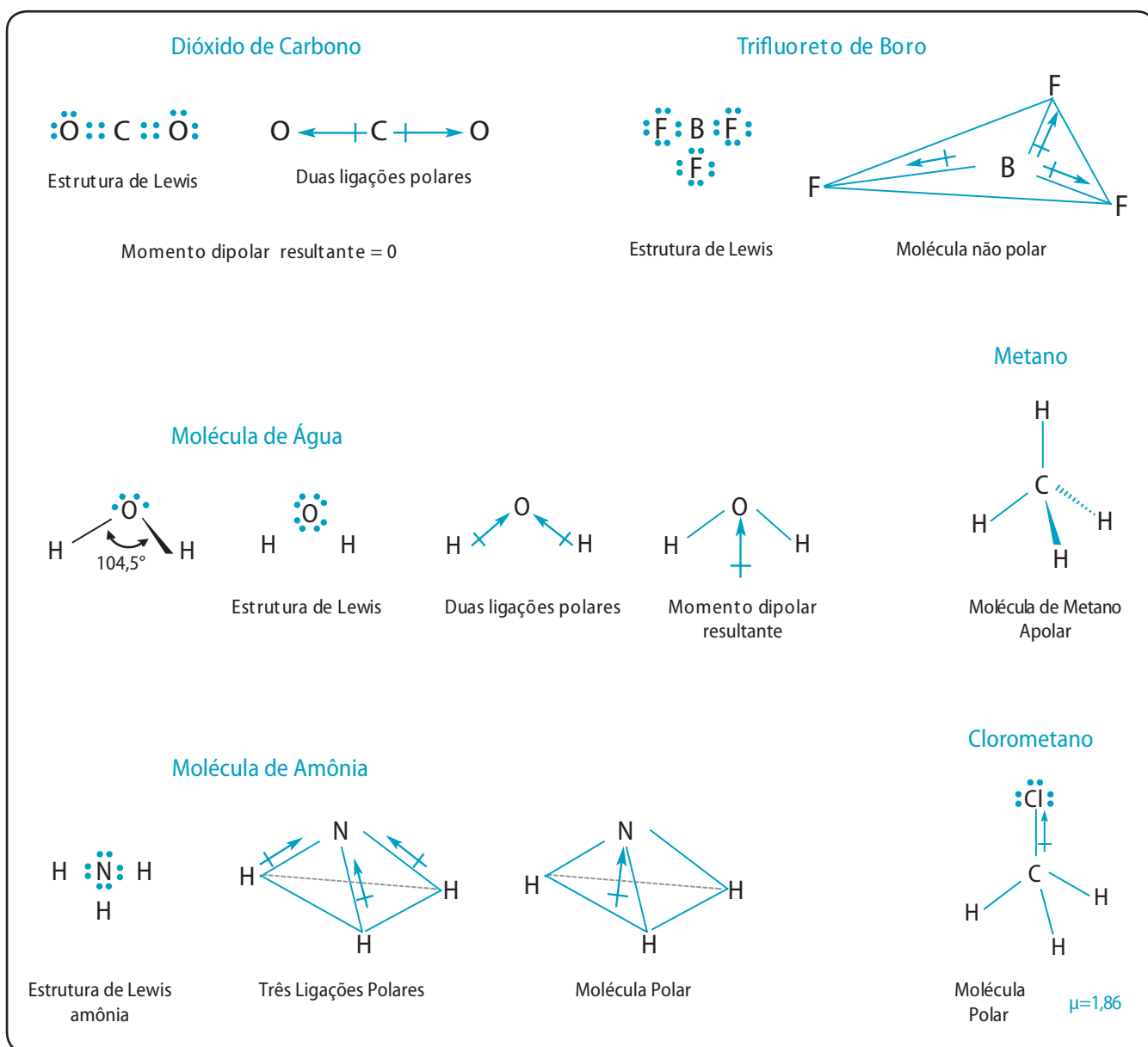


Figura 1.18 - Geometria e polaridade de algumas moléculas



Como os átomos de carbono e de hidrogênio possuem eletro-negatividade muito próximas, ligações C-H são relativamente não polares, então, o **metano** de geometria tetraédrica é uma molécula apolar. Em contraste, ligações entre o carbono e elementos mais eletronegativos, tais como oxigênio, flúor e cloro, são polarizadas, isto é, os elétrons ligantes encontram-se mais distantes do átomo de carbono e mais próximos do átomo eletronegativo. Isso tem como consequência o desenvolvimento de uma carga parcial positiva (denotada  $\delta^+$ ) sobre o carbono, e de uma carga parcial negativa ( $\delta^-$ ) sobre o átomo eletronegativo. Por exemplo, na molécula de **clorometano**, a ligação C-Cl é covalente polar. Veja essas estruturas na Figura 1.18.

## 1.7 Interações intermoleculares

Até agora vimos ligações entre os átomos ou íons, entretanto as moléculas com ligações covalentes podem interagir com outras moléculas. Essas interações entre as moléculas são chamadas de **forças intermoleculares**. As ligações covalentes entre os diversos átomos influenciam a forma espacial molecular (geometria molecular), as energias de ligação e muitos aspectos do comportamento químico. No entanto, as **propriedades físicas** de líquidos e sólidos moleculares são relativas, em grande parte, às forças **intermoleculares**. Por meio do entendimento da natureza e da intensidade das forças intermoleculares, poderemos relacionar a composição e a estrutura das moléculas com as respectivas propriedades físicas.

Isto é, às forças existentes entre as moléculas.

*Mas como essas forças intermoleculares se originam?*

Vejamos inicialmente as principais diferenças microscópicas existentes entre os três estados de agregação da matéria. No estado gasoso, as moléculas encontram-se bastante separadas, movimentando-se com muita liberdade. Já no estado líquido, elas se encontram mais próximas e unidas, movimentando-se com menor liberdade. No estado sólido, temos as moléculas bem organizadas e ainda unidas, com seu movimento muito restrito.

A intensidade das forças intermoleculares em diferentes substâncias varia em uma grande faixa, mas elas são muito mais fracas

que as ligações iônicas ou covalentes, portanto é necessário menos energia para vaporizar um líquido ou fundir um sólido que para quebrar ligações covalentes em moléculas. Na mudança de estado físico, quebram-se apenas as forças intermoleculares, as moléculas em si continuam intactas. Por exemplo, necessita-se apenas 16 kJ/mol pra vencer as atrações intermoleculares entre as moléculas de ácido clorídrico (HCl) líquido e, assim, vaporizá-las. Em contraste, a energia necessária para dissociar HCl em átomos de H e Cl é de 431 kJ/mol. Portanto, quando uma substância molecular como HCl passar de líquida para gasosa, as moléculas em si, permanecem intactas.

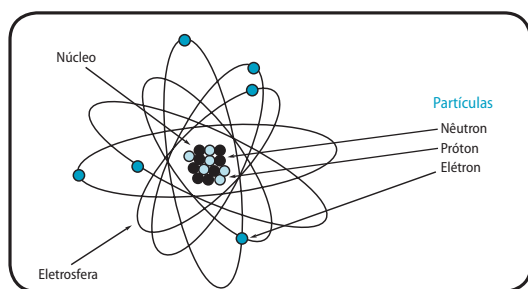


Figura 1.19 - Ebulição de um líquido

Muitas propriedades dos líquidos, incluindo os pontos de ebulição, refletem a intensidade das forças intermoleculares. Um líquido entra em ebulição quando se formam bolhas de seu vapor, conforme a Figura 1.19. As moléculas do líquido devem vencer as forças de atração intermolecular para se separarem e formarem um vapor. Quanto mais fortes as forças de atração, maior é a temperatura na qual o líquido entra em ebulição.

Da mesma maneira, o ponto de ebulição de um sólido aumenta à medida que as forças intermoleculares ficam mais fortes.

### *Que forças mantêm as moléculas neutras unidas?*

As forças intermoleculares são fundamentalmente de três tipos: **forças dipolo-dipolo**, de **dispersão de London** e de **ligação de hidrogênio**. Essas forças, em conjunto, são também chamadas de **forças de van der Waals**. Outro tipo de força atrativa, a **força íon-dipolo**, é importante em soluções. Todos esses quatro tipos de forças são de **natureza eletrostática**, envolvendo atrações entre espécies positivas e negativas. Todas tendem a ser até 15% menos fortes que as ligações covalentes ou iônicas.

A força íon-dipolo existe entre um íon e a carga parcial de uma molécula polar. As moléculas polares são dipolos, possuem um lado positivo e outro negativo. HCl é uma molécula polar, porque as eletronegatividades dos átomos de H e Cl são diferentes.

Forças dipolo-dipolo ocorrem em moléculas polares neutras. Essas moléculas se atraem quando o lado positivo de uma molécula está próximo do lado negativo de outra. As forças dipolo-dipolo são efetivas somente quando moléculas polares estão muito próximas, sendo elas geralmente mais fracas que as forças íon-dipolo. Veja Figura 1.20.

Não podem haver forças dipolo-dipolo entre átomos e moléculas apolares, entretanto, deve haver algum tipo de interação atrativa, porque gases apolares podem ser liquefeitos. As forças de dispersão de London surgem do movimento de elétrons em um átomo ou uma molécula, criando um momento de **dipolo instantâneo**. Assim, o dipolo temporário em uma molécula pode induzir um dipolo similar em outra molécula adjacente, fazendo com que os átomos sejam atraídos entre si. Dessa forma, as forças de dispersão de London se estabelecem em moléculas apolares como metano ( $\text{CH}_4$ ) e cloro ( $\text{Cl}_2$ ), por exemplo.

A ligação de hidrogênio é um tipo especial de atração intermolecular entre o átomo de hidrogênio em uma ligação polar (particularmente uma ligação H-F, H-O ou H-N) e um par de elétrons não compartilhado em um íon ou átomo pequeno e eletronegativo que esteja próximo (geralmente um átomo de F, O ou N em outra molécula).

As ligações de hidrogênio são geralmente mais fortes que as interações dipolo-dipolo que ocorrem em moléculas polares, que por sua vez, são mais fortes que as forças de dispersão de London que ocorrem em moléculas apolares. Assim, moléculas polares com interações através de ligação de hidrogênio possuem maior ponto de ebulição que moléculas que possuem interações dipolo-dipolo, desde que suas massas moleculares sejam iguais.

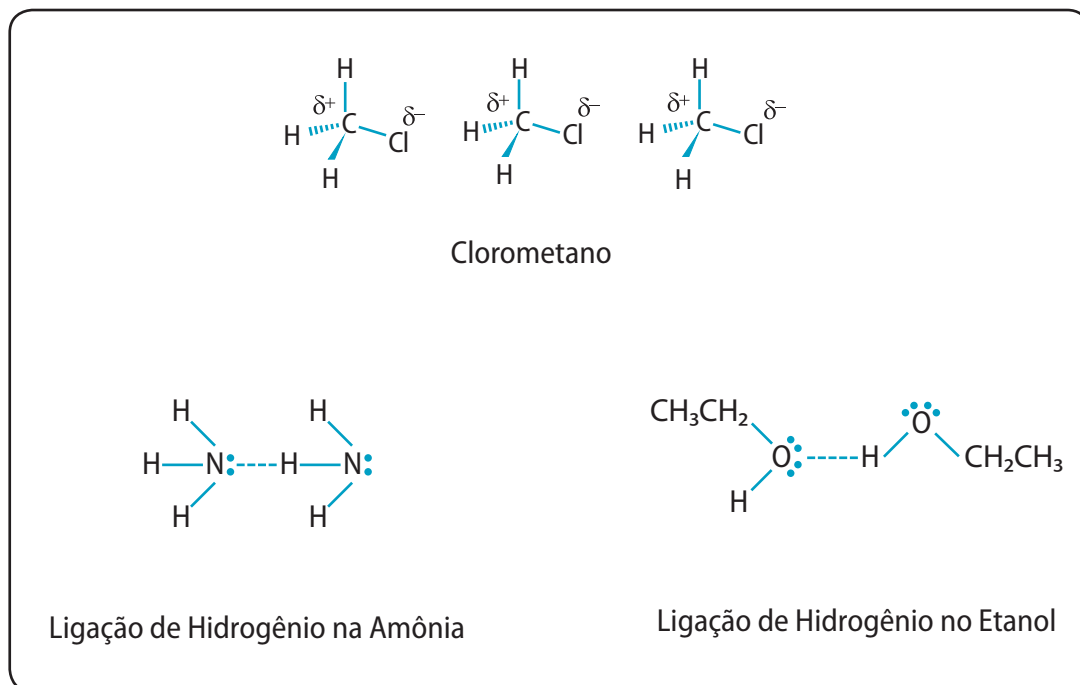


Figura 1.20 - Interação dipolo-dipolo entre as moléculas de clorometano e ligação de hidrogênio na amônia e no etanol

## Resumo

**Átomos** são os componentes básicos da matéria. Eles são as menores unidades de um elemento. Os átomos têm um **núcleo** que contém **prótons** e **nêutrons**; os **elétrons** movimentam-se no espaço ao redor do núcleo chamado de **eletrosfera**.

Os **elementos** podem ser classificados pelo **número atômico** - **Z** -, o número de prótons no núcleo de um átomo. Todos os átomos de um elemento qualquer têm o mesmo número atômico. O **número de massa** de um átomo é a soma do número de prótons e nêutrons. Os átomos de um mesmo elemento com os números de massa diferentes são conhecidos como **isótopos**.

Os átomos podem ganhar ou perder elétrons, formando partículas carregadas chamadas **íons**. Os átomos que perdem elétrons tornam-se íons carregados positivamente, os **cátions**; e os átomos que ganham elétrons tornam-se íons carregados negativamente, os **ânions**.

A **estrutura eletrônica** de um átomo descreve a energia e os arranjos dos elétrons ao redor do núcleo. Estes se arranjam ao redor

do núcleo em **camadas** (K, L, M, N, etc), que por sua vez estão divididas em **subcamadas** (s, p, d, f). Cada subcamada divide-se ainda em **orbitais**, que é a região de maior probabilidade de se encontrar os elétrons. Em um orbital podem existir, no máximo, dois elétrons.

A formação de **ligações** entre os átomos envolve interações de elétrons mais afastados do núcleo do átomo, seus **elétrons de valência**. A tendência dos átomos em ganhar, doar ou compartilhar elétrons segue a **regra do octeto**, o que pode ser visto como uma tentativa dos átomos em atingir a **configuração eletrônica** de um gás nobre. Existem dois tipos de ligações químicas mais importantes: a **ligação iônica**, oriunda de forças eletrostáticas que existem entre íons de cargas opostas, e a **ligação covalente**, que resulta do compartilhamento de elétrons por dois átomos, formando moléculas. Pode-se representar a distribuição eletrônica nas moléculas, usando as **estruturas de Lewis**, que indicam quantos elétrons de valência estão envolvidos na formação das ligações e quantos permanecem como pares de elétrons não compartilhados. Em ligações covalentes, os elétrons não estão necessariamente igualmente compartilhados entre dois átomos. Em uma **ligação covalente apolar**, os elétrons na ligação estão igualmente compartilhados entre dois átomos; em uma **ligação covalente polar**, um dos átomos exerce maior atração pelos elétrons (**eletronegatividade**) do que o outro.

As formas tridimensionais e o tamanho das moléculas (**geometria**) são determinados pelos respectivos ângulos e comprimentos das ligações. Em alguns átomos, entre eles o carbono, ocorre uma mistura de orbitais atômicos s, p e, algumas vezes, d, para formar **orbitais híbridos**. Esses orbitais híbridos repelem-se o máximo possível um do outro, desenvolvendo certo tipo de geometria para o átomo, e conseqüentemente, para a molécula, quando esse átomo liga-se com outros átomos. Na maioria das vezes, essa geometria está relacionada com cinco formas básicas: linear, piramidal trigonal, tetraédrica, bipiramidal e octaédrica.

Uma **molécula polar** é aquela cujos centros de carga positiva e negativa não coincidem, portanto ela tem um lado positivo e um lado negativo. Essa separação de cargas produz um **dipolo**, que é medido pelo **momento dipolar**.

As moléculas possuem atrações entre si chamadas de **forças intermoleculares**. As moléculas no estado **sólido** estão mais fortemente unidas que no estado **líquido**. No estado **gasoso**, as forças intermoleculares são desprezíveis. Os principais tipos de forças intermoleculares existentes em moléculas por ordem de maior à menor intensidade são: **ligação de hidrogênio**, **interação dipolo-dipolo** e **forças de dispersão de London**, que se estabelecem em compostos contendo ligações O-H, N-H e F-H, compostos polares e compostos apolares, respectivamente.



## Substâncias Inorgânicas

*Existem quatro classes principais de compostos inorgânicos: ácidos, bases, sais e óxidos. Neste capítulo, vamos estudar juntamente os ácidos e as bases, que são compostos relacionados; os sais, obtidos da reação de neutralização entre um ácido e uma base e; finalmente, os óxidos, compostos formados por oxigênio e um outro elemento.*

*A química é o estudo das mudanças ou reações. De fato, cada atividade dos seres vivos depende de reações químicas cuidadosamente reguladas. Sendo assim, vamos estudar também as equações químicas usadas para representar as mudanças químicas e o uso destas equações em estudos quantitativos.*





## 2. Substâncias Inorgânicas

### 2.1 Ácidos e bases

Existem, em nosso cotidiano, substâncias que apresentam sabor azedo, tais como o suco de limão e o vinagre. Há também, por outro lado, substâncias que apresentam sabor adstringente, ou seja, “amarram” a boca, como é o caso da banana quando verde. Esses dois tipos de sabores, o **azedo** e o **adstringente** caracterizam respectivamente os **ácidos** e as **bases**. No entanto, o sabor não é um bom critério para classificar substâncias, pois, por uma questão de segurança, não podemos provar substâncias químicas desconhecidas.

Muitos ácidos e bases são substâncias industriais e/ou domésticas e muitos deles são importantes componentes do nosso sangue. O ácido clorídrico, por exemplo, não é só um importante produto químico, mas também o principal constituinte do suco gástrico. Os ácidos e bases são eletrólitos comuns.

Os ácidos são substâncias que se ionizam em soluções aquosas para formar **íons hidrogênio** ( $H^+$ ). Como o átomo de hidrogênio possui somente um elétron, o íon hidrogênio é também conhecido como próton, portanto os ácidos são comumente chamados de **doadores de prótons**. As moléculas de diferentes ácidos podem ser ionizadas, produzindo diferentes números de íons  $H^+$ . O ácido

nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), por exemplo, é um **ácido monoprótico**, enquanto o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) é um **ácido diprótico**, que produz dois  $\text{H}^+$  por molécula de ácido.

**Bases** são substâncias que **aceitam íons  $\text{H}^+$**  ou reagem com estes íons. Elas produzem **íons hidróxido** ( $\text{OH}^-$ ) quando dissolvidas em água. Compostos iônicos de hidróxidos, como hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$ ) e hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) estão entre as bases mais comuns. Quando dissolvidos em água, dissociam-se em seus íons componentes, introduzindo íons  $\text{OH}^-$  na solução.

Compostos que não contêm íons hidróxidos podem também ser bases. A amônia ( $\text{NH}_3$ ), por exemplo, é uma base comum. Quando adicionada à água, aceita um íon  $\text{H}^+$  da molécula de água e, conseqüentemente, produz um íon  $\text{OH}^-$ .

Devemos também observar que os ácidos diferem em suas capacidades de doar prótons. Ácidos fortes, como o  $\text{HCl}$ , quando dissolvidos em água, ionizam-se quase totalmente. Os **ácidos fracos**, como o ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), quando dissolvidos em água ionizam-se apenas parcialmente. A força de um dado ácido fraco ( $\text{HA}$ ), em solução aquosa, pode ser descrita utilizando-se a expressão padrão para a **constante de equilíbrio**,  $K_{\text{eq}}$ .



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Na primeira expressão, observamos que  $\text{HA}$  representa um ácido fraco qualquer e  $\text{A}^-$  corresponde à base conjugada do ácido  $\text{HA}$ . Em soluções aquosas diluídas, a concentração da água  $[\text{H}_2\text{O}]$  é constante e de aproximadamente 55,5 M, sendo, portanto, incluída na constante de equilíbrio. Dessa forma, podemos reescrever a expressão da constante de equilíbrio utilizando um novo termo, chamado de **constante de acidez**,  $K_{\text{a}}$ .

$$K_{\text{a}} = K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

- **Ácido monoprótico**
- São ácidos que liberam um próton,  $\text{H}^+$ .
- **Ácido diprótico**
- São ácidos que liberam dois prótons.

Ácidos fortes possuem seus equilíbrios deslocados para a direita, apresentando, conseqüentemente, elevadas constantes de acidez. Já os ácidos fracos mostram um ponto de equilíbrio deslocado para a esquerda, o que resulta em valores sensivelmente menores de constantes de acidez.

As forças de ácidos são geralmente expressas em valores de  $pK_a$ , que nada mais é do que o logaritmo negativo da constante de acidez:  $pK_a = -\log K_a$ .

Um **ácido forte**, com  $K_a$  elevada, possui um **baixo valor de  $pK_a$** , enquanto um **ácido fraco**, com  $K_a$  baixa, apresenta um **alto valor de  $pK_a$** . A Tabela 2.1 apresenta valores de  $pK_a$  de alguns ácidos comuns:

	Ácido	Nome	$pK_a$	Base conjugada	Nome	
Ácido Fraco	$CH_3CH_2OH$	Etanol	16,0	$CH_3CH_2O^-$	Íon etóxido	Base Forte
	$H_2O$	Água	15,7	$HO^-$	Íon hidróxido	
	HCN	Ác. Cianídrico	9,2	$CN^-$	Íon cianeto	
▼	$CH_3COOH$	Ác. Acético	4,7	$CH_3COO^-$	Íon acetato	▲
	HF	Ac. Fluorídrico	3,2	$F^-$	Íon fluoreto	
Ácido Forte	$HNO_3$	Ác. Nítrico	-1,3	$NO_3^-$	Íon nitrato	Base Fraca
	HCl	Ác. Clorídrico	-7,0	$Cl^-$	Íon cloreto	

Tabela 2.1 - Forças de alguns ácidos comuns e suas bases conjugadas

Para saber se uma substância tem caráter ácido ou básico, os químicos desenvolveram uma escala que vai de 0 a 14. Por meio dessa escala, que mede o **potencial hidrogeniônico (pH)**, podemos ver que toda substância ácida tem pH entre 0 e 7, e as básicas, entre 7 e 14. O pH 7 é neutro, ou seja, nem ácido, nem básico.

O pH de uma solução, por sua vez, é o negativo do logaritmo da concentração de íon hidrogênio.

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

Suponha, por exemplo, que você conheça o pH de uma solução. Para encontrar a concentração de íons hidrogênio, você utiliza o antilog do pH:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Um refrigerante dietético com  $\text{pH} = 3,12$ , por exemplo, apresenta a seguinte concentração de íons hidrogênio:

$$[\text{H}^+] = 10^{-3,12} = 7,6 \times 10^{-4} \text{ Mol/L.}$$

Podemos conhecer também a concentração de íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) na solução. A relação entre os íons hidrogênio e hidróxido se estabelece pela equação:

$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ , portanto  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ , onde analogamente  $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$ .

O pH aproximado de uma solução pode ser determinado usando-se uma variedade de corantes ou **indicadores**. O **tornassol** é um indicador que se usa no laboratório, extraído de uma variedade de líquen. Ele adquire cor vermelha em meio ácido e azul em meio básico. Pode-se adquiri-lo em duas versões: o papel tornassol azul e o papel tornassol vermelho. Ambos consistem em tirinhas de papel contendo tornassol. A **fenolftaleína** é um outro exemplo de indicador.

Quando gotejamos fenolftaleína em uma substância dissolvida em água, ela ficará vermelha caso se trate de uma solução básica, porém, se a substância pertencer a outra função química, a fenolftaleína ficará incolor. O suco de repolho roxo também pode ser usado como indicador ácido-básico. Esse suco é normalmente roxo-azulado. Ao adicionarmos ácidos, ele se torna mais vermelho. A adição de uma base produz uma cor amarelada. Vinho tinto e suco de amora são dois outros exemplos de indicadores ácido-base.

Medidas exatas de pH são feitas por meio de instrumentos denominados **pH-metros**, que medem a condutividade elétrica da solução e possuem uma escala já graduada em valores de pH. Veja na Tabela 2.2, o pH de algumas substâncias do cotidiano.

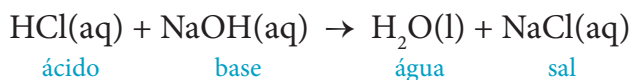
Substância	pH	[H <sup>+</sup> ] (Mol / L)	pOH	Caráter ácido-básico
Vinagre	2,8	1,6 x 10 <sup>-3</sup>	11,2	Ácido
Refrigerante	2,9	1,2 x 10 <sup>-3</sup>	11,1	Ácido
Laranja	3,8	1,6 x 10 <sup>-4</sup>	10,2	Ácido
Sangue	7,4	4,0 x 10 <sup>-8</sup>	6,6	Básico
Amônia	11,0	1,0 x 10 <sup>-11</sup>	3,0	Básico
Limpador de forno	11,7	1,9 x 10 <sup>-12</sup>	2,3	Básico
Água pura	7,0	1,0 x 10 <sup>-7</sup>	7,0	Neutro
Água da chuva	5,6	2,5 x 10 <sup>-6</sup>	8,4	Ácido
Água do mar	8,3	5,0 x 10 <sup>-8</sup>	5,7	Básico
Suco de limão	2,5	3,2 x 10 <sup>-3</sup>	11,5	Ácido

Tabela 2.2 - pH de algumas substâncias do cotidiano

## 2.2 Reação de neutralização e os sais

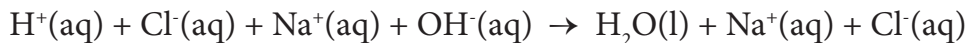
As soluções de ácidos e bases que acabamos de ver têm propriedades químicas muito diferentes. Quando juntamos uma solução de ácido e uma solução de base, ocorre uma **reação de neutralização**. Os produtos da reação não têm características de soluções ácidas nem de soluções básicas.

Por exemplo, na reação de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), formam-se produtos como o sal de cozinha (cloreto de sódio - NaCl) e água.

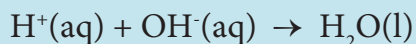


Por analogia a essa reação, o termo sal significa qualquer composto iônico cujo cátion vem de uma base, por exemplo, Na<sup>+</sup> de NaOH, e cujo ânion vem de um ácido, por exemplo, o ânion Cl<sup>-</sup>, que vem do ácido HCl. Em geral, a reação de neutralização entre um ácido e um hidróxido metálico produz água e sal. A solução resultante da reação de neutralização tem pH neutro, isto é, nem ácida nem básica.

Uma vez que HCl, NaOH e NaCl podem se dissociar em água formando íons, a equação iônica completa pode ser escrita como segue:

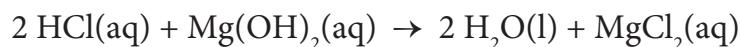


Conseqüentemente, a equação iônica simplificada é:



A equação acima resume a característica principal da reação de neutralização entre um ácido forte e uma base forte, isto é, os íons  $\text{H}^+(\text{aq})$  e  $\text{OH}^-(\text{aq})$  combinam-se para formar  $\text{H}_2\text{O}$ .

Por exemplo, o ácido clorídrico reage com o hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) para formar o sal de cloreto de magnésio e água:



Na Tabela 2.3, temos alguns exemplos de sais do cotidiano e suas aplicações.

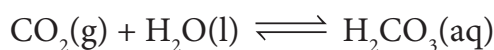
Nome	Fórmula	Aplicação
Bicarbonato de sódio	$\text{NaHCO}_3$	Antiácido
Carbonato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Expectorante
Carbonato de lítio	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Antidepressivo
Cloreto de amônio	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Acidificante do tubo digestório
Cloreto de sódio	$\text{NaCl}$	Soro fisiológico
Iodeto de sódio ou potássio	$\text{NaI} / \text{KI}$	Fonte de iodo para a tireoide
Permanganato de potássio	$\text{KMnO}_4$	Antimicótico
Sulfato de bário	$\text{BaSO}_4$	Contraste em radiografia intestinal
Sulfato de cálcio	$\text{CaSO}_4$	Gesso para imobilizações
Sulfato de ferro II	$\text{FeSO}_4$	Fonte de ferro para anêmicos

Tabela 2.3 - Sais do cotidiano e suas aplicações

## 2.3 Óxidos

**Óxido** é todo composto químico formado pelo **oxigênio e um outro elemento**. Classificam-se em óxidos metálicos e não metálicos.

Os **óxidos não metálicos**, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), reagem com água para produzir íons  $\text{H}^+$ . São, portanto, substâncias ácidas, embora não possuam nenhum átomo de H em sua estrutura. O dióxido de carbono, por exemplo, dissolve-se em água em pequena extensão, e parte das moléculas dissolvidas reage com água para formar um ácido fraco, o ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ).



O ácido carbônico ioniza-se também em pequena extensão para formar o íon hidrogênio  $\text{H}^+$  e o íon hidrogenocarbonato (bicarbonato),  $\text{HCO}_3^-$ :



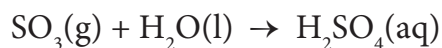
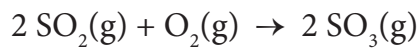
O íon  $\text{HCO}_3^-$  também é um ácido e ioniza-se para formar o íon carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ :



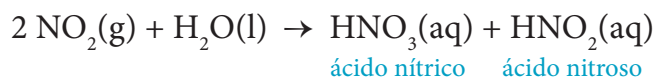
Essas reações são importantes em nosso dia a dia. O dióxido de carbono é encontrado normalmente em pequenas quantias na atmosfera, de modo que a água da chuva é sempre ligeiramente ácida. No corpo humano, o dióxido de carbono está dissolvido no sangue, onde os íons  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  executam uma importante ação de tamponamento.

Óxidos como o  $\text{CO}_2$ , que podem reagir com a água para formar íons  $\text{H}^+$ , são conhecidos como **óxidos ácidos**. Entre outros óxidos ácidos incluem-se os de enxofre e nitrogênio, que podem estar em quantidades significativas no ar poluído e levar à formação de ácidos e outros poluentes. Por exemplo, o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) pode reagir com o oxigênio para formar o trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), que por sua vez reage com a água e forma o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):





O dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) reage com a água para formar os ácidos nítrico e nitroso.



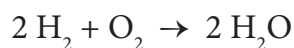
Esses óxidos gasosos são provenientes da queima de combustíveis fósseis, como o carvão e a gasolina. Os óxidos misturam-se com a água e outros produtos químicos na troposfera, e a chuva que se forma é ácida, **chuva ácida**, causando vários problemas ambientais.

Os **óxidos metálicos** podem formar soluções básicas, caso se dissolvam em água e são conhecidos como **óxidos básicos**. O exemplo mais conhecido é o do óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), cal ou cal viva.

Esse óxido reage com a água para formar o hidróxido de cálcio, chamado de cal hidratada. Esse composto, embora ligeiramente solúvel em água (0,17 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$  a 10 °C), é amplamente utilizado na indústria metalúrgica e de construção, no saneamento, no controle da poluição e na agricultura para corrigir o pH do solo.

## 2.4 Equações químicas

As reações químicas são representadas de forma concisa pelas **equações químicas**. Quando o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) entra em combustão, por exemplo, reage com o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) do ar para formar água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Escrevemos a seguinte equação química para essa reação:

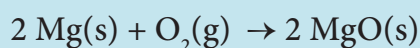


Nela, o sinal “+” significa “**reage com**” e a seta significa “**produz**”. As fórmulas químicas à esquerda da seta representam os **reagentes** e as fórmulas à direita, representam as substâncias produzidas na reação, chamadas **produtos**. Os números diante das fórmulas são os **coeficientes**. O numeral 1, em geral, não é representado.

Uma vez que os átomos não são formados nem destruídos em uma reação, a equação química deve ter, em cada lado da seta, um número igual de átomos de cada elemento. Quando essa condição é satisfeita, diz-se que a equação está balanceada. Considerando o exemplo anterior, temos do lado direito da equação duas moléculas de água, sendo que cada uma delas possui dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio, portanto temos 4 átomos de hidrogênio e 2 de oxigênio dos dois lados da **equação química balanceada**.

Temos vários tipos de reações, entre as quais destacam-se as reações de combinação, reações de decomposição e reações de oxidação.

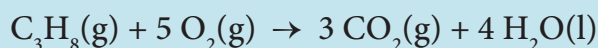
Em uma **reação de combinação**, duas ou mais substâncias reagem para formar um produto. Por exemplo, magnésio metálico queima-se ao ar ( $O_2$ ), com uma claridade ofuscante, para produzir óxido de magnésio ( $MgO$ ). Essa reação é usada para produzir a chama brilhante gerada por sinais luminosos.



Em uma **reação de decomposição**, uma substância sofre reação para produzir duas ou mais substâncias. Por exemplo, carbonatos metálicos decompõem-se para formar óxidos metálicos e dióxido de carbono quando aquecidos. A decomposição do carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ) é um importante processo comercial. Calcário ou conchas do mar, constituídos basicamente de  $CaCO_3$ , são aquecidos para preparar a cal  $CaO$ , usada para fabricar vidro e produzir argamassa para assentar tijolos.



As reações de combustão são reações rápidas que liberam energia. A maioria das reações de combustão envolve  $O_2$  do ar como reagente. Hidrocarbonetos sofrem combustão no ar, reagem com  $O_2$  para formar gás carbônico ( $CO_2$ ) e água ( $H_2O$ ). A combustão do propano, um gás usado para aquecer residências e cozinhar, é descrita pela equação a seguir:



Muitas substâncias que nossos corpos utilizam como fonte de energia, a glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ), por exemplo, reage com o oxigênio ( $O_2$ ) formando  $CO_2$  e água  $H_2O$ , e gerando também energia, que é aproveitada para realizar nossos processos vitais.

## 2.5 Estequiometria de reação ou cálculos estequiométricos

**Estequiometria** é o estudo da relação quantitativa entre fórmulas químicas e equações químicas. Pode-se usar a estequiometria, por exemplo, para medir a concentração de ozônio na atmosfera, determinar o rendimento do ouro a partir de um mineral ou avaliar diferentes processos para converter carvão em combustíveis gasosos. O entendimento do conceito de estequiometria baseia-se na **lei de conservação da massa**, a qual diz que na natureza nada se perde, nada se cria, tudo se transforma, isto é, os átomos não são criados nem destruídos em uma reação química. Os mesmos números e tipos de átomos devem estar presentes antes e depois de uma reação química. Uma equação química balanceada mostra números iguais de átomos de cada lado da equação.

Muitas **informações quantitativas** podem ser descritas a partir de **fórmulas químicas** e **equações químicas balanceadas** pelo uso de massas atômicas ou pesos atômicos. Os pesos atômicos dos elementos estão listados na Tabela Periódica.

*Mas como relacionar o número de átomos e moléculas em uma equação química com as quantidades que medimos no laboratório?*

Embora não possamos medir diretamente o número de átomos, podemos determinar indiretamente seus números se conhecermos suas massas.

A **massa molecular** de um composto é igual à soma das massas atômicas dos átomos em sua fórmula química. Se a fórmula é molecular, a massa molecular é também chamada de **peso molecular**. O ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), por exemplo, possui massa molecular igual a 98,1u (u = unidade de massa atômica). A massa molecular da glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) é:  $6 (12,0 \text{ u}) + 12 (1,0 \text{ u}) + 6 (16,0 \text{ u}) = 180,0 \text{ u}$ .

Mesmo as menores amostras com que trabalhamos no laboratório contêm enormes números de átomos, íons ou moléculas. Por exemplo, uma colher de chá de água (aproximadamente 5 mL) contém  $6,02 \times 10^{23}$  moléculas de água, um número tão grande que praticamente dificulta a compreensão. Assim, os químicos inventaram uma unidade de contagem especial para descrever números grandes de átomos e moléculas, isto é, o **mol**. Um mol é a quantidade de matéria que contém tantos objetos (átomos, moléculas ou o que consideramos) quantos números de átomos em exatamente 12g de  $^{12}\text{C}$  isotopicamente puro. A partir de experimentos, os cientistas determinaram que esse número é  $6,0221421 \times 10^{23}$  e o chamaram de **número de Avogadro**. Portanto, 1 mol de átomos de  $^{12}\text{C}$  contém  $6,02 \times 10^{23}$  átomos de  $^{12}\text{C}$ ; 1 mol de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  contém  $6,02 \times 10^{23}$  moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ; e 1 mol de íons  $\text{NO}_3^-$  contém  $6,02 \times 10^{23}$  íons  $\text{NO}_3^-$ .

*Na sua famosa Lei, Avogadro explicou a lei dos volumes das combinações de gases de Gay-Lussac, estabeleceu a fórmula da água como  $\text{H}_2\text{O}$  ao invés de  $\text{HO}$ , distinguiu entre átomos e moléculas (tendo ele mesmo cunhado o termo molécula), distinguiu massas moleculares de massas atômicas e permitiu o cálculo de massas atômicas sem precisar recorrer às regras impostas por John Dalton. Avogadro tornou comum o uso da matemática em química, e pode ser considerado um dos fundadores da Físico-Química.*

A massa de um mol de átomos, moléculas ou íons é a massa molecular desse material expressa em gramas, a **massa molar**. Uma dúzia é sempre o mesmo número (12), independente se temos uma dúzia de ovos ou uma dúzia de bananas, porém, uma dúzia de ovos não tem a mesma massa que uma dúzia de bananas. Da mesma forma, um mol é sempre o mesmo número ( $6,02 \times 10^{23}$ ), mas um mol de diferentes substâncias terá diferentes massas. Então, por exemplo, 1 átomo de  $^{12}\text{C}$  tem massa de 12 u e 1 mol de  $^{12}\text{C}$  tem massa de 12 g, por outro lado 1 átomo de Cl tem massa de 35,5 u e 1 mol de Cl tem massa de 35,5 g. Observe que, quando tratamos com um isótopo de um elemento em particular, usamos a massa daquele isótopo; caso contrário, usamos a massa atômica média do elemento. Para outros tipos de substâncias, existe a mesma relação numérica entre a massa molecular (em u) e a massa (em gramas) de 1 mol de substância, como por exemplo, 1 molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  tem massa de 18 u e 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  tem massa de 18 g.

## Resumo

**Ácidos** são substâncias que se ionizam em água, liberando como íon positivo o íon hidrônio ( $H^+$ ), enquanto que **bases** são substâncias que, em água, ionizam-se liberando como íon negativo o íon hidróxido ( $OH^-$ ). Ácidos podem ser definidos ainda como substâncias que doam  $H^+$ , enquanto bases recebem o íon hidrônio ( $H^+$ ). **Os ácidos fortes** ionizam-se completamente em solução aquosa, enquanto os **ácidos fracos** ionizam-se apenas parcialmente. A extensão de ionização é expressa pela **constante de acidez**,  $K_a$ . Quanto maior o valor de  $K_a$ , mais o ácido ioniza-se e maior é a concentração de  $H^+$ . Consequentemente, mais forte é o ácido.

A concentração de  $H^+$  pode ser expressa em termos de pH: **pH =  $-\log [H^+]$** . A  $25^\circ C$ , o pH de uma solução aquosa **neutra** é 7,0; porém, o pH de uma solução **básica** está acima de 7,0 e o de uma solução **ácida** está abaixo de 7,0. O pH de uma solução pode ser medido com um medidor de pH ou pode ser estimado usando-se **indicadores ácido-base**.

A reação de um ácido com uma base fornece como produto um **sal**, formado a partir do íon positivo (cátion) proveniente da base e do íon negativo (ânion) proveniente do ácido. As propriedades ácido-base dos sais podem ser atribuídas ao comportamento de seus respectivos cátions e ânions.

**Óxidos** são compostos formados pelo oxigênio e um outro elemento, e se classificam em **óxido metálicos** e **não-metálicos**.

Uma **equação química** é formada por **reagentes** e **produtos** respectivamente nos lados esquerdo e direito da seta. Uma equação química balanceada mostra números iguais de átomos de cada tipo – também chamados **coeficientes**, em cada lado da equação, na frente das **fórmulas químicas**.

O conjunto de informações químicas quantitativas obtidas a partir de fórmulas químicas e equações químicas balanceadas pelo uso de massas atômicas é denominado de **estequiometria de reação**.

## Metais

*Os metais têm tido papel importante no desenvolvimento da civilização. A história antiga é normalmente dividida em Idade da Pedra, Idade do Bronze e Idade do Ferro, com base nas composições das ferramentas usadas em cada era. As sociedades modernas contam com uma variedade de metais para a fabricação de ferramentas, máquinas e outros itens. Os químicos e outros cientistas têm encontrado utilização até para os menos abundantes dos metais, à medida que buscam materiais para atender às necessidades tecnológicas em evolução.*

*Neste capítulo, consideraremos as formas químicas nas quais os elementos metálicos ocorrem na natureza e a reação de transferência de elétrons entre os metais – reação de oxidorredução. Estudaremos também a reatividade dos metais diante de ácidos e sais.*



## 3. Metais

### 3.1 Introdução

Os **elementos metálicos** estão presentes na natureza em **minerais**, os quais são substâncias inorgânicas sólidas encontradas em vários depósitos, ou minérios. Os componentes desejados de um minério devem ser separados dos componentes indesejados, chamados **ganga**. A metalurgia está preocupada com a obtenção dos metais a partir dessas fontes e com o entendimento e a modificação das propriedades dos metais.

Com exceção do ouro e dos metais do grupo da platina (Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt), a maioria dos elementos metálicos é encontrada na natureza em compostos inorgânicos sólidos chamados minerais. A Tabela 3.1 relaciona as principais **fontes minerais** de vários metais comuns. Comercialmente, as fontes mais comuns de metais são os minerais de óxido, sulfeto e carbonato. Os minerais de silicato são muito abundantes, mas geralmente são difíceis de concentrar e reduzir, portanto, a maioria dos silicatos não são fontes econômicas de metais.



Metal	Mineral	Composição
Alumínio	Bauxita	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Cromo	Cromita	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$
Cobre	Calcocita	$\text{Cu}_2\text{S}$
Cobre	Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$
Cobre	Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
Ferro	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Ferro	Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Chumbo	Galena	$\text{PbS}$
Manganês	Pirolusita	$\text{MnO}_2$
Mercúrio	Cinnabar	$\text{HgS}$

Tabela 3.1 Principais fontes minerais de alguns metais comuns

Observe que os minerais são identificados pelos nomes comuns em vez de seus nomes químicos. Os nomes dos minerais são geralmente baseados nos locais onde eles foram descobertos, na pessoa que os descobriu ou em algumas características como a cor. O nome *malaquita*, por exemplo, vem da palavra grega *mala-lache*, o nome de um tipo de árvore cujas folhas são da cor do mineral.

A **metalurgia** é a ciência e a tecnologia de extração de metais a partir de suas fontes naturais e de sua preparação para uso prático. Ela geralmente envolve várias etapas: **i)** mineração; **ii)** concentração do minério ou de outra forma de prepará-lo para tratamento adicional; **iii)** redução do minério para obter o metal livre; **iv)** refinamento ou purificação do metal; e **v)** mistura do metal com outros elementos para modificar suas propriedades. O último processo produz uma liga, um material metálico composto de dois ou mais elementos. Depois de ser minerado, um minério é geralmente triturado e moído e, a seguir, tratado para concentrar o metal desejado. O estágio de concentração baseia-se nas diferenças das propriedades do mineral não desejado que o acompanha. O minério de ferro bruto, por exemplo, é enriquecido e transformado em pelotas. Depois que um minério é concentrado, uma variedade de processos químicos é usada para obter o metal em pureza apropriada.

### 3.2 Propriedades físicas dos metais

Você provavelmente já segurou um pedaço de fio ou um ferro-lho de ferro. Estas substâncias, apesar de distintas umas das outras, compartilham determinadas similaridades que nos permitem classificá-las como metálicas. Uma superfície metálica limpa tem **brilho** característico. Além disso, os metais que podemos manusear com as mãos descobertas dão uma **sensação fria**, característica

relacionada com a **alta condutividade térmica** deles. Os metais também têm altas **condutividades elétricas**, ou seja, a corrente elétrica flui facilmente por eles. O fluxo de corrente ocorre sem qualquer deslocamento de átomos dentro da estrutura metálica e deve-se ao fluxo de elétrons do metal. A condutividade térmica de um metal geralmente se compara a sua condutividade elétrica. A prata e o cobre, por exemplo, que possuem os maiores índices de condutividades entre os elementos, também possuem os mais altos índices de condutividade térmica. Essa observação sugere que os dois tipos de condutividade têm a mesma origem nos metais.

Muitos metais são **maleáveis**, o que significa que podem ser moldados em folhas finas e dúcteis, ou seja, podem ser transformados em fios. Essas propriedades indicam que os átomos são capazes de deslizar uns em relação aos outros. Os sólidos iônicos ou cristais da maioria dos compostos covalentes não exibem tal comportamento. Esses tipos de sólidos são geralmente quebradiços e racham com facilidade. Considere, por exemplo, a diferença entre deixar cair um cubo de gelo e um bloco de alumínio em um chão de concreto.

Muitos metais formam estruturas sólidas nas quais os átomos estão arranjados como esferas que formam um agrupamento compacto. As propriedades dos metais podem ser explicadas de maneira qualitativa pelo **modelo de mar de elétrons**. Nesse modelo, o metal é visualizado como uma rede de cátions metálicos em um mar de elétrons de valência. Os elétrons estão confinados ao metal por meio de atração eletrostática aos cátions; estes estão uniformemente distribuídos pela estrutura. Os elétrons, entretanto, são móveis e nenhum elétron individual está confinado a qualquer íon metálico específico. Quando um fio metálico é conectado aos terminais de uma bateria, os elétrons fluem no sentido do terminal positivo para dentro do metal a partir da bateria no terminal negativo. A alta condutividade térmica dos metais também é explicada pela mobilidade dos elétrons, que permite a rápida transferência de energia cinética pelo sólido. A habilidade dos metais em deformar, terem maleabilidade e ductilidade pode ser explicada pelo fato dos átomos metálicos formarem ligações com muitos átomos vizinhos. As variações nas posições dos átomos realizadas no remodelamento do metal são parcialmente acomodadas pela distribuição dos elétrons.

### 3.3 Reações de oxirredução ou redox dos metais

Devido à abundância de elétrons existentes na superfície de metais, estes participam de uma maneira geral de reações de oxirredução, ou redox, que são reações nas quais elétrons são **transferidos** entre reagentes.

A corrosão do ferro (ferrugem) e de outros metais, como terminais de bateria automotiva, são processos de oxirredução. A corrosão da bateria resulta da reação do ácido de bateria ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com o metal da braçadeira. A Ferrugem ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) envolve a reação do oxigênio com o ferro na presença de água:



O metal que sofre corrosão **perde elétrons** e forma cátions, isto é, ocorre **oxidação**. O oxigênio é transformado da forma de  $\text{O}_2$  neutro para três íons de  $\text{O}^{2-}$ , isto é, torna-se negativamente carregado, ou seja, há **ganho de elétrons**, ocorrendo **redução**.

#### 3.3.1 Oxidação e redução

**Oxidação** é a **perda de elétrons**, enquanto **redução** é o **ganho de elétrons** por uma substância. Quando um reagente perde elétrons, outro tem de ganhá-los. A oxidação de uma substância é sempre acompanhada pela redução de outra, já que elétrons são transferidos entre elas.

#### 3.3.2 Número de oxidação

Antes de identificar uma reação de oxirredução, deve-se obter informações sobre os elétrons ganhos pela substância reduzida e sobre os perdidos pela substância oxidada.

**Número de oxidação** (Nox) de um átomo em uma substância é a **carga real do átomo** se ele fosse um íon monoatômico. Os números de oxidação (Nox) nos mantêm informados sobre os elétrons durante as reações químicas e são designados aos átomos pelo uso de regras específicas.

A oxidação de um elemento resulta em aumento no Nox, enquanto a redução é acompanhada pela diminuição no Nox. A oxidação é sempre acompanhada pela redução, produzindo reações de oxirredução ou redox.

Usam-se as seguintes **regras** para assinalar números de oxidação:

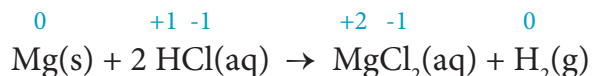
1. para um átomo na sua forma elementar, o Nox é sempre zero;
2. para qualquer íon monoatômico, o Nox é igual à carga do íon. Metais alcalinos do grupo 1A da tabela periódica possuem  $\text{Nox} = +1$ ; Metais alcalinos terrosos do grupo 2A da tabela periódica possuem  $\text{Nox} = +2$ . O grupo do alumínio, grupo 3A da tabela periódica, possui  $\text{Nox} = +3$ ;
3. geralmente, os não metais têm Nox negativo, apesar de alguns serem positivos. O Nox do oxigênio é -2, exceto em  $\text{H}_2\text{O}_2$  (água oxigenada), onde o Nox é -1. O Nox do hidrogênio é igual a +1, quando ligado a não metais, e igual a -1, quando ligado a metais. O Nox do Flúor é igual a -1 em todos os compostos binários e, quando combinado com o oxigênio como em oxianions, tem Nox positivo;
4. a soma dos Nox de todos os átomos em um composto neutro é zero. A soma dos Nox em um íon poliatômico é igual à carga do íon. Por exemplo, o Nox dos átomos de H, S e O na molécula neutra de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) é +1, +6 e -2, respectivamente. O Nox dos átomos de N e O no íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é +5 e -2, respectivamente.

### 3.3.3 Oxidação de metais por ácidos e sais

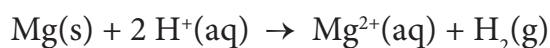
Existem vários tipos de reações redox. Por exemplo, reações de combustão são reações redox, porque o oxigênio elementar é convertido em compostos de oxigênio. A exemplo da gasolina, combustível para os carros, a glicose é o combustível para o nosso corpo. Ao inspirarmos o ar, a glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) reage com oxigênio ( $\text{O}_2$ ), sofrendo uma combustão. Como produtos dessa reação, temos gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), expirado por nós, e água, eliminada pelo suor e urina. Essa é uma reação de oxirredução, em que o oxigênio se reduz, passando de número de oxidação zero para -2; e a glicose se oxida, em que o átomo de carbono possui  $\text{Nox} = 0$  na glicose e passa a  $\text{Nox} = +4$  no gás carbônico.

Os metais podem reagir com um ácido ou com um sal metálico por meio de uma reação de oxirredução. Por exemplo, o magnésio

metálico (Mg) reage com ácido clorídrico (HCl) para formar cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>) e gás hidrogênio (H<sub>2</sub>). Observe a mudança do Nox dos átomos envolvidos na reação a seguir:



Assim, o Nox do magnésio muda de zero para +2. O aumento do número de oxidação indica que o átomo perdeu elétrons, logo foi oxidado. O íon H<sup>+</sup> do ácido diminui seu número de oxidação de +1 para zero, indicando que esse íon ganhou elétrons e com isso foi reduzido. O número de oxidação do íon cloreto (Cl<sup>-</sup>) permanece -1, tanto em HCl, quanto em MgCl<sub>2</sub>, e é um íon espectador na reação. A equação iônica simplificada é a seguinte:



Os metais podem também ser oxidados por soluções aquosas de vários sais. O ferro metálico, por exemplo, é oxidado a Fe<sup>2+</sup> por soluções aquosas de níquel, como nitrato de níquel, o Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(aq):

- Equação molecular



- Equação iônica simplificada



A oxidação do Fe<sup>0</sup> para formar Fe<sup>2+</sup> nessa reação é acompanhada pela redução do Ni<sup>2+</sup> a Ni.

### 3.3.4 Série de atividade

*Podemos determinar se um metal será oxidado por um ácido ou por um sal específico?*

Esta é uma pergunta de interesse prático. Por exemplo, considerando a reação descrita anteriormente, não seria sensato armazenar uma solução de nitrato de níquel em um recipiente de ferro, porque o nitrato de níquel dissolveria o recipiente.

Quando um metal é oxidado, ele parece ser destruído à medida que reage para formar vários compostos. A oxidação extensiva

pode levar ao mau funcionamento das peças de metal de maquinários ou à deterioração de estruturas metálicas.

Diferentes metais variam na facilidade com que são oxidados. O zinco (Zn) é oxidado por soluções aquosas de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), por exemplo; prata (Ag) não é, portanto Zn perde elétrons mais facilmente que Ag, isto é, Zn é mais fácil de oxidar que Ag.

A tabela dos metais dispostos em ordem decrescente de facilidade de oxidação é chamada **série de atividade** (ver Tabela 3.2). Os metais no topo da tabela, como os alcalinos e alcalinos terrosos da família 1A e 2A da tabela periódica, respectivamente, são mais facilmente oxidados, isto é, reagem mais facilmente para formarem compostos. Eles são chamados de **metais ativos**. Os metais na base da série de atividade, como os elementos de transição dos grupos 8B e 1B da tabela periódica, são muito estáveis e formam compostos iônicos com menos facilidade. Esses metais são chamados **metais nobres** por apresentarem baixa reatividade e são usados para fazer moedas e joias.

Metal	Grupo na tabela periódica	Reação de oxidação
Lítio	1A	$\text{Li(s)} \rightarrow \text{Li}^{\text{+}}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$
Potássio	1A	$\text{K(s)} \rightarrow \text{K}^{\text{+}}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$
Bário	2A	$\text{Ba(s)} \rightarrow \text{Ba}^{2\text{+}}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$
Cálcio	2A	$\text{Ca(s)} \rightarrow \text{Ca}^{2\text{+}}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$
Sódio	1A	$\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na}^{\text{+}}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$
Magnésio	2A	$\text{Mg(s)} \rightarrow \text{Mg}^{2\text{+}}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$
Alumínio	3A	$\text{Al(s)} \rightarrow \text{Al}^{3\text{+}}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-}$
Manganês	7B	$\text{Mn(s)} \rightarrow \text{Mn}^{2\text{+}}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$
Zinco	2B	$\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2\text{+}}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$
Cromo	6B	$\text{Cr(s)} \rightarrow \text{Cr}^{3\text{+}}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-}$
Ferro	8B	$\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2\text{+}}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$
Cobalto	8B	$\text{Co(s)} \rightarrow \text{Co}^{2\text{+}}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$
Níquel	8B	$\text{Ni(s)} \rightarrow \text{Ni}^{2\text{+}}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$
Estanho	4A	$\text{Sn(s)} \rightarrow \text{Sn}^{2\text{+}}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$
Chumbo	4A	$\text{Pb(s)} \rightarrow \text{Pb}^{2\text{+}}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$

Hidrogênio	1A	$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
Cobre	1B	$\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
Prata	1B	$\text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$
Mercúrio	2B	$\text{Hg}(\text{l}) \rightarrow \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
Platina	8B	$\text{Pt}(\text{s}) \rightarrow \text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
Ouro	1B	$\text{Au}(\text{s}) \rightarrow \text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$

Tabela 3.2 - Série de atividade de metais em solução aquosa

A série de atividade pode ser usada para prever o resultado de reações entre metais e sais metálicos ou ácidos. Qualquer metal da Tabela 3.2 pode ser oxidado por íons do elemento abaixo dele. Por exemplo, o cobre (Cu) está acima da prata (Ag) na série, portanto o cobre metálico pode ser oxidado por íons prata:



A oxidação do cobre ( $\text{Cu}^0$ ) a íons cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) é acompanhada pela redução de íons prata ( $\text{Ag}^{1+}$ ) em prata metálica ( $\text{Ag}^0$ ).

Apenas os metais acima do hidrogênio na série de atividade são capazes de reagir com ácidos para formar  $\text{H}_2$ . Por exemplo, o Ni (Nox = 0) reage com  $\text{HCl}(\text{aq})$  ( $\text{H}^+$ , Nox = +1) para formar  $\text{H}_2$  (Nox = 0) e cloreto de níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ , Nox = +2).

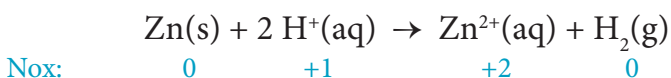


### 3.4 Reconhecendo reações de oxirredução

As **reações de oxirredução** ou redox estão envolvidas em uma grande variedade de processos importantes, incluindo a fabricação e ação de alvejantes e a respiração dos animais.

A reação de oxirredução ocorre quando os elétrons são transferidos do átomo oxidado para o átomo reduzido.

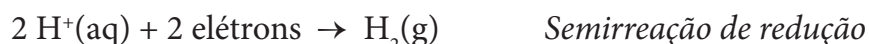
*Como saber se uma reação é de oxirredução?* Podemos saber mantendo-nos informados sobre o Nox de todos os elementos envolvidos na reação. Veja o exemplo:



Pode-se observar que o Nox do zinco muda de zero para +2 e o Nox do hidrogênio de +1 para zero, portanto, ocorre uma reação com transferência de elétrons. O Zn perde elétrons à medida que se transforma de Zn(s) em Zn<sup>2+</sup>(aq) e o hidrogênio ganha elétrons à medida que H<sup>+</sup> se transforma em H<sub>2</sub>. Se uma substância for oxidada, a outra deverá ser reduzida.

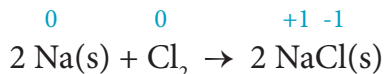
A substância que torna possível que uma outra substância seja oxidada é chamada de **agente oxidante** ou oxidante. O agente oxidante remove elétrons de outra substância, adquirindo-os para si mesmo, portanto o agente oxidante é reduzido. Analogamente, um **agente redutor** ou redutor é uma substância que fornece elétrons, fazendo, assim, com que outra substância seja reduzida. O agente redutor é oxidado no processo. Na reação que acabamos de descrever, o H<sup>+</sup>(aq) é o agente oxidante e o Zn(s) é o agente redutor.

Apesar da oxidação e redução ocorrerem simultaneamente, em geral é conveniente considerá-las como consistindo em dois processos separados, ou seja, no exemplo anterior houve: i) oxidação do Zn(s) e ii) redução do H<sup>+</sup>. As equações que mostram oxidação ou redução sozinhas são chamadas de **semirreações**. Na reação redox como um todo o número de elétrons perdidos na semirreação de oxidação deve ser igual ao número de elétrons ganhos na semirreação de redução.



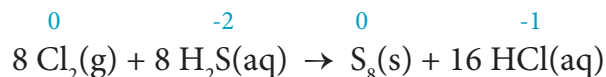
Observe que no processo de oxidação os elétrons são mostrados como produtos, enquanto que no processo de redução são mostrados como reagentes.

Um outro exemplo é a reação de cloro com sódio metálico. O cloro (Cl<sub>2</sub>) passa a Cl<sup>-</sup> (cloreto), tendo adquirido dois elétrons de dois átomos de sódio (Na). Dessa forma, o número de oxidação de cada átomo de cloro diminui de 0 para -1. Isso significa que o Cl<sub>2</sub> foi reduzido e é, portanto, o agente oxidante:

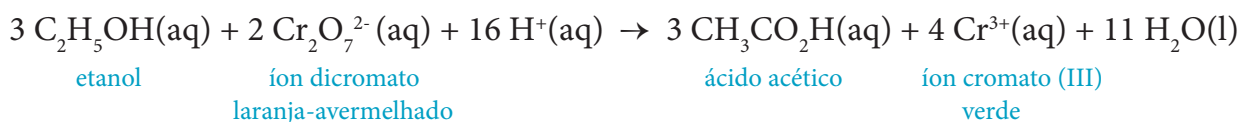




O gás cloro é amplamente utilizado como agente oxidante para tratar a água e o esgoto. Por exemplo, ele é capaz de remover o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) da água potável por meio da oxidação do sulfeto à substância simples enxofre, insolúvel. O  $\text{H}_2\text{S}$  tem um “cheiro de ovo podre” e é proveniente da decomposição da matéria orgânica ou de depósitos de materiais subterrâneos.



A reação redox entre o etanol e o íon dicromato é a base do teste usado no “álcoolteste” (teste para detectar motoristas alcoolizados). Quando o etanol, um álcool, é derramado em uma solução laranja-avermelhada do íon dicromato, esse é reduzido ao íon cromato verde, segundo a reação a seguir:



## Resumo

Os **elementos metálicos** estão presentes na natureza em minerais, que são substâncias inorgânicas sólidas encontradas em vários depósitos naturais, denominados minérios. Os metais possuem **altos índices de condutividade elétrica e térmica**, bem como **maleabilidade, brilho e superfície fria**.

Os elétrons na superfície dos metais participam de **reações de oxidorredução**, ou redox, que são reações onde ocorre **transferência de elétrons**. **Oxidação** é a perda de elétrons por uma substância, enquanto **redução** é o ganho de elétrons pela substância. Os **números de oxidação** nos metais nos informam sobre os elétrons transferidos na reação redox e são assinalados nos átomos pelo uso de regras específicas. A oxidação de um elemento resulta no aumento do número de oxidação do átomo, enquanto que a redução resulta na diminuição do número de oxidação. A oxidação é sempre acompanhada pela redução. A substância que se oxida é denominada de **agente redutor** e aquela que se reduz, de **agente oxidante**.

## Funções Orgânicas

*Neste capítulo, vamos reconhecer as diferentes **funções orgânicas**, relacionando-as com seus **grupos funcionais** e fórmulas estruturais.*



## 4. Funções Orgânicas

O elemento carbono forma um vasto número de compostos. Segundo o **Chemical Abstract**, que resume e classifica a literatura química, existem mais de 20 milhões de compostos orgânicos conhecidos, cada um com propriedades físicas únicas, como ponto de ebulição e ponto de fusão.

Aproximadamente 90% dos novos compostos sintetizados a cada ano contêm carbono. A **química orgânica** é o ramo da química que estuda os compostos de carbono, o qual tem número atômico 6 e é um elemento da segunda linha na tabela periódica. Muito embora o carbono seja o principal elemento dos compostos orgânicos, a maioria deles contém também hidrogênio, e muitos contêm nitrogênio, oxigênio, fósforo, enxofre, cloro e outros elementos.

*Mas por que o carbono é especial? O que o distingue dos demais elementos da tabela periódica?*

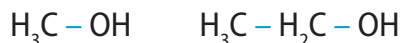
As respostas a essas perguntas se originam na capacidade dos átomos de carbono formarem longas cadeias e anéis de esqueleto carbonado. Somente o carbono, dentre todos os elementos, é capaz de formar uma imensa diversidade de compostos, do mais simples até o

espantosamente complexo: do metano, com apenas um átomo de carbono, até o DNA, com até dezenas de bilhões de átomos de carbono.

Nem todos os compostos de carbono são originários de organismos vivos. Os químicos hoje estão capacitados a sintetizar novos compostos orgânicos em laboratório. Medicamentos, corantes, polímeros, plásticos, aditivos alimentares, pesticidas e uma grande variedade de outras substâncias são preparadas em laboratório.

Na Química Orgânica, os compostos são classificados de acordo com grupos de átomos, chamados **grupos funcionais**. Esses grupos são responsáveis por algumas propriedades químicas e físicas características da substância e são ótimos critérios para uma classificação.

O conjunto de compostos com o mesmo grupo funcional recebe o nome de **função orgânica**. Assim, é possível prever que os compostos de uma mesma função orgânica devem apresentar algumas propriedades químicas e físicas muito semelhantes. As propriedades bioquímicas, porém, podem ser totalmente diferentes. Por exemplo, o metanol e o etanol pertencem a mesma função química, ou seja, possuem o mesmo grupo funcional (-OH), mas o etanol pode ser ingerido em doses moderadas, sem provocar graves danos à saúde, enquanto o metanol é muito mais tóxico, podendo causar cegueira após sua ingestão.



Metanol

Etanol

Função orgânica é o conjunto de substâncias com propriedades químicas semelhantes. Cada função apresenta átomos ou grupos de átomos (grupo funcional) que fazem parte da molécula e determinam suas propriedades funcionais.

Veja a seguir um resumo das principais funções orgânicas.

## Sinopse das principais funções orgânicas

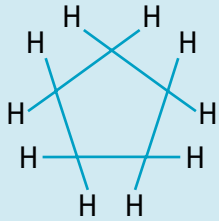
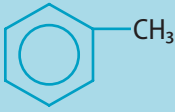


Hidrocarbonetos – Compostos constituídos somente por átomos de carbono e hidrogênio		
Classificação	Características fundamentais	Exemplo - nomenclatura IUPAC e trivial
Alcano	Cadeia aberta Ligações simples	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <p>Etano</p>
Alceno	Cadeia aberta Uma ligação dupla	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array}$ <p>Eteno</p>
Alcino	Cadeia aberta Uma ligação tripla	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ <p>Etino</p>
Alcadieno	Cadeia aberta Duas ligações duplas	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ <p>Propadieno</p> $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>Buta-1,3-dieno</p>
Cicloalcano	Cadeia fechada Ligações simples	 <p>Ciclopentano</p>
Aromático	Presença de grupo aromático (benzeno)	 <p>Tolueno</p>

Tabela 4.1 - Hidrocarbonetos

Funções oxigenadas		
Nome	Grupo funcional	Exemplos
Álcool	$\begin{array}{c}   \\ -C-OH \\   \end{array}$ <p>grupo hidroxila em carbono saturado</p>	$H_3C-OH$ Metanol
Fenol	 <p>grupo hidroxila ligado no anel benzênico</p>	 <p>fenol ou hidroxibenzeno</p>
Éter	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -C-O-C- \\   \quad   \end{array}$	$H_3C-O-CH_3$ dimetil éter ou metoximetano
Aldeído	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C-H \\   \end{array}$ <p>formila</p>	$\begin{array}{c} O \\ // \\ H-C-H \end{array}$ <p>metanal ou aldeído fórmico</p>
Cetona	$\begin{array}{c} O \\    \\ -C-C-C- \\   \quad   \end{array}$ <p>carbonila</p>	$\begin{array}{c} O \\    \\ H_3C-C-CH_3 \end{array}$ <p>propanona ou dimetilcetona</p>

Ácido carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—H} \end{array}$ carboxila	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H—C—O—H} \end{array}$ ácido metanoico ou ácido fórmico
Sal de ácido carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—Metal}^+ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—C—O—Na}^+ \end{array}$ etanoato de sódio ou acetato de sódio
Éster	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{—C—O—CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ etanoato de etila ou acetato de etila
Halogeneto de ácido carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—X} \end{array}$ X=halogênio	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{—C—Cl} \end{array}$ cloreto de propanoila ou cloreto de propionoila
Anidrido de ácido carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{—C—O—C—} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H—C—O—C—H} \end{array}$ anidrido metanoico ou anidrido fórmico

Tabela 4.2 - Funções Oxigenadas



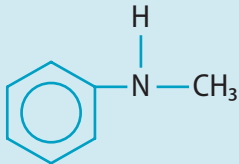
Funções nitrogenadas		
Nome	Grupo funcional	Exemplos
Amina	$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array} \begin{array}{c}   \\ -N- \\   \end{array}$	$H_3C - NH_2$ metilamina (amina primária)   N-metilanilina (amina secundária)  $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ H_3C - N - CH_3 \end{array}$ trimetilamina (amina terciária)
Amida primária	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ NH_2 \end{array}$	$H_3C - C \begin{array}{l} // O \\ \backslash NH_2 \end{array}$ etanamida ou acetamida
Nitrocomposto	$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array} NO_2$	$H_3C - NO_2$ nitrometano
Nitrila	$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array} CN$	$H_3C - CN$ etanonitrila

Tabela 4.3 - Funções Nitrogenadas

Principais funções que contêm enxofre		
Nome	Grupo funcional	Exemplos
Tio-álcool	$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array} -SH$	$H_3C - SH$ metanotiol
Tio-éter	$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array} -S- \begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array}$	$H_3C - CH_2 - S - CH_3$ etil metil sulfeto
Ácido sulfônico	$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array} -SO_3H$	$H_3C - SO_3H$ ácido metanossulfônico

Tabela 4.4 - Principais funções que contêm enxofre

Outros compostos que contêm halogênios		
Nome	Grupo funcional	Exemplos
Composto de Grignard	$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array} -MgX$ $X = F, Cl, Br, I$	$H_3C - MgBr$ brometo de metilmagnésio
Derivados halogenados	$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array} -X$ $X = F, Cl, Br, I$	$H_3C - Cl$ clorometano ou cloreto de metila  $\begin{array}{cc} CH_2 & - & CH_2 \\   & &   \\ Cl & & Br \end{array}$ 1-bromo-2-cloroetano

Tabela 4.5 - Outros compostos que contêm halogênios

## Resumo

Os compostos orgânicos são classificados de acordo com certos átomos ou grupo de átomos – **grupo funcional** – existentes em suas cadeias. O conjunto de compostos orgânicos com o mesmo grupo funcional chama-se **função orgânica**. Compostos pertencentes à mesma função orgânica apresentam propriedades físicas semelhantes e reagem com outros compostos de maneira similar, porém, as propriedades biológicas podem ser muito diferentes. As funções orgânicas mais comuns são: hidrocarbonetos, haletos orgânicos, álcoois, éteres, fenóis, aldeídos, cetonas, aminas, ácidos carboxílicos, ésteres e amidas.

## Hidrocarbonetos

Vamos estudar neste capítulo as diferentes classes de hidrocarbonetos: *a) saturados*, como alcanos e cicloalcanos; *b) insaturados*, como alcenos e alcinos; e *c) hidrocarbonetos aromáticos*, nomeando-os por meio de regras de nomenclatura oficial e observando sua estrutura, propriedades físicas e ocorrência na natureza. Vamos estudar também o fenômeno da **isomeria**, constitucional e cis-trans, que ocorre nos hidrocarbonetos.



## 5. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos pertencem à classe mais simples de compostos orgânicos, porém não menos importante. Compostos diferentes como a gasolina, o polietileno de sacos de supermercado, o gás acetileno das soldas e a parafina das velas são todos materiais formados por hidrocarbonetos, ou seja, substâncias formadas apenas por carbono e hidrogênio. Os hidrocarbonetos podem se arranjar de maneira a formar cadeias carbônicas fechadas ou cíclicas e cadeias abertas. As ligações existentes entre os átomos de carbono nas cadeias carbônicas podem ser ligações simples, formando os **hidrocarbonetos saturados**, e duplas ou triplas ligações, formando os **hidrocarbonetos insaturados**.

### 5.1 Hidrocarbonetos saturados: Alcanos e Cicloalcanos

**Alcanos** e **cicloalcanos** são compostos orgânicos constituídos apenas de carbono (C) e hidrogênio (H), sendo os alcanos hidrocarbonetos acíclicos e os cicloalcanos hidrocarbonetos cíclicos. Todos os carbonos que constituem os hidrocarbonetos saturados possuem hibridização  $sp^3$ . Os alcanos são também conhecidos como **parafinas**, por possuírem pouca afinidade com outros compostos. Quando acíclicos, os alcanos apresentam a fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$ , onde  $n$  representa o número de carbonos. Os cicloalcanos apresentam fórmula geral  $C_nH_{2n}$ .

### 5.1.1 Nomenclatura dos alcanos

Em 1882, ocorreu em Genebra, Suíça, uma convenção de químicos de diversas partes do mundo para estabelecer regras de nomenclatura de compostos orgânicos, a serem utilizadas por toda a comunidade científica, a fim de facilitar a comunicação. O conjunto de regras resultantes dessa reunião passou a ser conhecido como Sistema de **Nomenclatura IUPAC**, sendo utilizado por químicos de todos os países.

International Union of Pure  
and Applied Chemistry.

Para saber mais acesse:  
[www.iupac.org](http://www.iupac.org)

#### A) Alcanos não ramificados

Os nomes dos quatro primeiros alcanos não ramificados **ou normais** são: metano, etano, propano e butano, respectivamente. Os nomes dos outros alcanos, com maior número de carbonos, são formados por um prefixo numérico seguido da terminação *ano*. Veja a tabela a seguir:

Fórmula*	Nº de carbonos	Nome
$\text{CH}_4$	1	Metano
$\text{CH}_3\text{CH}_3$	2	Etano
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	Propano
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	4	Butano
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$	5	Pentano
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$	6	Hexano
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$	7	Heptano
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{CH}_3$	8	Octano
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}_3$	9	Nonano
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{CH}_3$	10	Decano

Tabela 5.1 - Nome de alguns alcanos não ramificados ou normais

\* Nas representações das fórmulas devem-se utilizar colchetes para inserir unidades que se repetem e parênteses para as ramificações.

#### B) Alcanos ramificados

Alcanos ramificados são aqueles que apresentam grupos ou ramificações, ligados a uma cadeia maior, a cadeia principal. Para isso, obedece-se às seguintes regras:

- i) considerar como **cadeia principal** a cadeia carbônica mais longa e mais ramificada;
- ii) **numerar a cadeia principal** a partir da extremidade que resulte na menor soma possível dos números que indicam as posições das ramificações;
- iii) identificar e dar o nome às ramificações, colocando os nomes das **ramificações em ordem alfabética, antecedidas pelos números** que indicam suas **posições na cadeia principal**. As regras para a nomenclatura das ramificações são mostradas na Tabela 5.2. A repetição de uma ramificação é indicada pela adição do prefixo multiplicador correspondente (di, tri, tetra, penta etc.) antes do nome do grupo. Quando uma mesma ramificação aparece duas vezes no mesmo carbono, o número desse carbono deve ser repetido na sequência de números;
- iv) dar o nome do alcano correspondente à cadeia principal.

### C) Nomenclatura das ramificações

Os grupos substituintes ou ramificações da cadeia principal são resultantes da remoção de um hidrogênio de um carbono terminal de um alcano ramificado ou não, formando uma **valência livre**. Os grupos substituintes são, portanto, **radicais livres**, que podem ser exemplificados na estrutura a seguir com um ponto (.).

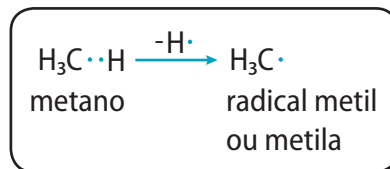


Figura 5.1 Radical livre do metano

Neste caso, dá-se o nome do alcano de origem, substituindo a terminação *ano* por *il* ou *ila*.

Veja o nome de algumas ramificações na tabela a seguir:



Estrutura	Nº de carbonos	Nome
$\text{CH}_3\cdot$	1	Metil
$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$	2	Etil
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$	3	n-Propil*
$\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{CH}_3$	3	Iso-propil
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$	4	n-Butil
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3$	4	Sec-Butil**
$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$	4	Terc-Butil***
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\cdot$	4	Iso-Butil****
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$	5	n-Pentil
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\cdot$	5	Iso-Pentil
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\cdot$	5	Neo-pentil*****

Tabela 5.2 - Nome de algumas ramificações ou substituintes

\* n = normal, usa-se para designar os alcanos não ramificados.

\*\* sec – usa-se quando a valência livre está sobre carbono secundário.

\*\*\* terc – usa-se quando a valência livre está sobre carbono terciário.

\*\*\*\* iso – usa-se quando a valência livre está em carbono primário (C nº 1) e existe uma metila ( $\text{CH}_3$ ) no penúltimo carbono.

\*\*\*\*\* neo – usa-se quando a valência livre está em carbono primário (C nº 1) e existem duas metilas ( $\text{CH}_3$ ) no penúltimo carbono.

Veja a nomenclatura de alguns alcanos ramificados.

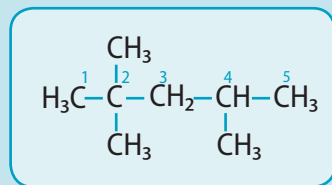


Figura 5.2 - 2,2,4-trimetilpentano

Neste exemplo, a cadeia principal é a maior sequência de átomos de carbono ligados consecutivamente (5 átomos). Inicia-se a numeração da esquerda para direita, pois dessa maneira obtém-se os menores números possíveis para os substituintes. Tem-se 3

substituintes e todos iguais ( $\text{CH}_3$ ), são grupos metil, portanto o nome do hidrocarboneto é: 2,2,4-trimetilpentano. Vejamos outro exemplo:

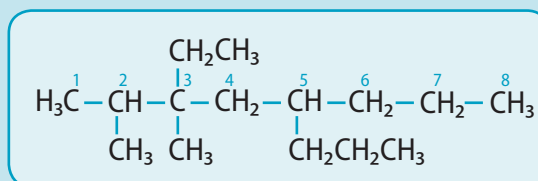


Figura 5.3 - 3-etil-2,3-dimetil-5-n-propiloctano

Nesse caso, os menores números para os substituintes são conseguidos quando numeramos a cadeia principal da esquerda para a direita. Temos 2 radicais metil, 1 etil e 1 n-propil. Damos o nome aos substituintes colocando-os em ordem alfabética, logo o nome do hidrocarboneto é: 3-etil-2,3-dimetil-5-n-propiloctano.

Entre número e letra, colocamos “-” (hífen) e entre números, colocamos “,” (vírgula). O prefixo *di* não conta na ordem alfabética.

No exemplo a seguir, temos dois substituintes, o terc-butil (o prefixo *terc* não conta na ordem alfabética) e o metil, logo o nome é 6-terc-butil-2-metilnonano:

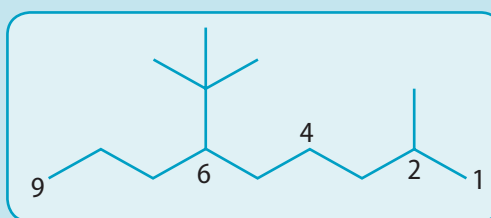


Figura 5.4 - 6-terc-butil-2-metilnonano

#### D) Nomenclatura dos cicloalcanos

A nomenclatura dos cicloalcanos é formada acrescentando-se o prefixo *ciclo* ao nome do alcano não ramificado de mesmo número de átomos de carbono.

Os nomes dos alcanos cíclicos ramificados são formados obedecendo-se as mesmas regras, menores números e ordem alfabética para os grupos substituintes, utilizados para os alcanos ramificados. Assim, temos a nomenclatura dos cicloalcanos mais simples conforme a Figura 5.5:

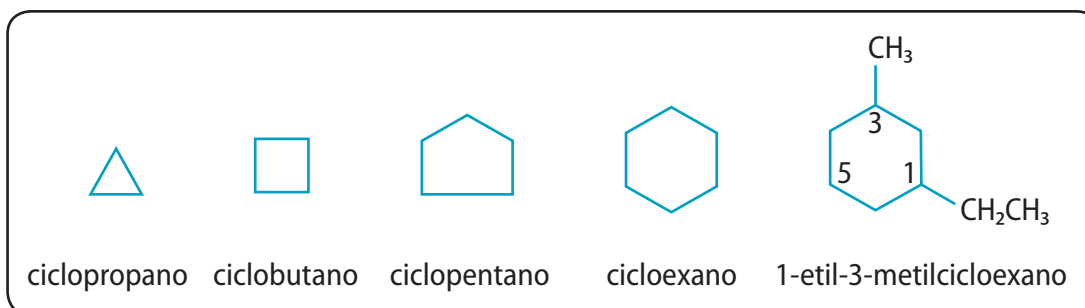


Figura 5.5 - Nomenclatura de alguns cicloalcanos

### 5.1.2 Ocorrência

Os alcanos e cicloalcanos são compostos amplamente encontrados na natureza. O metano é produto da decomposição anaeróbica de vegetais causada por bactérias. É encontrado nos pântanos, sedimentos lamacentos ou trato intestinal de animais. Ele também é produzido por decomposição de matéria orgânica em biodigestores. As maiores fontes de alcanos, no entanto, são o gás natural e o petróleo, largamente utilizados para suprir grande parte da demanda de energia requerida para manter o atual padrão de vida dos povos dos países industrializados.

- **Gás natural** – Consiste de aproximadamente 95% de hidrocarbonetos, sendo o restante constituído de nitrogênio, dióxido de carbono e, algumas vezes, sulfeto de hidrogênio. O principal componente do gás natural é o metano (90% de seu volume) e o etano (5 a 8%). Os hidrocarbonetos de maior massa molecular estão presentes em menor quantidade, considerando-se que alcanos com mais de 5 carbonos raramente constituem mais de 2% em volume da mistura.
- **Petróleo** – É um óleo escuro formado por uma mistura complexa de centenas de hidrocarbonetos, como alcanos, cicloalcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos. Para converter esse óleo em frações úteis, separam-se os componentes por meio de **destilação fracionada**, utilizando torres de destilação gigantes. Os componentes de mais baixa **temperatura de ebulição** (menor massa molar) são coletados no topo da coluna, e os componentes de maior temperatura de ebulição (maior massa molar) são separados e coletados em vários pontos mais baixos da coluna (Tabela 5.3).

Fração	Intervalo aproximado de ebulição (°C)	Intervalo aproximado do tamanho das moléculas
Gás	abaixo de 20	C1 - C4
Éter de petróleo	20 - 100	C5 - C7
Gasolina natural	40 - 205	C5 - C10 e cicloalcanos
Querosene	175 - 325	C12 - C18 e aromáticos
Óleo combustível	275 - 400	C12 - C25
Óleo lubrificante	400 - 500	C25 - C35
Asfalto	sólidos	Compostos policíclicos

Tabela 5.3 - Frações obtidas da refinação do petróleo

Essas diferentes frações são transformadas em milhares de produtos usados diariamente pelo homem, como medicamentos, pesticidas, plásticos, fibras sintéticas etc. Os n-alcanos C27 à C29 são encontrados formando a camada protetora de folhas e frutos e na cera de abelha.

Os alcanos, como todos os hidrocarbonetos, são **combustíveis**. A combustão ocorre segundo a seguinte equação, onde  $n$  é um número inteiro:



Do ponto de vista químico, ela apresenta pouca importância, uma vez que a molécula de hidrocarboneto é totalmente destruída, mas do ponto de vista prático, é extremamente importante, pois é a base da utilização dos alcanos como **fonte de energia**. O gás liquefeito do petróleo, constituído principalmente de propano e butano, é amplamente usado como fonte de energia na indústria e no lar. A queima de gás natural, gasolina, querosene e óleo combustível também envolvem a combustão de alcanos. Muitas vezes, a combustão ocorre de maneira incompleta, resultando na formação de carbono e/ou monóxido de carbono, substâncias consideradas de grande importância na indústria química. O carbono, obtido como um pó extremamente fino, é conhecido como “carbono preto”. Ele é utilizado como pigmento de tintas, na constituição de pneus para aumentar sua resistência e como matéria-prima na fabricação de fibras de carbono.

O monóxido de carbono é uma das mais importantes matérias-primas na indústria química. Por exemplo, ele pode ser convertido em metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e esse em metanal ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), ambos com inúmeras aplicações industriais, porém, é também um grande poluente.

Os alcanos reagem com cloro ou bromo, em presença de luz, dando origem a produtos em que um ou mais de seus átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de cloro ou de bromo. Um exemplo da importância industrial dessa reação é que a maioria do diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) e 25% do tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) produzidos na indústria química são obtidos pela cloração do metano em altas temperaturas. A maior parte do tetracloreto de carbono produzido (84%) é utilizada na fabricação de clorofluorocarbonos ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ), gases refrigeradores utilizados em geladeiras e ar-condicionados, sendo o restante empregado como fumigante para grãos, como solventes e compostos intermediários em reações químicas. O principal uso do diclorometano é como removedor de tintas (23%), “sprays” para aerosol (20%), produto para limpeza de peças na indústria eletrônica (7%) e como solvente e reagente em laboratórios químicos.

### 5.1.3 Propriedades físicas

À temperatura ambiente, os quatro primeiros alcanos (metano, etano, propano e butano) são gasosos. Alcanos C5 ao C17 são líquidos e a partir de C18 são sólidos.

Os alcanos são menos densos que a água. A **densidade** dos alcanos aumenta com o número de átomos de carbono. São **insolúveis em água**, devido a sua baixa polaridade e solúveis em solventes pouco polares como éter etílico, clorofórmio, benzeno e tolueno.

Os hidrocarbonetos saturados são **compostos apolares**, conseqüentemente, possuem **ponto de ebulição** (pe) mais baixo que a maioria dos outros compostos orgânicos, por possuírem forças atrativas fracas entre suas moléculas, isto é, forças de dispersão de London. Quanto maior a área superficial da molécula, maiores serão as forças atrativas entre elas. Conseqüentemente, os **pe** aumentam à medida que as cadeias carbônicas crescem, e diminuem à medida que as cadeias se tornam mais ramificadas e, portanto, com uma forma mais esférica. Algumas das propriedades físicas como ponto de ebulição, ponto de fusão e densidade para diferentes alcanos estão listadas na tabela a seguir:

Alcano	pe / ° C	pf / ° C	Densidade, g/mL, 20°C
Metano	-162,0	-182,5	0,5547
Etano	-88,5	-172,0	0,5090
Propano	-42,0	-184,7	0,5009
Butano	0,5	-138,3	0,5787
Pentano	36,1	-130,0	0,5572
Hexano	68,3	-95,0	0,6603
Octano	125,7	-56,8	0,7026
Decano	174,1	-29,7	0,7299

Tabela 5.4 - Propriedades físicas para diferentes alcanos; pe = ponto de ebulição; pf = ponto de fusão

#### 5.1.4 Estrutura dos alcanos

O átomo de carbono nos alcanos possui hibridização  $sp^3$ , isto é, os carbonos nos alcanos são ligados por ligações simples C-C ou **ligação saturada**, sendo que a ligação entre os carbonos é feita a partir de um orbital atômico  $sp^3$  de um carbono e um outro orbital atômico  $sp^3$  de outro átomo de carbono. A ligação entre C e H é do tipo  $sp^3-s$ . O ângulo entre as ligações simples C-H no metano é de  $109^\circ$ . Veja a Figura 5.6.

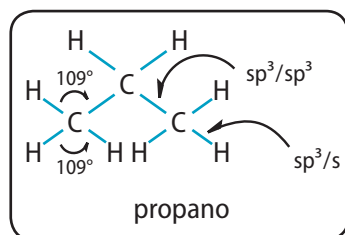


Figura 5.6 - Estrutura do propano mostrando a ligação simples  $sp^3-sp^3$  entre átomos de carbono e a ligação simples  $sp^3-s$  entre carbono e hidrogênio

#### 5.1.5 Estrutura dos cicloalcanos

Dos alcanos cíclicos, o **ciclopropano** e o **ciclobutano** são os mais instáveis. Essa instabilidade se deve, em parte, à **tensão angular do anel**, pois como todos os carbonos possuem hibridização  $sp^3$ , os ângulos entre as ligações C-C-C deveriam ser de  $109^\circ$ . Pela geometria do ciclopropano, tal ângulo é de  $60^\circ$  e de  $88^\circ$  para o ciclobutano. Esse desvio do ângulo tetraédrico ( $109,47^\circ$ ) resulta num decréscimo da superposição dos orbitais atômicos  $sp^3-sp^3$  dos carbonos, levando à criação de tensão no anel, diminuindo sua **estabilidade**.

Em todos os outros cicloalcanos com mais de cinco carbonos, os átomos se dispõem no espaço, afastando-se da forma plana e adotando conformações diversas, de modo que os ângulos das ligações carbono-carbono se aproximem o máximo possível do ângulo tetraédrico ( $109^\circ$ ).

O **cicloexano** e seus derivados podem adotar duas conformações, denominadas de **cadeira** (I) e de **bote** (II), conforme a Figura 5.7.

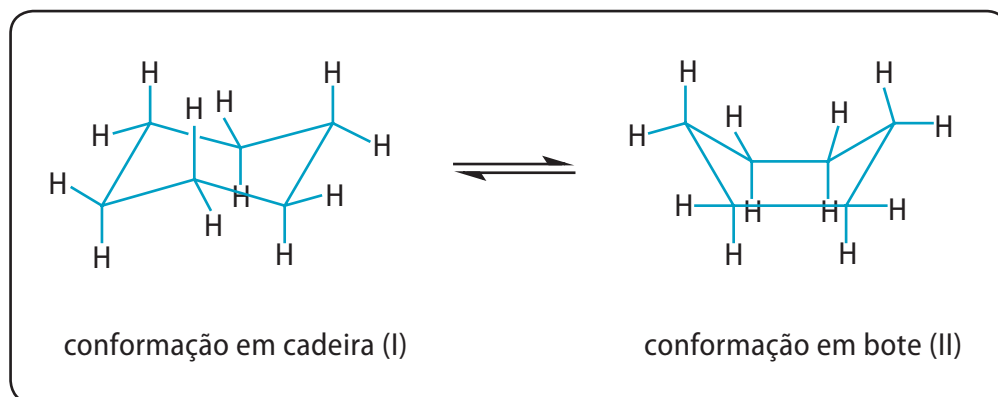


Figura 5.7 - Conformações do cicloexano e seus derivados

Nas duas conformações, de cadeira e de bote, é mantido o ângulo tetraédrico entre os carbonos, mas a conformação em cadeira é mais estável que a de bote, pois na primeira conformação existe menor repulsão entre os hidrogênios ligados aos carbonos. As duas conformações podem ser interconvertidas por meio de rotações em torno das ligações carbono-carbono. A conformação em cadeira possui dois tipos de hidrogênio. Os seis hidrogênios que se encontram perpendiculares ao plano que passa pelos quatro átomos de carbonos centrais são denominados **axiais** ( $H_a$ ) e os demais hidrogênios, **equatoriais** ( $H_e$ ), conforme a Figura 5.8.

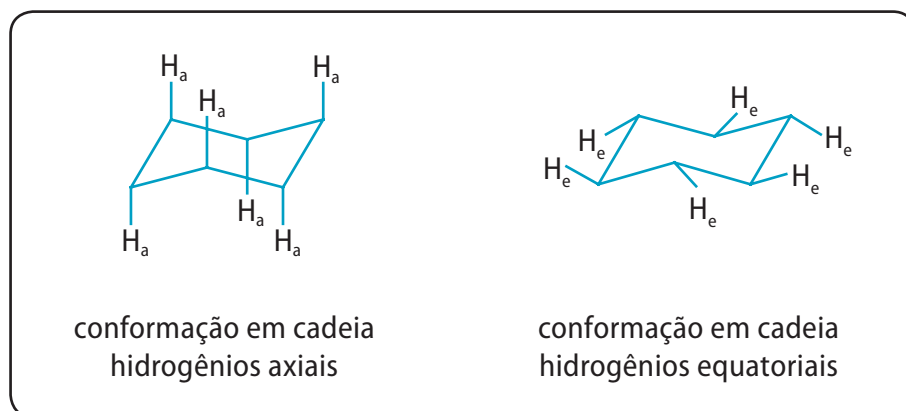


Figura 5.8 - Conformação em cadeira de hidrogênios axiais e equatoriais

### 5.1.6 Isomeria nos alcanos e cicloalcanos

**Isomeria** é o fenômeno pelo qual dois ou mais compostos de mesma fórmula molecular diferem entre si devido a diferentes distribuições dos átomos na molécula, ou seja, diferentes fórmulas estruturais no plano ou no espaço. Quando a diferença for no arranjo de seus átomos no plano, temos a **isomeria constitucional**, e quando a diferença for no espaço, temos a **isomeria espacial** ou **estereoisomeria**. Os isômeros apresentam diferentes propriedades físicas, químicas e biológicas, devido às fórmulas estruturais diferentes.

#### A) Isomeria constitucional

É aquela em que se distinguem os isômeros pelas suas **diferentes fórmulas estruturais planas**.

Os casos mais comuns de isomeria constitucional são:

- **Isomeria de cadeia ou de anel:** é aquela em que os isômeros possuem cadeias ou núcleos diferentes. No exemplo a seguir, o n-butano e o 2-metilpropano possuem a mesma fórmula molecular  $C_4H_{10}$ , mas diferentes arranjos de seus átomos no plano.

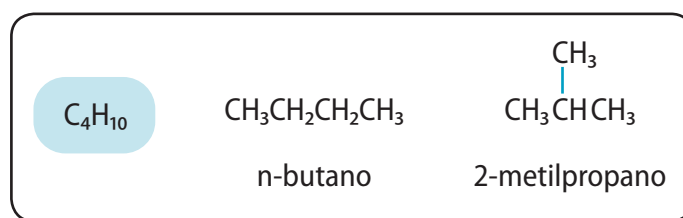


Figura 5.9 - Isomeria de cadeia ou de anel

- **Isomeria de posição:** ocorre quando os isômeros têm a mesma cadeia carbônica, mas diferem entre si pela posição de radicais ou de ligações dupla ou tripla.

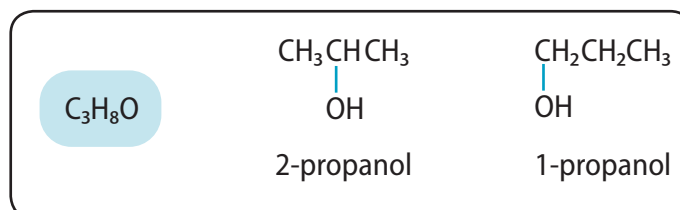


Figura 5.10 - Isomeria de posição



- **Isomeria de compensação ou metameria:** ocorre quando os isômeros diferem pela posição de heteroátomos na cadeia carbônica.

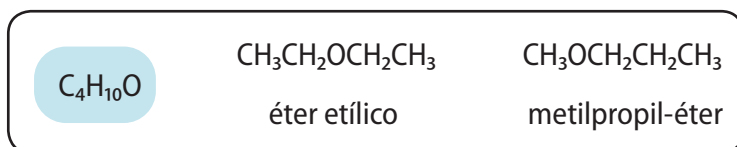


Figura 5.11 - Isomeria de compensação ou metameria

- **Isomeria de função:** ocorre quando os isômeros pertencem a diferentes funções químicas.

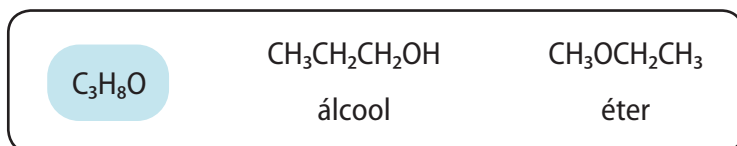


Figura 5.12 - Isomeria de função

### B) Isomeria espacial ou estereoisomeria

É aquela em que se distingue os isômeros por meio de suas diferentes fórmulas espaciais, isto é, no arranjo espacial de seus átomos. Esse tipo de isomeria divide-se em **isomeria geométrica** ou **isomeria cis-trans** e **isomeria óptica**. A isomeria geométrica ocorre em compostos cíclicos (cicloalcanos) e compostos que possuam dupla ligação (alcenos).

Os compostos cíclicos substituídos por outros átomos que não sejam o átomo de hidrogênio podem apresentar isômeros, conforme ilustrado na Figura 5.13, para as moléculas do 1,2-dimetilciclopentano. Esses compostos A e B possuem fórmula molecular  $C_7H_{14}$ , mas diferem entre si no arranjo dos átomos no espaço.

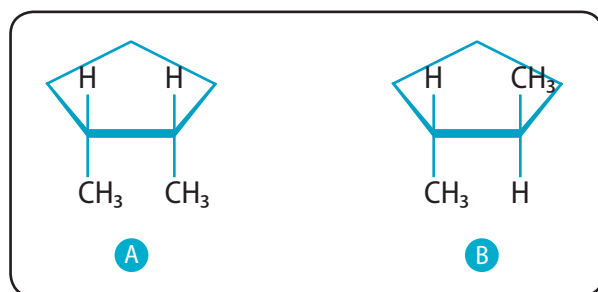


Figura 5.13 - Isomeria espacial ou estereoisomeria

No composto A, os dois grupos metila ( $-\text{CH}_3$ ) encontram-se em um **mesmo lado** de um plano que passa pelos átomos de carbono do anel. Nesse caso, usa-se o prefixo **cis** antes do nome do composto e seu nome completo é cis-1,2-dimetilciclopentano. No composto B, os dois grupos metila encontram-se em **lados opostos** do plano, usando-se, nesse caso, o prefixo **trans** e seu nome completo é trans-1,2-dimetilciclopentano. Os isômeros cis e trans são **estereoisômeros** e possuem diferentes propriedades físicas. O estereoisômero cis-1,2-dimetilciclopentano possui ponto de ebulição de  $99^\circ\text{C}$ , enquanto o estereoisômero trans-1,2-dimetilciclopentano possui ponto de ebulição de  $92^\circ\text{C}$ .

## 5.2 Hidrocarbonetos insaturados: Alcenos, Alcadienos e Alcinos

**Hidrocarbonetos insaturados** são aqueles que possuem **ligações múltiplas** entre carbonos, duplas ou triplas. Os **alcenos** possuem uma ligação dupla, enquanto os **alcadienos** têm mais de uma ligação dupla. Os **alcinos** possuem ligações triplas entre os carbonos. Os alcenos e alcinos são também conhecidos respectivamente como olefinas e hidrocarbonetos acetilênicos. A dupla e tripla ligações nos alcenos e alcinos são a posição reativa dos compostos. Os alcenos possuem fórmula geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  e, os alcinos,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

### 5.2.1 Nomenclatura

De acordo com as regras da **IUPAC**, os nomes dos **alcenos não ramificados** são formados a partir dos nomes dos alcanos correspondentes, trocando-se a terminação *ano* por: **1) eno**, quando existir apenas uma ligação dupla; **2) adieno**, quando tiver duas ligações duplas; e **3) atriemo**, quando existir três ligações duplas. As posições das ligações duplas são indicadas por números colocados imediatamente antes dos sufixos eno, dieno, trieno etc. A numeração da cadeia principal é feita a partir da extremidade que fornece a menor sequência de números para a ligação múltipla.

No caso de **alcenos ramificados**, a cadeia principal é a mais longa e a que contém o maior número possível de ligações duplas. Assim, numera-se a cadeia principal pela extremidade mais próxima à ligação dupla. Se a ligação dupla for equidistante das duas extre-

midades, começa-se pela extremidade mais próxima do primeiro ponto de ramificação. As ramificações ou **grupos substituintes** são localizados na cadeia principal da mesma maneira descrita para os alcanos, numerando os substituintes de acordo com sua posição na cadeia e listando-os por ordem alfabética.

Átomo ou grupo de átomos diferentes do hidrogênio ligados à cadeia principal.

Veja o nome de alguns alcenos.

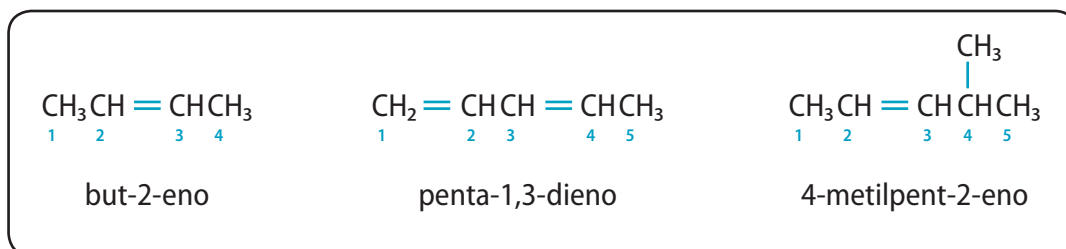


Figura 5.14 - Nomenclatura de alguns alcenos

Os nomes dos grupos que possuem apenas uma **valência livre** derivados dos alcenos, pela retirada de um átomo de hidrogênio, são nomeados trocando-se a terminação *eno* do alceno correspondente por *enil* ou *enila*. Veja os exemplos a seguir:

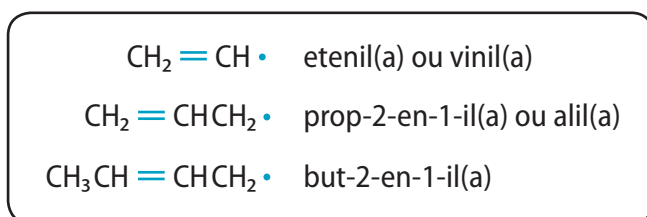


Figura 5.15 - Nomenclatura de alguns alcenos com uma valência livre

Alguns alcenos são mais conhecidos pelos nomes comuns ou não sistemáticos, aceitos pela IUPAC. Veja os exemplos a seguir:

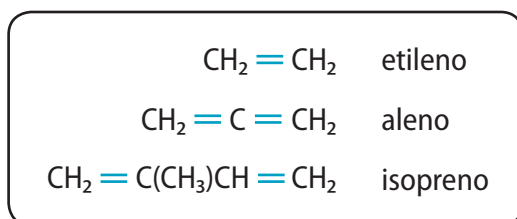


Figura 5.16 - Nomenclatura não sistemática de alguns alcenos

A nomenclatura dos **alcinos** segue as mesmas regras da nomenclatura dos alcenos, substituindo-se a terminação *eno* por *ino* nos alcinos. Veja alguns exemplos:

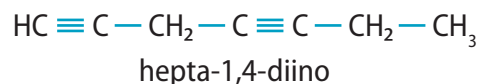
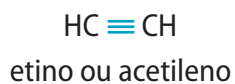


Figura 5.17 - Nomenclatura de alguns alcinos

### 5.2.2 Ocorrência

Os alcenos são amplamente encontrados em diversos organismos animais e vegetais, e muitos deles apresentam importantes atividades biológicas. O **etileno** é um hormônio de plantas, que induz o amadurecimento de frutos; o **esqualeno** é o precursor dos hormônios esteroidais e encontra-se em grande quantidade no óleo de fígado de bacalhau; o  **$\beta$ -pineno** é o principal constituinte da essência de terebentina, proveniente do pinheiro; e o **limoneno** é um dos constituintes da essência do limão.

São poucos os alcinos naturais conhecidos e a maioria desses compostos possui também outras funções orgânicas. O 1-fenilepta-1,3,5-triino, isolado das folhas do picão (*Bidens pilosa*), possui propriedades antibióticas. Veja a seguir alguns exemplos de alcenos:

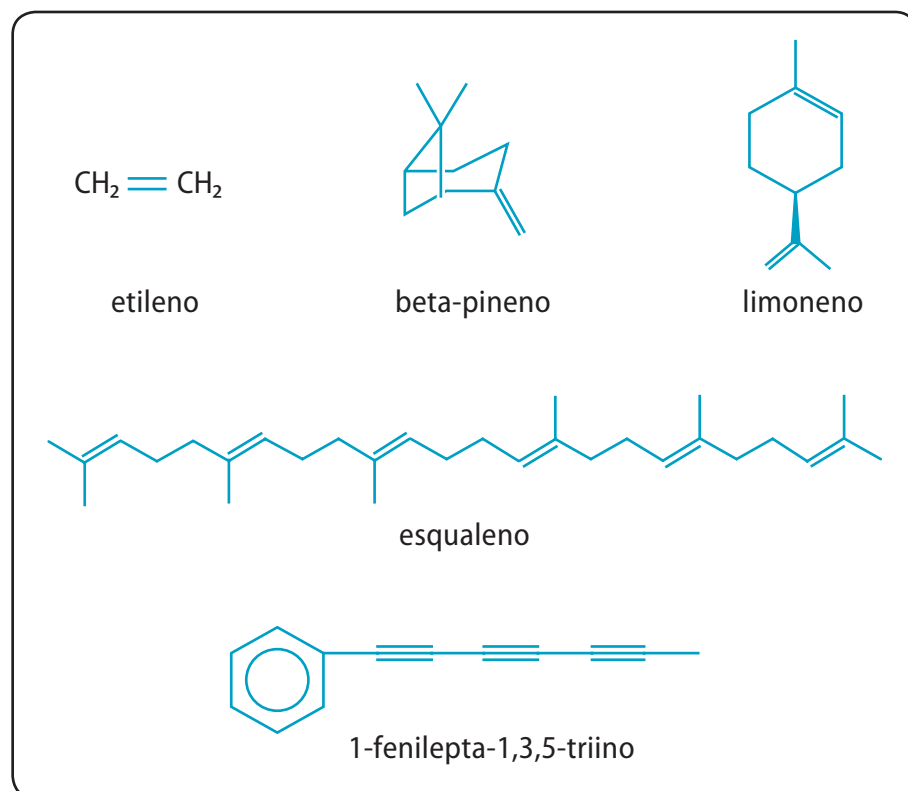


Figura 5.18 - Alguns exemplos de alcenos e alcinos

### 5.2.3 Hibridização $sp^2$ e a estrutura do eteno

Os alcenos possuem carbonos ligados por meio de **ligações duplas**. Os átomos de carbono que fazem esse tipo de ligação possuem hibridização do tipo  $sp^2$ .

Vamos considerar novamente o estado excitado do átomo de carbono ( $2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ ), conforme visto no capítulo 1. Imagine agora a combinação matemática do orbital atômico  $2s$  com apenas dois dos 3 orbitais atômicos  $2p$  disponíveis. Dessa operação, resultam **3 orbitais atômicos**, chamados híbridos  $sp^2$ , sendo que um orbital  $2p$  permanece **não hibridizado**. A repulsão entre os 3 orbitais atômicos  $sp^2$  faz com que estes se localizem em um plano, estabelecendo **ângulos de  $120^\circ$**  entre si, com o orbital  $p$  remanescente e perpendicular a esse plano, conforme o exemplo da Figura 5.19.

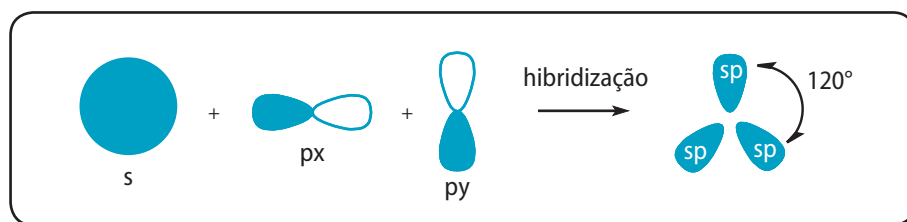


Figura 5.19 - Hibridização de um orbital atômico  $s$  e dois orbitais atômicos  $p$  do átomo de carbono, originando três orbitais atômicos híbridos  $sp^2$

A aproximação entre dois átomos de carbono hibridizados  $sp^2$  leva à formação da ligação ou do orbital molecular formado por um orbital atômico  $sp^2$  de um carbono e o orbital atômico  $sp^2$  do outro átomo, por meio da **sobreposição frontal** entre um orbital  $sp^2$  de cada átomo, chamada de **ligação  $\sigma$** . A interpenetração lateral entre os orbitais  $2p$  não híbridos resulta na formação da **ligação  $\pi$** . Os orbitais  $sp^2$  de dois átomos de carbono ligados através de ligação dupla combinam-se com os orbitais  $1s$  dos átomos de hidrogênio, completando, dessa forma, as valências dos átomos de carbono na molécula de eteno, conforme a Figura 5.20.

Em resumo, todo átomo de carbono que formar uma **ligação dupla** apresentará **hibridização  $sp^2$** , e o ângulo formado entre os orbitais híbridos será de aproximadamente  $120^\circ$ . O oxigênio e o nitrogênio, que estão ligados através da ligação dupla, também apresentam hibridização  $sp^2$ , conforme exemplificado na Figura 5.21:

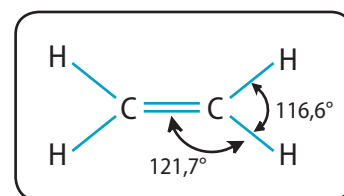


Figura 5.20 - Fórmula estrutural do Eteno

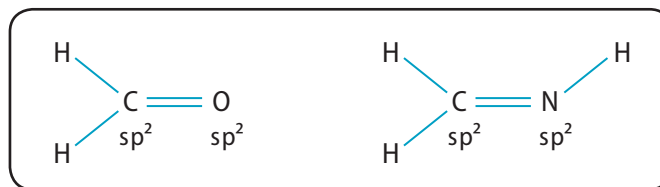


Figura 5.21 - Fórmula estrutural do formaldeído e da imina do formaldeído

#### 5.2.4 Hibridização $sp$ e a estrutura do etino

Os átomos de carbono, nos alcinos, estão ligados através de ligações triplas. Considere novamente o estado excitado do carbono: ( $2s^1, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$ ). No caso de hibridização  $sp$ , um orbital atômico  $2s$  do carbono combina-se com apenas um dos três orbitais  $2p$ , formando dois novos orbitais atômicos **híbridos  $sp$** . Os outros dois orbitais  $2p$ , que não participam da hibridização, encontram-se perpendiculares ao plano dos orbitais  $sp$ . Os dois orbitais híbridos  $sp$  se dispõem linearmente, formando um ângulo de  $180^\circ$  entre si, conforme pode ser observado na Figura 5.22.

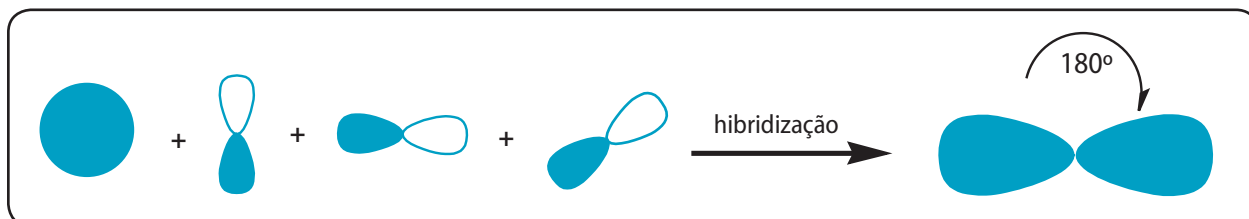


Figura 5.22 - Hibridização de um orbital atômico  $s$  com um orbital atômico  $p$  do átomo de carbono para formar dois novos orbitais atômicos híbridos  $sp$

Durante a aproximação de dois carbonos com hibridização  $sp$ , forma-se uma **ligação  $\sigma$**  (C-C), formada pela sobreposição frontal dos orbitais híbridos  $sp$  de cada um dos átomos de carbono, enquanto são formadas também duas **ligações  $\pi$** , pela sobreposição lateral entre os orbitais  $2p$  paralelos de cada carbono. Já as ligações (C-H) são formadas pela combinação dos orbitais  $1s$  do hidrogênio com os orbitais  $sp$  dos carbonos na estrutura do etino. Ver a Figura 5.23.

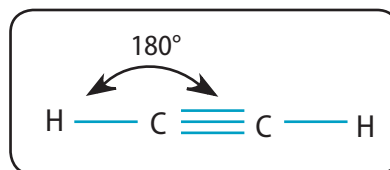


Figura 5.23 - Fórmula estrutural do etino

### 5.2.5 Estrutura dos hidrocarbonetos insaturados

O ponto reativo dos **hidrocarbonetos insaturados** é a **ligação  $\pi$** , que pode se quebrar homolítica ou heteroliticamente, isto é, os dois elétrons que participam da ligação se separam de maneira a ficar, respectivamente, um elétron com cada átomo que forma a ligação ou os dois elétrons ficam com um dos átomos na ruptura da ligação química.

Nos **alcanos**, a ligação simples possui livre rotação, mas nos **alcenos** a livre rotação está impedida, pois a energia requerida para quebrar a ligação dupla é alta (146 Kcal/mol). Veja na Tabela 5.5, a comparação entre uma **ligação simples, dupla e tripla** entre carbonos.

	Energia da ligação C-C a 25°C, (Kcal/mol)	Comprimento da ligação C-C (Å)	Comprimento da ligação C-H (Å)
ligação simples	85	1,54	1,10
ligação dupla	146	1,34	1,09
ligação tripla	198	1,20	1,08

Tabela 5.5 - Comparação entre ligação simples, dupla e tripla entre carbonos

Como observado na Tabela 5.5, as ligações duplas são mais curtas e mais fortes que as ligações simples. Os orbitais  $sp^2$  possuem menor caráter de orbital p que os  $sp^3$ , portanto os orbitais  $sp^2$  são menores que os  $sp^3$  e as ligações C-H são mais curtas para um C  $sp^2$ .

### 5.2.6 Isomeria geométrica ou cis-trans nos alcenos

Os alcenos podem apresentar isomeria cis-trans. Nesse caso, o alceno deve ter a seguinte fórmula geral, em que os radicais ligados a cada átomo de carbono da dupla ligação devem ser diferentes entre si.

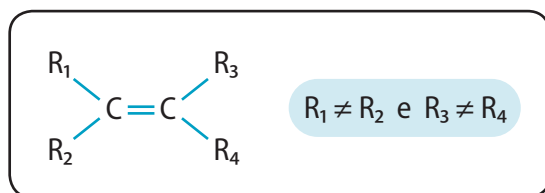


Figura 5.24 - Isomeria geométrica ou cis-trans

A ligação C=C possui rotação impedida, sendo assim delimita 2 semiplanos. Quando os grupos substituintes iguais estão no mesmo semiplano, usa-se o prefixo **CIS**, e quando estão em semiplanos opostos, usa-se o prefixo **TRANS**. Por exemplo, o cis-but-2-eno e trans-but-2-eno são estereoisômeros (isômeros espaciais) e possuem ponto de ebulição de 4° e 1° C, respectivamente.

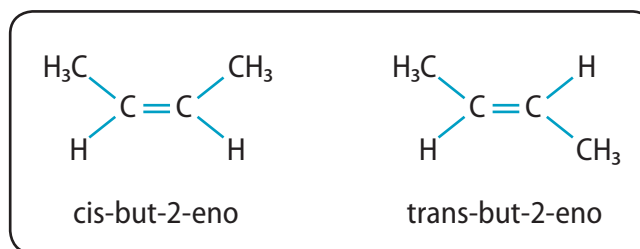


Figura 5.25 - Exemplo de estereoisômeros

Os prefixos CIS e TRANS são usados para ligações duplas dissubstituídas, com substituintes iguais ligados a cada carbono da dupla. Para estruturas mais complexas, isto é, ligações duplas, tri e tetrassubstituídas, usa-se a nomenclatura **E** e **Z**, onde:

- E = Isômeros em que os grupos mais complexos estão de lados opostos. (Entgegen = opostos)
- Z = Isômeros em que os grupos mais complexos estão do mesmo lado. (Zusammen = juntos)

Para determinar a complexidade dos grupos ligados ao carbono da ligação dupla usam-se regras de sequência de **Cahn-Ingold-Prelog**:

1. Para diferentes átomos ligados aos átomos de carbono da dupla, o de **maior número atômico** terá **prioridade**.
2. Se os átomos forem iguais, comparam-se os átomos seguintes ligados a eles. Assim, o iodo tem prioridade sobre o bromo e o bromo sobre o cloro, e assim por diante.



No exemplo a seguir, 4-metil-hept-3-eno, examinaremos os dois grupos ligados ao lado esquerdo da dupla ligação. O grupo



etil possui prioridade sobre o hidrogênio, já que o átomo de C (do etil) tem maior número atômico que o átomo de H. No lado direito, temos dois átomos de carbono ligados à ligação dupla, então se compara os átomos seguintes. No grupo metil ( $-\text{CH}_3$ ), temos H ligado ao carbono, e no grupo propil ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), temos outro átomo de carbono ligado ao C ligado à dupla ligação. Logo, esse último substituinte (propil) terá maior prioridade. Consequentemente, podemos ter o (3E)-4-metil-hept-3-eno, em que os dois grupos de maior complexidade estão em lados opostos; e o (3Z)-4-metil-hept-3-eno, em que os dois grupos de maior complexidade estão do mesmo lado, respectivamente.

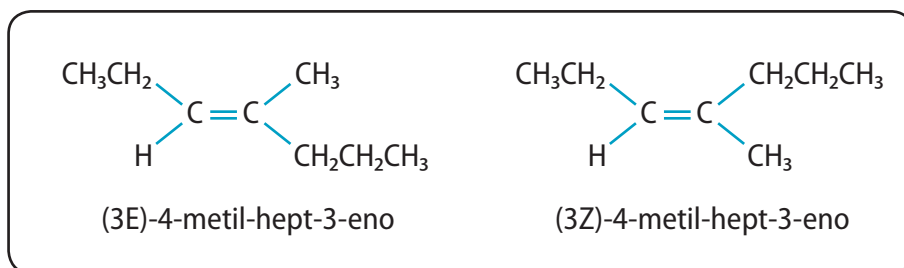


Figura 5.26 - Exemplos de compostos que apresentam isomeria geométrica ou cis-trans

Outros exemplos de compostos que apresentam isomeria geométrica ou cis-trans, com suas respectivas nomenclaturas E/Z, são mostrados a seguir:

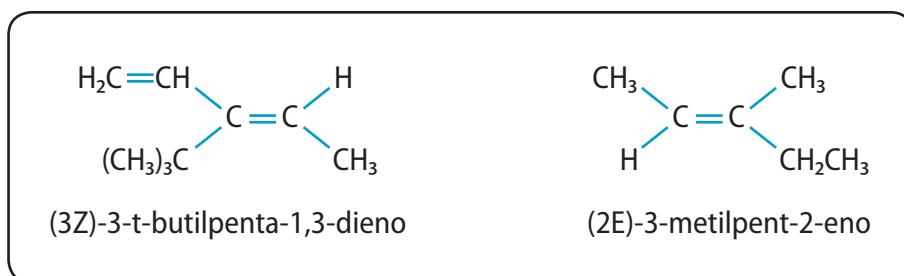


Figura 5.27 - Exemplos de compostos que apresentam isomeria geométrica ou cis-trans

### 5.2.7 Propriedades físicas

Os alcinos e alcenos têm praticamente as mesmas propriedades físicas dos alcanos. Os alcenos, por exemplo, são fracamente polares, seus momentos dipolares ( $\mu$ ) são maiores que dos alcanos. São insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos apolares. São me-

nos densos que a água. O ponto de ebulição aumenta com o número de átomos de C na cadeia carbônica e diminui com a ramificação. Na Tabela 5.6, podemos observar as propriedades físicas de butenos. O trans-2-buteno apresenta o mesmo peso molecular e mesmo tipo de forças de interação que o cis-2-buteno, mas no trans-2-buteno, os dois grupos metila estão opostos e apresentam menor polaridade que o isômero cis, possuindo, assim, menor ponto de ebulição.

Nome	Ponto de ebulição °C	Densidade a 20°C, g/mL
2-metilpropeno	-7	0,640
1-buteno	-6	0,641
Trans-2-buteno	+1	0,649
Cis-2-buteno	+4	0,667

Tabela 5.6 - Propriedades físicas dos butenos

### 5.3 Hidrocarbonetos aromáticos

Em 1825, o cientista inglês Michael Faraday estava analisando o óleo de iluminação obtido do óleo de baleia, quando isolou uma substância líquida, levemente amarelada, que fervia a 80°C e congelava a 5,5°C. Assim foi descoberto o **benzeno**. Provavelmente por ter um odor característico, o benzeno e seus derivados mais simples foram chamados de **compostos aromáticos**. Hoje em dia, porém, o termo aromático tem um significado químico específico, e não significa que esses compostos possuam aromas.

Hidrocarbonetos aromáticos são compostos orgânicos que contêm o **anel benzênico**. O composto mais simples que contém o anel benzênico é o **benzeno** (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

#### 5.3.1 Estrutura do anel benzênico

A fórmula molecular para o benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) sugere que essa molécula seja altamente insaturada com várias duplas ligações em relação ao cicloexano (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>). Em 1865, **Kekulé** propôs que

os carbonos de benzeno estivessem localizados no vértice de um hexágono regular, com um hidrogênio ligado a cada um. Para que cada átomo de carbono tivesse 4 ligações, isto é, fosse tetravalente, Kekulé sugeriu que as ligações duplas e simples se **alternassem** ao longo do anel. Para explicar os testes negativos de insaturação apresentados pelo benzeno, assim como a perfeita equivalência entre os carbonos, Kekulé sugeriu que as ligações simples e duplas trocassem de posição tão rapidamente que impedissem a ocorrência dessas reações. Assim, segundo ele, deveria existir um equilíbrio entre as estruturas apresentadas pela Figura 5.28:

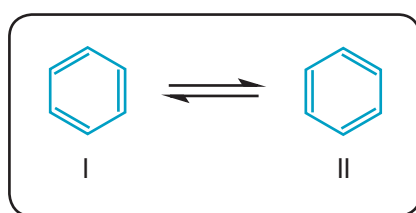


Figura 5.28 - Estruturas de Kekulé

O modelo de Kekulé para a estrutura do benzeno é aproximado, mas não exatamente correto. Na realidade, todas as ligações C-C têm o mesmo comprimento (1,40 Å). Essa distância é intermediária entre ligações simples (1,54 Å) e duplas (1,34 Å). O benzeno é um **híbrido de ressonância**, em que os seis elétrons das três ligações duplas estão deslocalizados, em contraste com a situação dos alcenos, nos quais os elétrons estão localizados nas ligações duplas entre dois carbonos. Dessa forma, as duas **estruturas de Kekulé** (I e II) são **estruturas de ressonância**. Essas estruturas não existem. A estrutura real do benzeno seria uma estrutura intermediária das duas estruturas de Kekulé.

Por questões de simplificação, os químicos representam o benzeno por meio das formas exemplificadas pela Figura 5.29. Nenhuma dessas formas corresponde à realidade, são apenas aproximações úteis que empregamos para tentar visualizar a estrutura do benzeno.

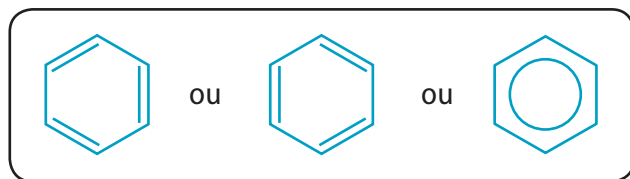


Figura 5.29 - Representações do benzeno

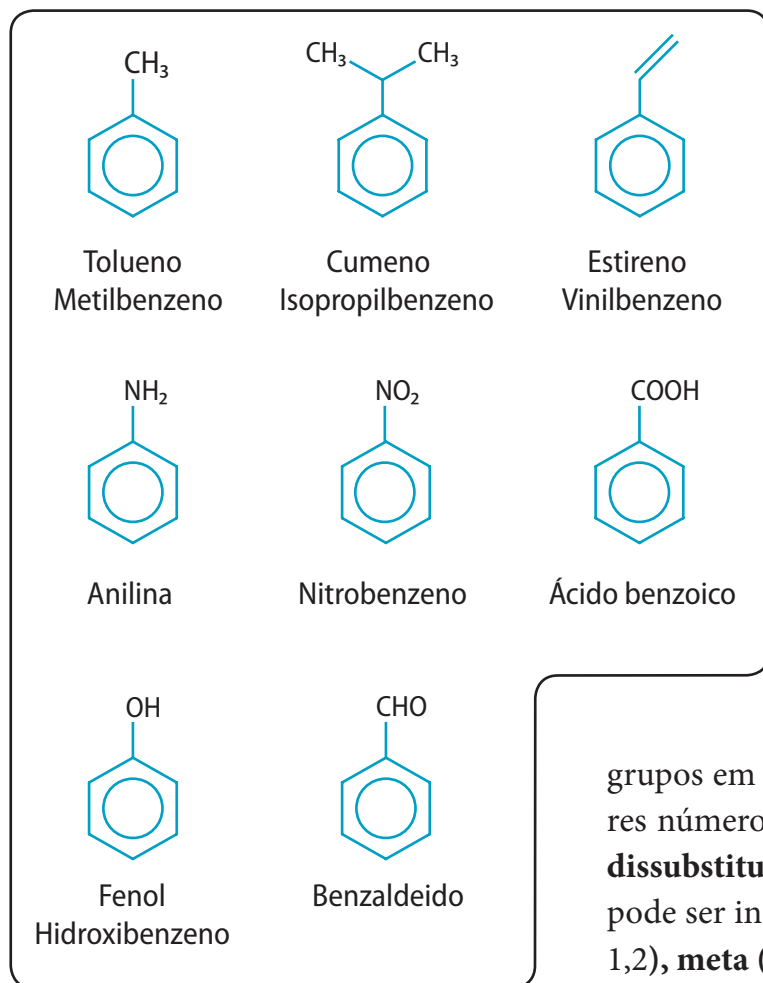


Figura 5.30 - Nomenclatura não sistemática de alguns compostos aromáticos

### 5.3.2 Nomenclatura

Muitos dos compostos aromáticos possuem nomes não sistemáticos aceitos pela IUPAC. Todos estes compostos, porém, podem ser nomeados de forma sistemática, citando-se os nomes dos grupos substituintes seguidos da palavra **benzeno**, conforme exemplos da Figura 5.30.

No caso de vários grupos ligados ao anel benzênico, há várias possibilidades de nomenclatura, então numera-se o anel a partir do **grupo referencial**, aquele que dará o nome principal do composto. Depois, escreve-se o nome dos demais grupos em ordem alfabética, indicados pelos menores números possíveis. No caso de anéis benzênicos **dissubstituídos**, a posição relativa dos substituintes pode ser indicada pelos prefixos **orto** (**o** ou posições 1,2), **meta** (**m** ou posições 1,3) e **para** (**p** ou posições 1,4), conforme o exemplo da Figura 5.31.

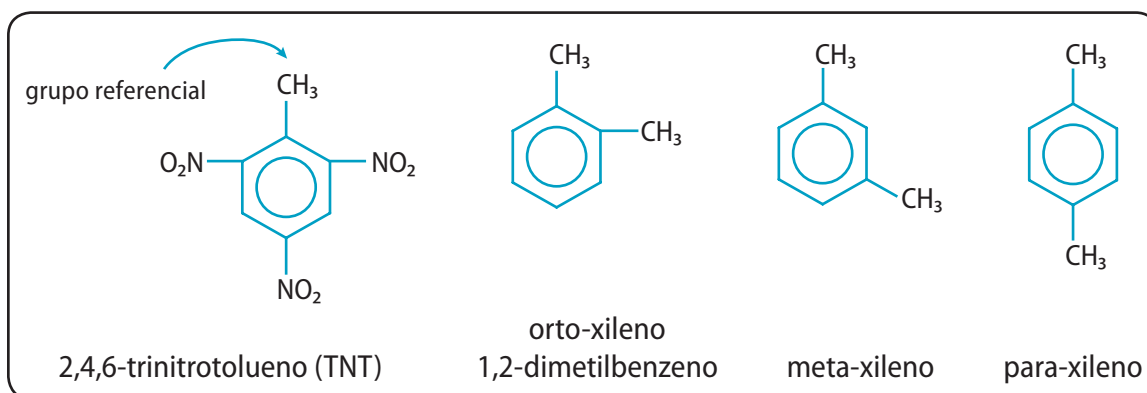


Figura 5.31 - Exemplo de anéis benzênicos substituídos

O principal radical arila é o grupo fenila mostrado a seguir:

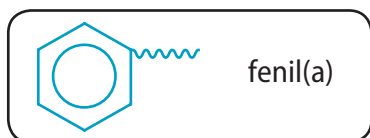


Figura 5.32 - Estrutura do grupo fenila

### 5.3.3 Fontes

As principais fontes de hidrocarbonetos aromáticos são o carvão de pedra, ou hulha, e o petróleo.

O **carvão de pedra** é formado por uma mistura complexa de moléculas orgânicas, constituídas predominantemente de estruturas aromáticas policíclicas. O aquecimento do carvão a altas temperaturas, na ausência de ar, resulta na formação de grande quantidade de **gases** (principalmente metano e hidrogênio), um resíduo oleoso denominado **alcatrão da hulha** e um resíduo sólido denominado **coque**, que é constituído basicamente de carbono e utilizado na indústria siderúrgica.

Apesar do grande volume de carvão processado anualmente no mundo, a quantidade de benzeno e outros compostos aromáticos obtidos dessa fonte não é suficiente para atender o mercado. Por essa razão, o petróleo se constitui na principal fonte de hidrocarbonetos aromáticos, embora o teor dessa classe de compostos seja baixo no óleo bruto. Nesse caso, o petróleo é submetido a um processo denominado “reforma catalítica”, que envolve isomerização e desidrogenação de algumas frações contendo hidrocarbonetos de baixa massa molecular para transformá-los em compostos aromáticos. O tolueno, por exemplo, é obtido a partir da ciclização do heptano, seguida da desidrogenação.

### 5.3.4 Estabilidade e reatividade do benzeno

A maioria dos compostos insaturados tende a sofrer reações de adição, nas quais as ligações duplas e triplas são convertidas em ligações simples. O benzeno e outros compostos aromáticos, no entanto, não reagem sob as mesmas condições.



### 5.3.5 Teoria de ressonância

A teoria da ressonância admite que, quando se pode atribuir a um composto duas ou mais estruturas que só diferem entre si pela **distribuição dos elétrons** e que não diferem marcadamente em estabilidade, as propriedades do composto não correspondem a nenhuma das estruturas isoladamente, mas a uma estrutura que é um **híbrido** de todas elas. Cada uma das estruturas é denominada de **forma de ressonância** do composto. A ressonância é observada em compostos que contenham **ligações duplas ou triplas alternadas**, pela deslocalização de elétrons que se encontram em orbitais  $\pi$ , aqueles orbitais que formam as ligações duplas e triplas. Assim, o benzeno é um híbrido de duas formas de ressonância equivalentes, isto é, de mesma energia, sendo esse híbrido mais estável que qualquer uma das estruturas que contribuem para a sua formação.

## Resumo

**Hidrocarbonetos** são compostos orgânicos que possuem em suas cadeias apenas C e H. Classificam-se em **hidrocarbonetos saturados**, aqueles em que os átomos de carbono estão ligados através de ligações simples; **hidrocarbonetos insaturados**, aqueles que possuem ligações duplas ou triplas entre os carbonos; e **hidrocarbonetos aromáticos**, que contêm o anel benzênico. Entre os hidrocarbonetos saturados estão os **alcanos** e **cicloalcanos**, formando cadeias acíclicas e cíclicas, respectivamente. Nesses compostos, os átomos de carbono possuem hibridização  $sp^3$  com geometria tetraédrica. Nos hidrocarbonetos insaturados, **alcenos** e **alcinos**, com ligações duplas e triplas, os átomos de carbono possuem hibridização  $sp^2$  e  $sp$  com geometria planar e linear, respectivamente. O **anel benzênico** dos hidrocarbonetos aromáticos é plano, com todos os seis átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . O arranjo cíclico de átomos de carbono ligados por meio de ligações simples e duplas alternadas é responsável pela **ressonância** nos hidrocarbonetos aromáticos, onde ocorre o deslocamento de elétrons que se encontram nas ligações duplas, isto é, os elétrons  $\pi$ . Todos os hidrocarbonetos são nomeados seguindo regras especí-

ficas segundo o sistema de **nomenclatura** internacional (IUPAC). A nomenclatura dos alcanos está baseada na cadeia contínua mais longa de átomos de carbono na estrutura. A localização dos **grupos alquila**, que se ramificam da cadeia, é especificada por numeração ao longo da cadeia de carbono. Para os hidrocarbonetos saturados, usa-se a terminação *ano*. Os nomes dos alcenos e alcinos têm base na cadeia contínua mais longa de átomos de carbono que possuem a ligação múltipla, e a localização da ligação múltipla é especificada por um prefixo numérico. Para os nomes dos alcenos e alcinos, usa-se a terminação **eno** e **ino**, respectivamente.

Isomeria é o fenômeno em que dois ou mais compostos de mesma fórmula molecular diferem na distribuição dos átomos na molécula no plano (**isomeria constitucional**) ou no espaço (**isomeria espacial**). Os alcanos e cicloalcanos apresentam isomeria constitucional, em que os isômeros de mesmo peso molecular diferem: 1) em relação às suas cadeias (**isomeria de cadeia**); 2) em relação à posição de um grupo funcional ou um radical orgânico (**isomeria de posição**). Podem diferir ainda quanto à função química (**isomeria de função**) e quanto à posição do heteroátomo na cadeia carbônica (**isomeria de compensação**). Os cicloalcanos e alcenos, além da isomeria constitucional, podem exibir isomeria espacial, especialmente **isomeria geométrica** ou isomeria cis-trans.

Os hidrocarbonetos são apolares ou fracamente polares, portanto possuem **ponto de ebulição** e **ponto de fusão baixos**, devido às forças de interação intermoleculares fracas, forças de dispersão de London, e são **insolúveis em água**, pois não fazem ligação de hidrogênio com a água.





## Isomeria Óptica

*Neste capítulo, vamos estudar a **isomeria óptica** e os requisitos necessários para que uma substância tenha atividade óptica: substâncias com um ou mais centros estereogênicos. Vamos observar também a relação entre os estereoisômeros: enantiômeros, diastereoisômeros e compostos meso. A configuração absoluta dos estereoisômeros será designada segundo certas regras.*



## 6. Isomeria Óptica

Considere a sua mão esquerda e sua mão direita. Elas são **imagens especulares** uma da outra. Se você tentar sobrepor a **imagem do espelho** (mão esquerda, por exemplo) sobre a mão direita, não vai conseguir. Diz-se que as mãos são quirais ou possuem **quiralidade**. Da mesma maneira, o sapato esquerdo não serve no pé direito. O sapato esquerdo é a imagem do espelho do sapato direito e as imagens especulares não são sobreponíveis. Existem substâncias químicas que possuem uma relação com a outra de **imagem especular não sobreponível**. Elas são denominadas **enantiomorfos** (do grego: enántios = opostos, e morfo = forma) ou enantiômeros. Essas substâncias possuem a propriedade de girar o plano da luz polarizada em um ângulo alfa ( $\alpha$ ), isto é, são **ópticamente ativas**. Assim, isomeria óptica ocorre quando estamos diante de substâncias opticamente ativas, que são substâncias que não possuem nenhum **plano de simetria**.

### 6.1 O polarímetro e a luz polarizada

Um raio de luz ou uma **radiação eletromagnética** ou luz não polarizada oscila em todas as direções. A **luz polarizada**, ao contrário, oscila em apenas uma direção. Veja a figura a seguir.

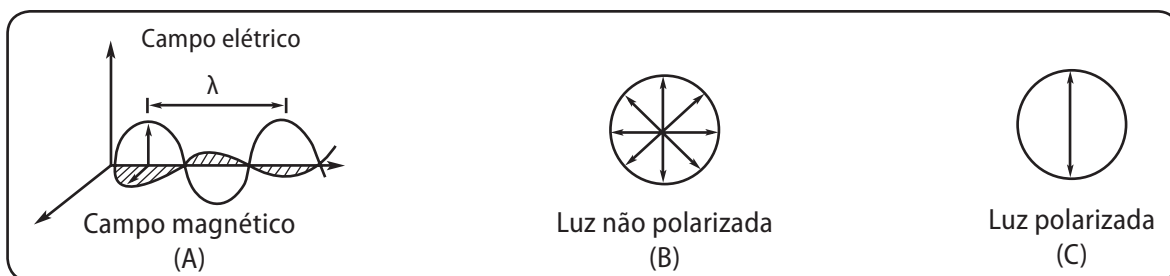


Figura 6.1 - Oscilações eletromagnéticas em todos os planos de uma luz não polarizada e em um único plano de uma luz polarizada

A luz polarizada é obtida, passando-se a luz comum (ou não polarizada) através de um polarizador denominado de **prisma de Nicol**. Uma das propriedades características de **moléculas quirais** é a sua capacidade de **desviar o plano de propagação da luz polarizada**. O aparelho utilizado para medir esse desvio é denominado **polarímetro**, cuja representação esquemática é mostrada na figura a seguir.

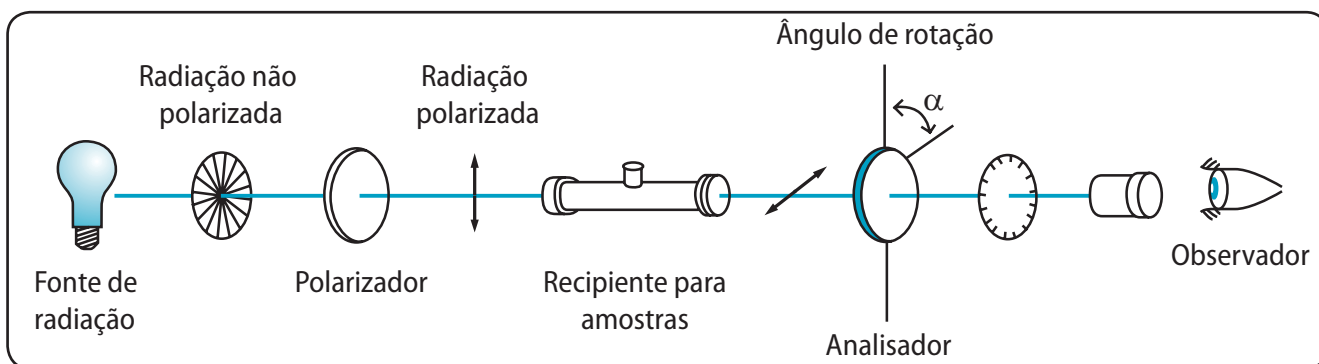


Figura 6.2 - Representação esquemática de um polarímetro

O aparelho é constituído de uma fonte de radiação não polarizada (luz comum), geralmente uma lâmpada de sódio. A radiação é passada através de um polarizador, sendo direcionada para o recipiente em que a amostra se encontra dissolvida em um solvente que não desvia seu plano de propagação. Ao sair do recipiente contendo a amostra, a radiação passa pelo **analisador**, onde o **desvio** ( $\alpha$ ) no plano de sua propagação é medido em graus.

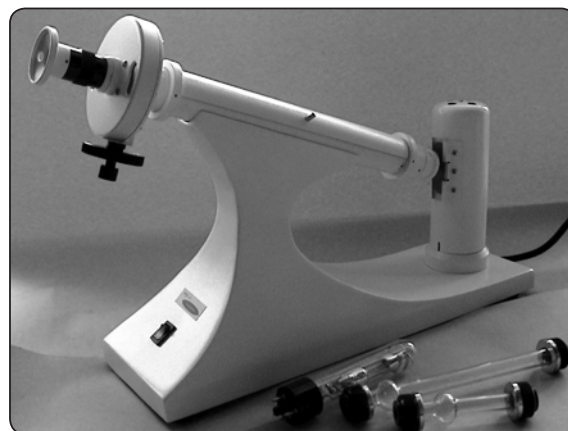


Figura 6.3 - Fotografia de um polarímetro

Do latim *dexter* = direito.

Se o desvio observado for para a **direita**, a substância será denominada **dextrógira**, e, nesse caso, utiliza-se o símbolo (+) antes do nome do composto para descrever essa propriedade. Se o desvio for para a **esquerda**, a substância será denominada **levógira**. Nesse caso, utiliza-se o símbolo (-) antes do nome do composto.

Do latim *laevus* = esquerdo.

Um composto que não desvia o plano da luz polarizada é considerado **ópticamente inativo**, enquanto que um que desvia é **ópticamente ativo**.

A **rotação específica** ( $\alpha$ ) é uma propriedade física característica de cada composto opticamente ativo, da mesma forma que as temperaturas de fusão e ebulição, a densidade e o índice de refração também o são. Geralmente, a rotação específica varia com o solvente e a temperatura.

## 6.2 Substâncias opticamente ativas

Substâncias opticamente ativas não possuem **plano de simetria**. Plano de simetria é aquele plano que passa através da molécula, de tal maneira que a parte que fica de um lado do plano é o reflexo exato da parte que fica do outro lado. As substâncias que possuem plano de simetria são ditas aquirais ou **ópticamente inativas**, e as substâncias que não possuem plano de simetria são quirais ou **ópticamente ativas**, isto é, possuem imagens do espelho não sobreponíveis. Na figura a seguir, pode-se observar planos de simetria para três moléculas.

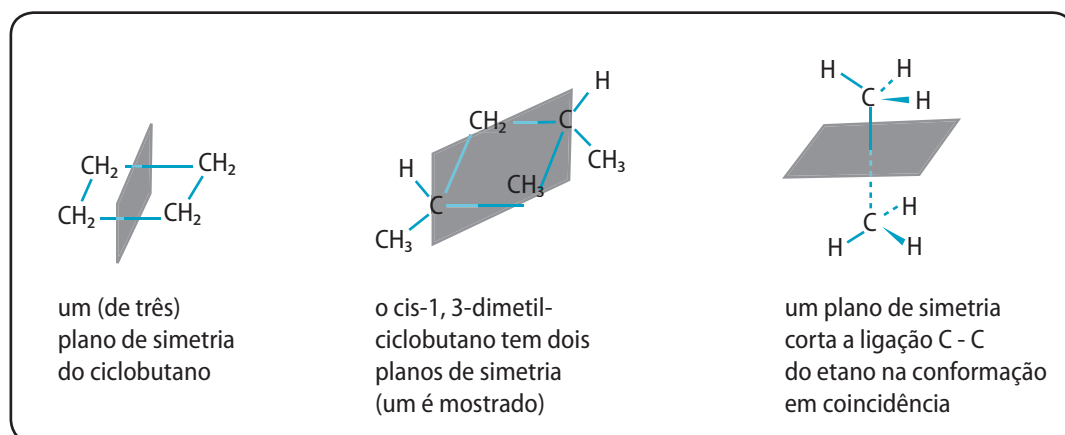


Figura 6.4 - Plano de simetria para o ciclobutano, cis-1,3-dimetilciclobutano e etano

Quando duas estruturas são **imagens do espelho** uma da outra, dizemos que elas são **enantiômeros**. Os enantiômeros, compostos opticamente ativos, giram o plano da luz polarizada em um mesmo ângulo  $\alpha$ , mas em sentidos opostos. Geralmente, possuem diferentes propriedades biológicas. Por exemplo, os receptores de odor do nariz, que são quirais, são capazes de diferenciar os enantiômeros (*R*)-carvona e (*S*)-carvona, que possuem cheiro de cominho e de menta, respectivamente, exemplificados pela Figura 6.5.

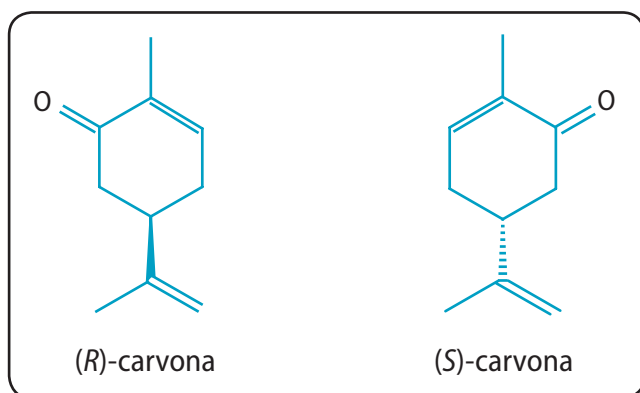


Figura 6.5 - Estruturas da (*R*)-carvona e (*S*)-carvona

### 6.3 Substâncias que possuem pelo menos 1 carbono quiral

*Carbono quiral* é aquele ligado a quatro radicais diferentes. Veja a Figura 6.6.

Compostos que possuem carbono quiral ou **centro estereogênico** em sua estrutura **não possuem plano de simetria**. O ácido láctico (ácido 2-hidroxi propanoico) possui um carbono quiral. Esse carbono está ligado a quatro grupos diferentes, uma carboxila, uma hidroxila, um radical metila e um átomo de hidrogênio. Se passarmos um plano imaginário em qualquer direção pela molécula, não conseguiremos duas metades que sejam reflexo uma da outra. Assim, dizemos que essa molécula não possui plano de simetria. Tendo um carbono quiral na molécula, vamos ter  $2^n$  **estereoisômeros** ou isômeros ópticos, onde  $n$  é o número de carbonos quirais. Dessa forma, são possíveis dois estereoisômeros para o ácido láctico. Um deles é o (-)-ácido láctico (levógiro) e o

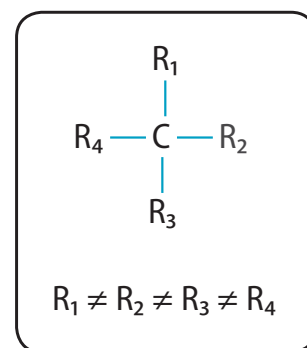


Figura 6.6 - Representação esquemática de carbono quiral

outro é o (+)-ácido láctico (dextrógiro). Esses dois compostos são imagens especulares um do outro e portanto, são enantiômeros. Possuem o mesmo ângulo  $\alpha$ , porém de sinais contrários, como se pode observar nos exemplos a seguir (Figura 6.7).

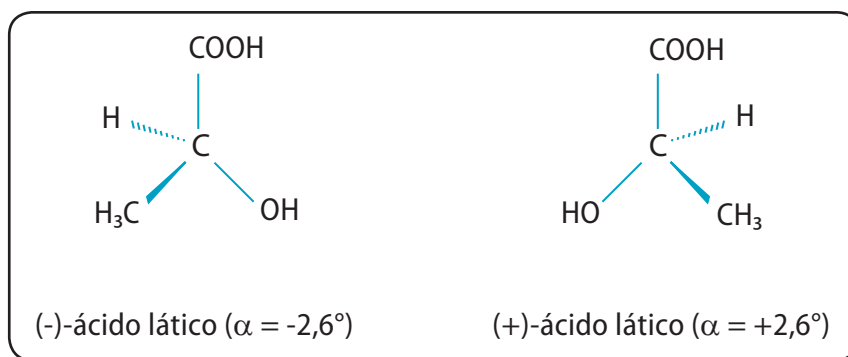


Figura 6.7 - (-) - Ácido Láctico e (+) - Ácido Láctico

Os enantiômeros possuem as mesmas propriedades físicas (pf, pe) e mesmas propriedades químicas, mas diferentes propriedades bioquímicas. Por exemplo, a enzima ácido láctico desidrogenase é capaz de oxidar o (+)-ácido láctico a ácido pirúvico e essa é a primeira etapa na síntese de glicídios a partir do ácido láctico, mas não é capaz de oxidar o (-)-ácido láctico. A enzima é quiral, portanto, capaz de reconhecer diferenças entre o ácido láctico levógiro e dextrógiro.

Quando temos uma mistura de 50% do isômero dextrógiro e 50% de isômero levógiro, essa mistura é chamada de **mistura racêmica** e é opticamente inativa.

## 6.4 Configuração absoluta R e S

Conforme já mencionado, quando os quatro grupos ligados a um carbono  $sp^3$  ou saturado são diferentes, o carbono é denominado quiral. A ordem do arranjo desses grupos em torno do átomo de carbono quiral é conhecida como **configuração absoluta**.

Considere a molécula de  $CHBrClF$ . Os grupos podem arranjar-se em torno do átomo de carbono de duas maneiras diferentes, conforme pode ser visto nas seguintes representações (1) e (2).



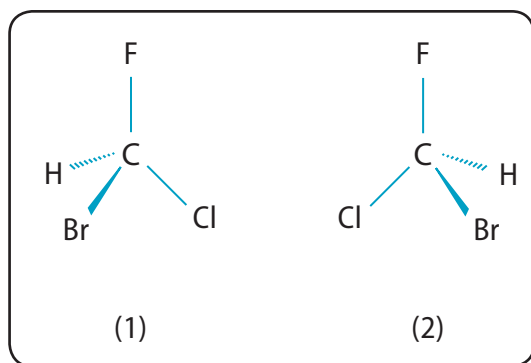


Figura 6.8 - Enantiômero do bromo cloro fluorometano

É facilmente observável que os compostos (1) e (2) são imagens especulares um do outro, mas não podem ser sobrepostas. Embora seja possível representar os diversos isômeros com **fórmulas tridimensionais**, é difícil traduzir em palavras o arranjo espacial dos átomos na molécula. Para resolver esse problema, os químicos ingleses R. S. Cahn e C. Ingold, juntamente com o suíço V. Prelog, propuseram um sistema de nomenclatura que, associado às regras da IUPAC já apresentadas, permitisse descrever claramente os diferentes estereoisômeros de determinado composto. Esse sistema se baseia no uso das regras R ou S, sendo conhecido como **sistema R-S**. Usa-se as letras R ou S, entre parênteses e em itálico, antes do nome do composto e separado por hífen.

Dessa forma, para a designação da configuração absoluta no sistema R-S, deve-se proceder da seguinte maneira:

1. Atribuir aos grupos ligados ao carbono quiral prioridades 1, 2, 3 e 4, sendo 1 a prioridade máxima. Essas atribuições são feitas de acordo com um conjunto de regras arbitrárias, que será apresentado posteriormente.
2. Visualizar a molécula, de modo que o grupo de menor prioridade (4) se encontre o mais afastado possível do observador. Os outros três deverão estar em um plano e projetados em direção ao observador.
3. Traçar uma seta, partindo do grupo de prioridade 1, passando pelo de prioridade 2, até chegar ao de prioridade 3. Se a direção do movimento da seta for no **sentido horário**, o carbono receberá a **denominação R** (do latim *rectus* = direito); se for no

**sentido anti-horário**, ele será **denominado S** (do latim *sinister* = esquerdo), conforme exemplificado pela Figura 6.9.

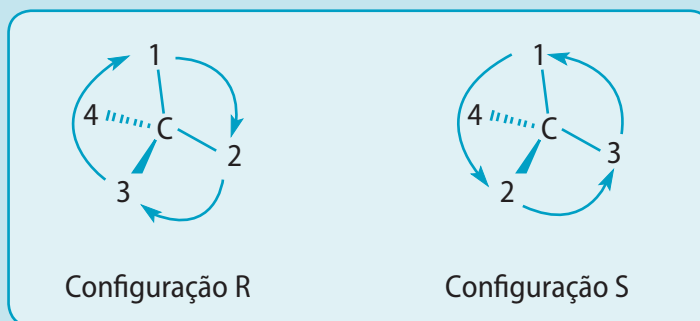


Figura 6.9 - Designação da configuração absoluta R e S

As regras para atribuir **prioridade aos grupos ligados aos carbonos quirais** são:

- Quanto maior o número atômico, maior a prioridade, então,  
 $I > Br > Cl > F$  e  $OH > NH_2 > CH_3 > H$ .
- Quando os átomos ligados ao carbono quiral são iguais, verifica-se o número atômico do átomo seguinte, então,  
 $-CH_2-CH_3 > CH_2-H$  ;  $-OCH_3 > -OH$ ;  
 $-COOH > -CHO > CH_2OH$ .

Por exemplo, na estrutura tridimensional do **2-clorobutano**, os quatro substituintes ligados ao carbono quiral apresentam a seguinte ordem de prioridade: (1)  $-Cl$ , (2)  $-CH_2CH_3$ , (3)  $-CH_3$ , (4)  $-H$ . O grupo de mais baixa prioridade ( $-H$ ) deve estar o mais afastado dos olhos do observador, segundo um ângulo de  $180^\circ$ . Os três grupos restantes deverão estar em um plano e devem ser observados segundo a ordem de prioridade 1-2-3, que nesse caso segue o sentido horário, então a configuração é R e o nome do composto será (*R*)-2-clorobutano, conforme o exemplo a seguir.

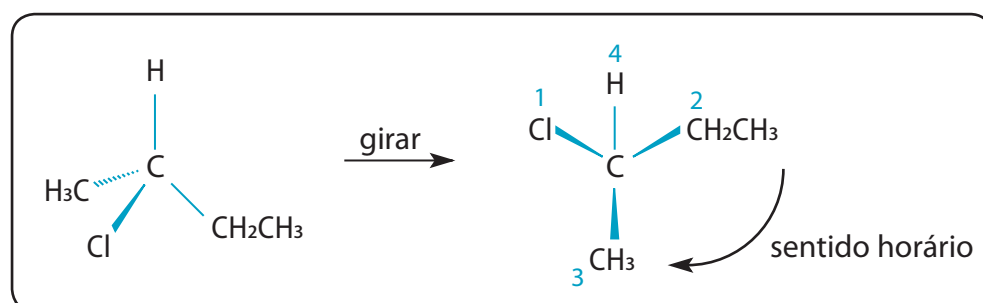


Figura 6.10 - Atribuição da configuração absoluta no 2-clorobutano

Não existe correlação óbvia entre a configuração absoluta (R-S) e a direção de desvio do plano da luz polarizada (dextrógiro-levógiro), ou seja, um composto pode ter configuração R e ser dextrógiro, enquanto outro com a mesma configuração pode ser levógiro. Por exemplo, o (*R*)-1-cloro-2-metilbutano é levógiro e o (*R*)-ácido láctico é dextrógiro.

Existe ainda a configuração *D-L*. Esse tipo de configuração é utilizada para aminoácidos e açúcares. Toma-se como referência o **D-(+)-gliceraldeído** e **L-(-)-gliceraldeído**.

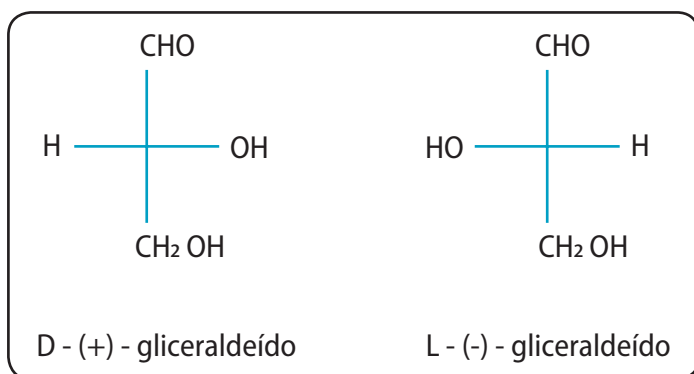


Figura 6.11 - Representação do D-(+)-gliceraldeído e L-(-)-gliceraldeído

Nos **aminoácidos** de fórmula geral  $\text{R-C}^*\text{H}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$  e onde  $\text{C}^*$  significa que o carbono é quiral - quando o grupo amina ( $-\text{NH}_2$ ) está do lado direito na fórmula de projeção de Fischer, tem-se a **configuração D** e, quando o grupo amina está do lado esquerdo, tem-se a **configuração L**.

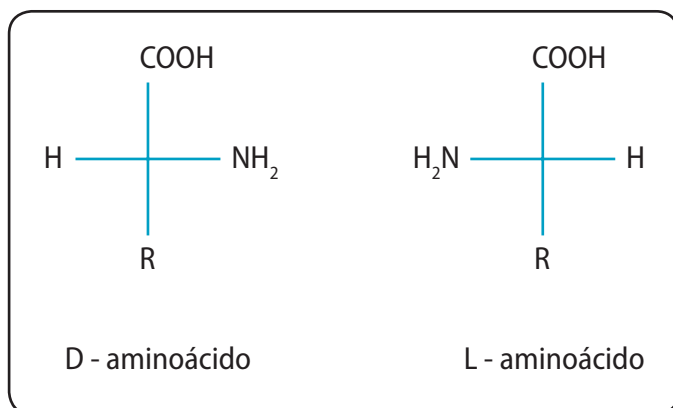


Figura 6.12 - Representação de um D - aminoácido e um L - aminoácido

Da mesma forma, os **monossacarídeos** (açúcares) que possuem no último carbono quiral o grupo hidroxila (-OH) do lado direito na fórmula de projeção de Fischer apresentam a configuração D e, quando o grupo hidroxila está do lado esquerdo, tem-se a configuração L.

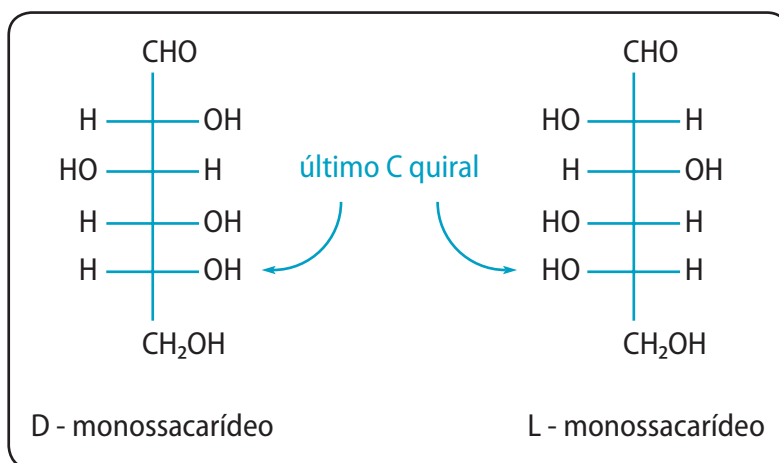


Figura 6.13 - Representação de um D - monossacarídeo e um L - monossacarídeo

## 6.5 Substâncias com mais de um centro quiral

No caso do composto possuir  $n$  carbonos quirais, o número máximo de **estereoisômeros** que pode existir é  $2^n$ .

Considere o 2-bromo-3-clorobutano. Essa molécula contém dois carbonos (2 e 3) quirais e, portanto, quatro estereoisômeros, conforme apresentado a seguir:

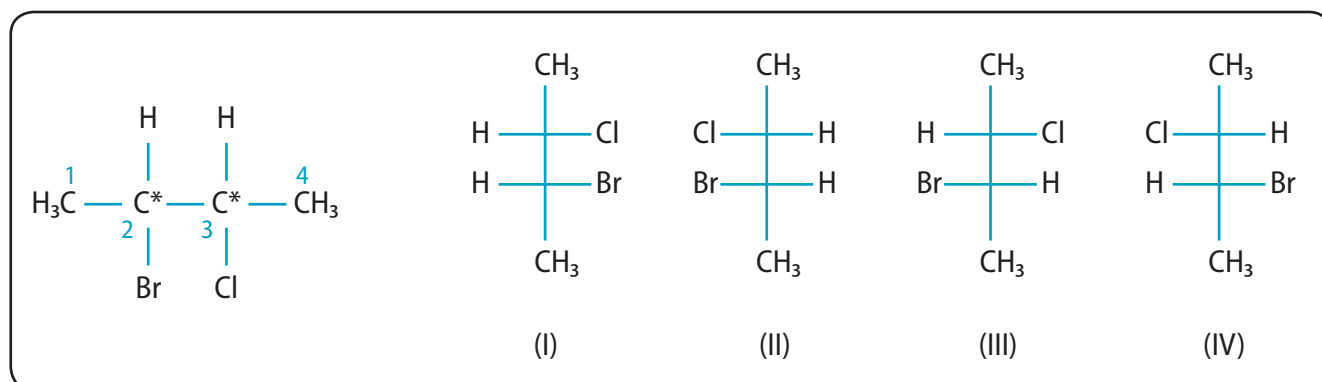


Figura 6.14 - Estereoisômeros do 2-bromo-3-clorobutano

Os compostos (I) e (II) e os compostos (III) e (IV) constituem **pares de enantiômeros**. São **imagens especulares** uns dos outros. O composto (I) não é imagem especular do (III) nem do (IV). Similarmente, o composto (II) também não é imagem especular do (III) nem do (IV). Esteroisômeros que não são imagens especulares uns dos outros são chamados de **diastereoisômeros**. Diferentemente dos enantiômeros, os diastereoisômeros apresentam outras propriedades físicas (temperatura de fusão, temperatura de ebulição, índice de refração etc.), além de diferentes rotações específicas.

## 6.6 Compostos meso

Considere agora o ácido tartárico, encontrado no suco de uva e também em fermentos químicos. Como essa molécula contém dois carbonos quirais (C2 e C3), ela terá no máximo  $2^2 = 4$  estereoisômeros. A seguir estão as projeções de Fischer para cada um dos possíveis isômeros:

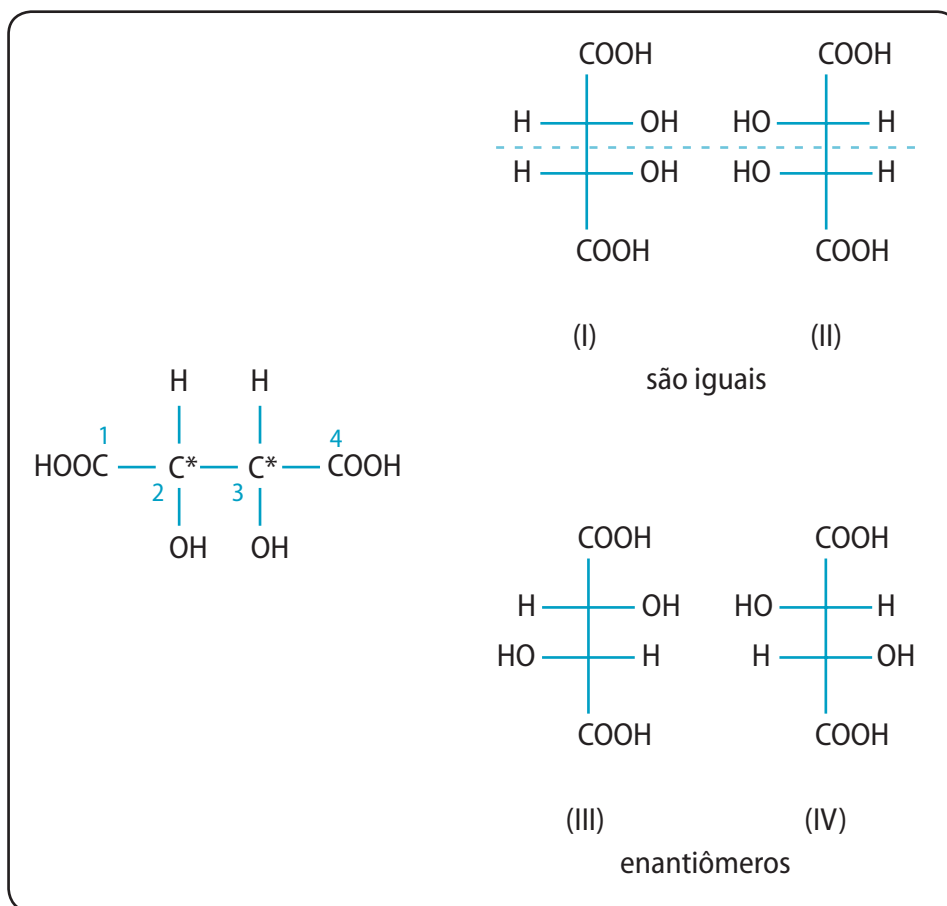


Figura 6.15 - Estereoisômero do ácido tartárico

Os compostos (III) e (IV) constituem um par de enantiômeros, porém nas estruturas (I) e (II), se passarmos um plano imaginário horizontal pelo meio da molécula podemos dividir a mesma em duas partes iguais, isto é, podemos observar simetria na molécula. Assim, embora o composto (I) tenha dois carbonos quirais, a molécula como um todo não é quiral, uma vez que ela é sobreponível e, portanto, idêntica a sua imagem especular. Esse tipo de composto é denominado **meso**. Compostos meso são **ópticamente inativos**, ou seja, não desviam o plano da luz polarizada. Considerando o ácido tartárico, podemos ter apenas três estereoisômeros, dois enantiômeros ópticamente ativos e um composto meso ópticamente inativo.

## Resumo

Um objeto ou molécula que não se sobrepõe a sua imagem especular é denominado **quiral**. Uma molécula quiral é aquela que não possui um **plano de simetria**. O caso mais comum de quiralidade em moléculas orgânicas é a presença de um átomo de **carbono tetraédrico** hibridizado  $sp^3$  ligado a quatro substituintes diferentes, denominado **centro de quiralidade**. Compostos quirais podem existir como pares de estereoisômeros cujas imagens especulares não se sobrepõem e são conhecidos como **enantiômeros**. Os enantiômeros têm propriedades físicas idênticas com exceção da atividade óptica, ou direção em que eles giram o **plano da luz polarizada**. O estereoisômero que gira o plano da luz polarizada para a direita é chamado de **dextrógiro** e aquele que gira o plano da luz polarizada para a esquerda é chamado de **levógiro**.

A configuração estereoquímica de um átomo de carbono pode ser representada como **R** ou **S**, utilizando as regras de sequência de **Cahn-Ingold-Prelog**: primeiro atribua prioridade aos quatro substituintes do carbono quiral e, então, oriente a molécula de maneira que o grupo de mais baixa prioridade aponte para trás da molécula. Se a seta curva, desenhada na direção de diminuição da prioridade dos três grupos restantes, estiver no sentido horário, o centro de quiralidade apresenta a **configuração R**. Se o sentido for anti-horário, então o centro de quiralidade revela a **configuração S**.

Algumas moléculas têm mais de um centro de quiralidade. Os enantiômeros apresentam configuração oposta em todos os centros de quiralidade, entretanto os **diastereoisômeros** têm a mesma configuração em pelo menos um dos centros. Um composto com  $n$  centros de quiralidade pode ter no máximo  $2^n$  estereoisômeros.

Os **compostos meso** têm centros de quiralidade, mas são aquirais porque possuem um centro de simetria. As **misturas racêmicas** ou **racematos** são misturas 50:50 de enantiômeros (dextrógiro e levógiro). As misturas racêmicas e os diastereoisômeros individuais apresentam propriedades físicas diferentes como solubilidade, ponto de ebulição e ponto de fusão.

## Haletos Orgânicos

*Os haletos de alquila e haletos de arila serão abordados neste capítulo em relação a suas nomenclaturas, ocorrências e propriedades físicas. Alguns exemplos de compostos que contêm halogênios também serão observados.*





## 7. Haletos Orgânicos

São compostos orgânicos resultantes da substituição de um ou mais átomos de hidrogênio de um hidrocarboneto por um ou mais halogênios (flúor, cloro, bromo e iodo). Esses compostos são importantes não apenas como intermediários em síntese orgânica, mas também em diversas aplicações industriais e caseiras. Os haletos orgânicos são divididos em **haletos de alquila** (fórmula geral R-X) e **haletos de arila** (fórmula geral ou Ar-X), onde R é um grupo alquila e Ar um grupo arila e **X = -F, -Cl, -Br, -I**.

O tetraclorometano, triclorometano (clorofórmio) e 1,1,1-tricloroetano são amplamente empregados como solventes em laboratórios de química. Diclorodifluorometano (Freon-12) é usado como gás de refrigeração em ar-condicionados e geladeiras, tendo sido muito utilizado como propelente em aerossóis. Polímeros halogenados como politetrafluoroetileno (**Teflon**), encontram ampla utilização no dia a dia.

Diversos pesticidas utilizados na agricultura são fabricados à base de compostos halogenados, como os inseticidas **DDT**, clordane e dieldrin, e os herbicidas **2,4-D** e **2,4,5-T**. Veja as estruturas na Figura 7.1.

Recentemente, a FDA (Food and Drug Administration) aprovou o uso de uma mistura de **perfluorodecalina** e **perfluorotripropilamina** (Fluosol) como substituto do sangue em casos de algumas cirurgias cardíacas. Esses compostos podem servir como

substitutos temporários da hemoglobina, que tem a função de carregar o oxigênio do sangue, uma vez que eles são capazes de dissolver grande quantidade desse gás.

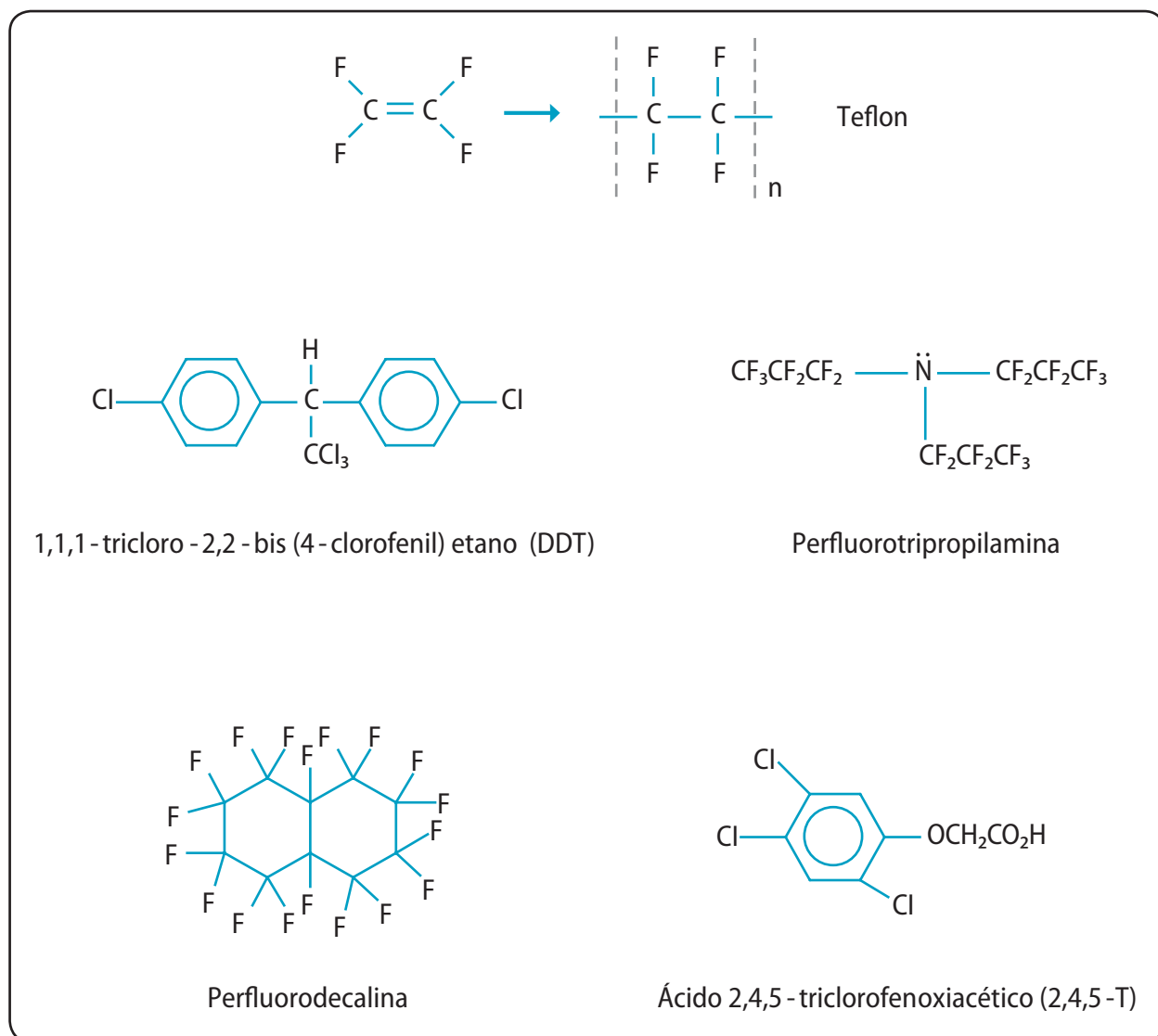


Figura 7.1 - Alguns compostos orgânicos halogenados

## 7.1 Nomenclatura

A nomenclatura é semelhante a dos hidrocarbonetos, considerando os halogênios como grupos substituintes. Existe uma **nomenclatura não sistemática** usada para haletos orgânicos mais conhecidos. Nesse caso, dá-se o nome do haleto (fluoreto, cloreto, brometo ou iodeto) e o nome do radical onde o halogênio está ligado. A se-

guir, encontram-se alguns exemplos. No caso do 2-cloro-2-metilpentano, o que prevalece é a ordem alfabética dos substituintes.

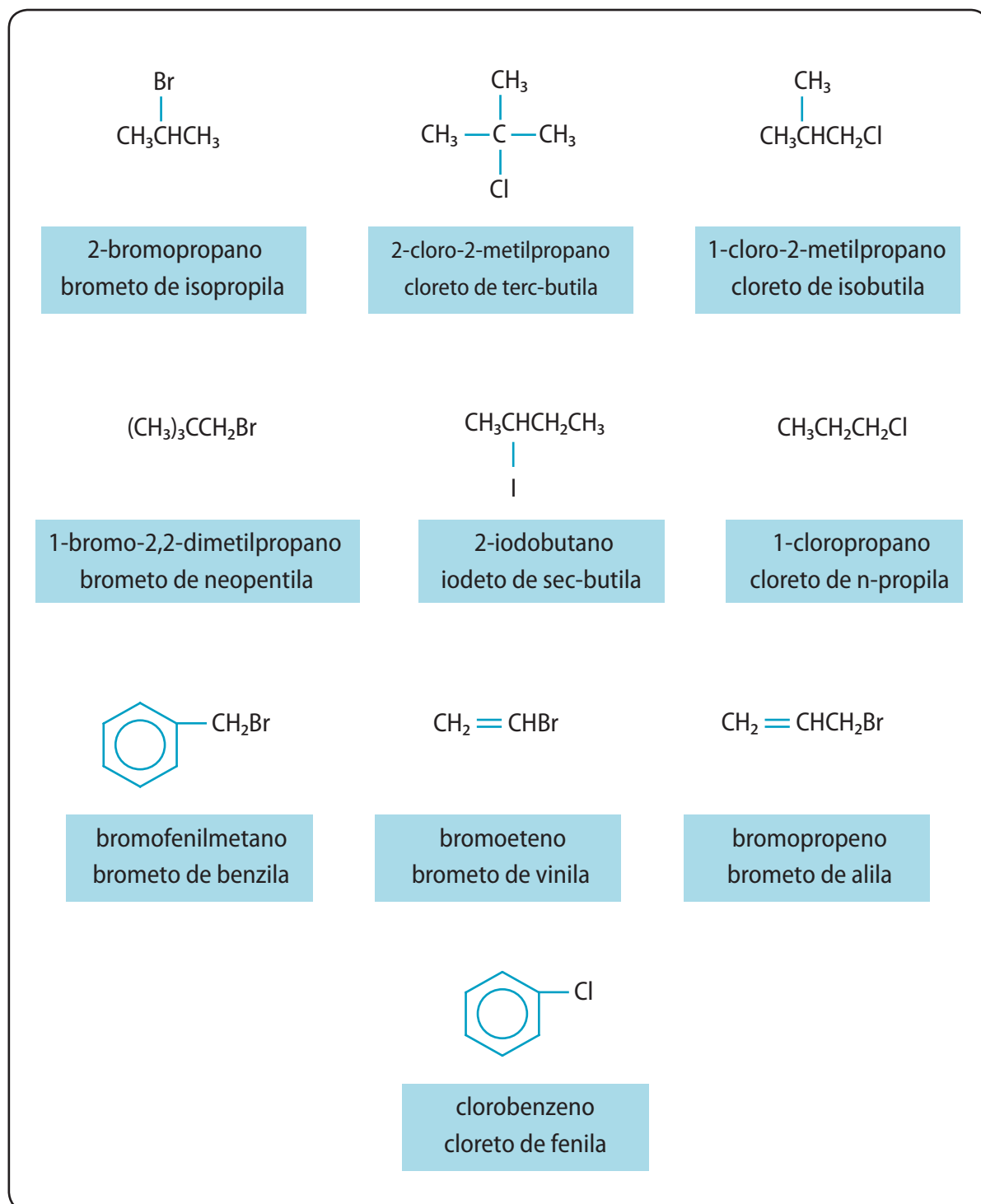


Figura 7.2 - Nomenclatura de alguns compostos orgânicos halogenados

## 7.2 Ocorrência

Até a década de 1970, conheciam-se poucos compostos halogenados obtidos a partir de organismos vivos. Hoje, já se conhece mais de 2.600 compostos obtidos de organismos marinhos. A alga *Asparogopsis taxiformis* (“limu kohu”), encontrada no Haváí, é muito apreciada pelos “gourmets” pelo seu aroma e fornece muitos compostos halogenados.

Alguns metabólitos halogenados são altamente tóxicos, como a 4,4-dibromo-2-metiloctan-3-ona, isolado de *Bannemaisonia hamifera* (veja o exemplo 1 na Figura 7.3). Da alga vermelha *Plocamium violaceum* foi isolado um composto clorado (Plocameno B), que possui atividade inseticida contra larvas de mosquitos, semelhantes ao DDT (veja o exemplo 2 na Figura 7.3).

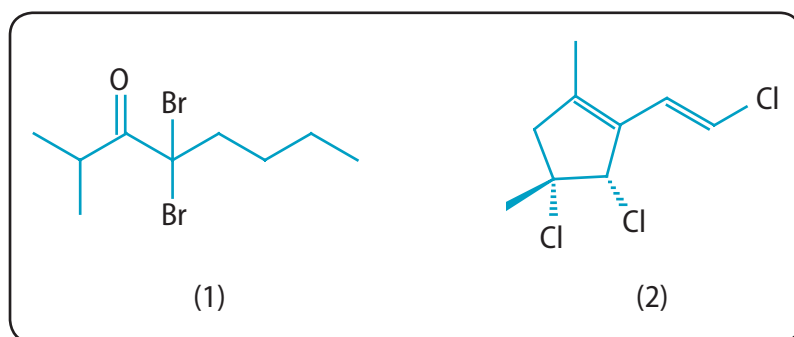


Figura 7.3 - Estruturas da 4,4-dibromo-2-metiloctan-3-ona (1) e Plocameno B (2)

## 7.3 Estrutura

A ligação carbono-halogênio é formada pela sobreposição de um orbital híbrido  $sp^3$  do carbono nos haletos de alquila ou  $sp^2$  nos haletos de arila a um orbital  $p$  do halogênio. O comprimento da ligação C-X aumenta com o raio atômico do halogênio, ao passo que a energia para quebrar a ligação C-X diminui. Por exemplo, o comprimento da ligação C-F no  $CH_3F$  e C-I no  $CH_3I$  é de 139 e 214 picômetros, respectivamente. Logo, a energia para quebrar a ligação C-F é mais forte (456 kJ/mol) que a energia para quebrar a ligação C-I (234 kJ/mol).

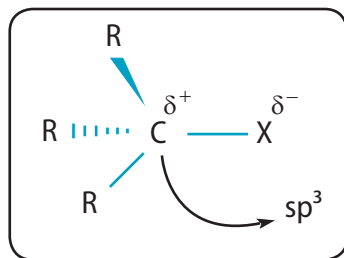


Figura 7.4 - Estrutura esquemática de um haleto orgânico

Como os halogênios são mais eletronegativos que o carbono ( $C=2,5$ ;  $F=4,0$ ;  $Cl=3,2$ ;  $Br=3,0$ ; e  $I=2,7$ ), a ligação C-X é polarizada, de forma que o átomo de carbono contenha uma carga parcial positiva e o halogênio, uma carga parcial negativa. Esse é o ponto reativo da molécula, sendo que o carbono com baixa densidade de carga negativa pode ser atacado por reagentes que gostam de densidade de carga positiva (reagentes nucleofílicos), conforme o exemplo da Figura 7.4.

## 7.4 Propriedades Físicas

Os compostos halogenados são fracamente polares e, como não formam ligação de hidrogênio com a água, são **insolúveis em água**. No entanto, são solúveis em solventes orgânicos como clorofórmio e acetato de etila.

A **densidade** dos compostos monoclorados e monofluorados é normalmente menor que a água ( $1 \text{ g cm}^{-3}$ ), já os monobromados e monoiodados possuem densidade acima de  $1 \text{ g cm}^{-3}$  (ver Tabela 7.1). À medida que aumenta o peso molecular do átomo de halogênio, aumenta também a densidade do composto, considerando-se o mesmo número de átomos de carbonos.

As moléculas de haleto de alquila estão unidas umas às outras por meio de interações do tipo dipolo-dipolo (moléculas polares), portanto possuem **pe** e **pf** mais altos que hidrocarbonetos de mesmo peso molecular, cujas forças de interações são fracas. No entanto, possuem **pe** e **pf** mais baixos que álcoois, cujas forças de interações são fortes, do tipo ligação de hidrogênio.

Os compostos halogenados possuem maior ponto de ebulição que os alcanos com o mesmo número de carbonos, devido a maior massa molar. No caso de diferentes haletos de mesmo número de carbono, a temperatura de ebulição aumenta com a massa atômica do halogênio.

Em haletos orgânicos de mesma massa molar, a ramificação da cadeia carbônica diminui o ponto de ebulição (veja a Tabela 7.1).

Composto	Nome	Ponto de ebulição Pe (°C)	Densidade a 20° C (g/cm <sup>-3</sup> )
CH <sub>3</sub> Cl	clorometano	-24,0	Gás
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	diclorometano	40,0	1,34 g cm <sup>-3</sup>
CHCl <sub>3</sub>	triclorometano	61,0	1,49 g cm <sup>-3</sup>
CCl <sub>4</sub>	tetraclorometano	77,0	1,60 g cm <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	cloroetano	12,5	Gás
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	1-cloropropano	47,0	0,89 g cm <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	1-clorobutano	78,5	0,88 g cm <sup>-3</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> Cl	1-cloro-2-metilpropano	69,0	0,87 g cm <sup>-3</sup>

Tabela 7.1 – Propriedades físicas de alguns compostos orgânicos halogenados

## Resumo

Os **haletos de alquila** são compostos que contêm um átomo de halogênio ligado a um átomo de carbono saturado com hibridização sp<sup>3</sup>. O nome dos haletos orgânicos é semelhante à nomenclatura dos hidrocarbonetos, considerando os halogênios como grupos substituintes. A **nomenclatura não sistemática** usa o nome do haleto (fluoreto, cloreto, brometo ou iodeto) e o nome do radical onde o halogênio está ligado.

A ligação **C-X** é **polar** e, assim, os haletos de alquila possuem **ponto de fusão e ponto de ebulição** maiores que os hidrocarbonetos de mesmo peso molecular, porém são pouco solúveis em água, porque, apesar da polaridade, não podem fazer ligação de hidrogênio com a água. Os compostos orgânicos contendo halogênios são muito comuns na natureza e muito utilizados em vários processos industriais. São utilizados como solventes industriais, anestésicos de inalação, gases refrigerantes e como pesticidas.

## Álcoois, Fenóis e Éteres

*Neste capítulo, estudaremos três funções orgânicas: **álcoois**, **fenóis** e **éteres**, e ao final desse estudo deveremos relacionar a nomenclatura e propriedades físicas com suas estruturas. Alguns exemplos de compostos de cada função e suas ocorrências também serão abordados. Vamos observar também que a reação de oxidação de álcoois pode levar à formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, que serão estudados em capítulos posteriores.*





## 8. Álcoois, Fenóis e Éteres

O **grupo hidroxila** (-OH) é um grupo funcional que ocorre comumente e sobretudo nas substâncias dos sistemas vivos. As substâncias (R-OH) nas quais o grupo hidroxila está diretamente ligado a um grupo alquila são chamados de **álcoois**. As substâncias (Ar-OH) nas quais o grupo hidroxila está diretamente ligado a um grupo arila, diferenciam-se significativamente dos álcoois no comportamento químico. Por essa razão, recebem um nome diferente (**fenóis**) e são estudadas separadamente. Os álcoois e fenóis sofrem diversas reações envolvendo o grupo hidroxila. Além disso, o grupo hidroxila afeta profundamente algumas propriedades físicas, inclusive a solubilidade. Muitas vezes, a importância do grupo hidroxila sobre os sistemas biológicos está mais relacionada a seu efeito sobre a solubilidade que à sua reatividade química.

Os álcoois e os fenóis podem ser considerados como derivados da água pela substituição de um átomo de hidrogênio por radicais orgânicos e suas propriedades estão também relacionadas à água. As substâncias nas quais os dois hidrogênios da água são substituídos por grupos orgânicos são denominadas **éteres**. Álcoois, éteres e fenóis são comumente encontrados na natureza.

## 8.1 Álcoois

Os álcoois correspondem a uma classe de compostos extremamente importantes, uma vez que eles apresentam diversas aplicações industriais e farmacológicas. O **etanol**, embora utilizado como estimulante, na realidade age como depressor do sistema nervoso central e como anestésico. Além disso, é usado em grande escala como combustível para veículos automotores. O **etilenoglicol** é adicionado à água dos radiadores de automóveis para agir como “anticongelante” em regiões onde a temperatura no inverno cai abaixo de 0° C. O **glicerol** é usado na indústria de cosméticos, farmacêutica e de alimentos. Ele é utilizado como emoliente em cosméticos e adicionado em colas e pastas de dente para evitar que estas sequem rapidamente. O **α-terpineol** é um dos principais componentes do óleo de pinho, sendo usado como perfume e bactericida em muitos produtos de limpeza domésticos. A Figura 8.1 apresenta o **etilenoglicol**, o **glicerol** e o **α-terpineol**.

O etanol, álcool etílico ou simplesmente “álcool” é conhecido desde a antiguidade como um componente essencial de bebidas usadas em eventos sociais.

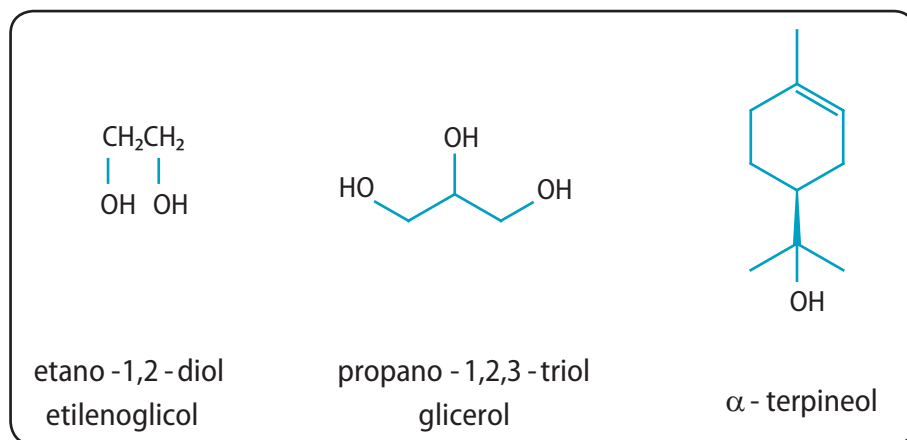


Figura 8.1 - Estrutura de alguns álcoois

Os álcoois são classificados como **primários**, **secundários** ou **terciários**, dependendo do número de grupos alquil ligados ao mesmo carbono em que se encontra a hidroxila (-OH).

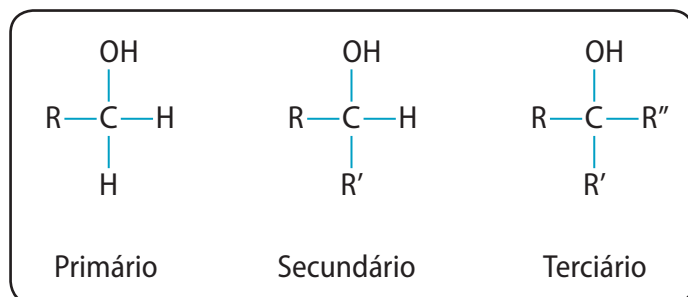


Figura 8.2 - Classificação dos álcoois

### 8.1.1 Nomenclatura

Quando a hidroxila for o grupo funcional principal, o nome dos álcoois é derivado dos hidrocarbonetos correspondentes, substituindo-se a vogal *o* pelo sufixo *ol*, precedido de um número indicativo da posição da hidroxila. A numeração da cadeia é feita de modo que a hidroxila receba o menor número possível. Os grupos substituintes são citados em ordem alfabética, conforme mencionado anteriormente. No caso de álcoois poli-hidroxilados, acrescenta-se ao nome do hidrocarboneto de origem os sufixos *diol*, *triol*, *tetraol* etc. precedido do número correspondente à posição da hidroxila, conforme exemplificado pela Figura 8.3.

Um outro sistema de nomenclatura é o **radicofuncional**, em que o nome do composto é formado pela palavra álcool, seguida do nome do radical onde a hidroxila está ligada. Esse sistema de nomenclatura é limitado a moléculas mais simples, conforme exemplificado pela Figura 8.4.

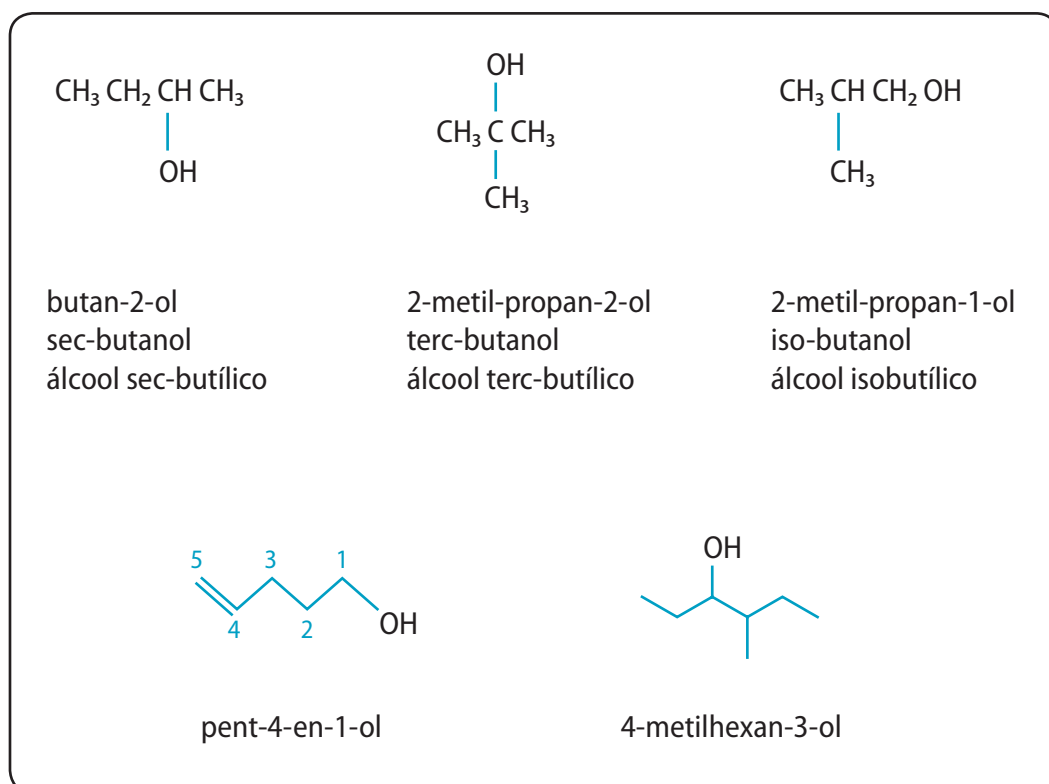


Figura 8.3 - Nomenclatura de alguns álcoois

Os seguintes nomes não sistemáticos são aceitos pela IUPAC:

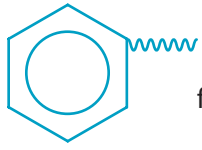
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$	álcool alílico	Ph = 
Ph $\text{CH}_2\text{OH}$	álcool benzílico	
Ph $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	álcool fenetílico	
$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	propilenoglicol	

Figura 8.4 - Nomenclatura não sistemática de alguns álcoois

### 8.1.2 Propriedades físicas

As **temperaturas de ebulição** dos álcoois são muito mais altas que as dos hidrocarbonetos de mesmo peso molecular. Isso se deve ao fato de que os hidrocarbonetos são compostos pouco polares e as forças de interação que mantêm essas moléculas unidas são bastante fracas (Forças de dispersão de London). No caso dos álcoois, a ligação entre o oxigênio de uma molécula e o hidrogênio ligado ao oxigênio de outra é muito polar, havendo, portanto, uma atração eletrostática muito forte entre essas moléculas, chamada de **ligações de hidrogênio**. À medida que aumenta a massa molecular do álcool, aumenta seu ponto de ebulição, conforme a Tabela 8.1.

Quanto à **solubilidade**, os álcoois monoidroxilados com até 3 átomos de carbono e o álcool t-butílico (2-metilpropan-2-ol) são completamente miscíveis em água. Com o aumento do número de carbono, a porção lipofílica da molécula aumenta, com consequente redução da solubilidade desses compostos em água. Álcoois polioidroxilados apresentam uma maior solubilidade em água.

Nome	Peso molecular (g/mol)	pe °C	Solubilidade g/100g $\text{H}_2\text{O}$
metanol	32	64,5	$\infty$
etanol	46	78,3	$\infty$
propanol	60	97,0	$\infty$
n-butanol	74	118,0	7,9
iso-butanol	74	108,0	10,0
terc-butanol	74	83,0	$\infty$

Tabela 8.1 - Propriedades físicas de alguns álcoois

### 8.1.3 Alguns álcoois importantes

O **metanol** é um líquido, cuja ebulição ocorre a 65° C. É altamente tóxico. Em nosso fígado, o metanol é oxidado a aldeído fórmico, conforme o exemplo a seguir.

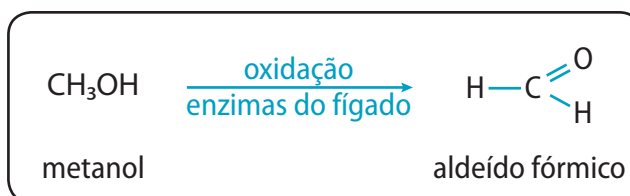


Figura 8.5 - Oxidação do metanol a aldeído fórmico no fígado

O aldeído fórmico ataca alguns componentes das células, provocando a coagulação de proteínas, semelhante ao que ocorre com um ovo em água quente. Apenas 0,07 g de aldeído fórmico por Kg de massa corporal matariam imediatamente 50% de uma população de cobaias.

O **etanol** é menos tóxico que o metanol, mas também potencialmente tóxico. A rápida ingestão de 0,5 L de álcool puro provavelmente mataria uma pessoa. Tem efeito depressivo sobre o sistema nervoso central. Além de provocar dependência, o etanol altera o sistema nervoso central e ataca diversos órgãos, como o fígado, baço, estômago, rins e todo o sistema cardiovascular.

Industrialmente, o etanol pode ser sintetizado pela reação de hidratação do etileno em meio ácido, a cerca de 280° C de temperatura e pressão de 300 atm.



Figura 8.6 - Hidratação do etileno

O etanol pode ser obtido também em escala industrial, pela fermentação de açúcares encontrados em muitas fontes, tais como cana-de-açúcar, uvas, batatas, arroz etc.

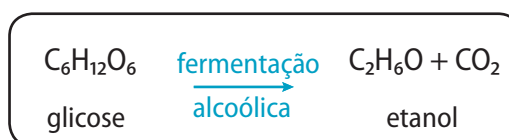


Figura 8.7 - Fermentação alcoólica da glicose

A fermentação pode ser agilizada pela adição de enzimas, também chamadas de fermento. É o que ocorre, por exemplo, na fermentação da cerveja. A cerveja é proveniente da fermentação da cevada e possui até 6% de álcool. O vinho provém da uva e possui até 12% de álcool. A fermentação não produz bebidas com teor alcoólico superior a valores entre 12% e 15%, porque as enzimas do fermento ficam desativadas nessa concentração de álcool. Para a produção de bebidas com maior teor alcoólico, é necessário que se faça uma destilação, obtendo-se, assim, as bebidas destiladas, como o uísque, à base de cereais e que possui um teor alcoólico de 42 a 50%. A vodca, o conhaque e a pinga, obtidas respectivamente do milho, da uva e da cana-de-açúcar, possuem um teor alcoólico de até 45%.

O álcool vendido comumente em supermercados, consiste em uma mistura azeotrópica, contendo 96% de etanol e 4% de água e destila com composição constante a 78,15 °C.

#### 8.1.4 Oxidação dos álcoois

Assim como a maioria das substâncias contendo ligações carbono-hidrogênio, os álcoois queimam-se no ar para formar dióxido de carbono e água. Sob condições brandas, entretanto, os álcoois sofrem oxidações seletivas que envolvem especificamente a função hidroxila.

##### *O que entendemos por oxidação?*

Consideramos que uma molécula orgânica é oxidada quando ela ganha **ligações carbono-oxigênio** ou perde **ligações carbono-hidrogênio**. Oxidações das espécies contendo carbono ocorrem a altas temperaturas e o reverso da **oxidação** é a **redução**.

Os álcoois primários podem ser oxidados a ácidos carboxílicos e álcoois secundários podem ser oxidados a cetonas. Os agentes oxidantes geralmente utilizados são o dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico ( $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ ) e o permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ). Esses reagentes são coloridos, alaranjado (dicromato) e púrpura (permanganato), e quando oxidam o álcool são reduzidos, mudando de coloração. Álcoois primários e secundários podem ser convertidos respectivamente em aldeídos

e cetonas, em geral em alto rendimento, por tratamento com clorocromato de piridinium ( $C_5H_5NHCrO_3Cl$ ), também conhecido como PCC. Álcoois terciários não podem ser oxidados. Dessa forma, a reação de oxidação é uma reação útil para diferenciar álcoois terciários de álcoois secundários e primários.

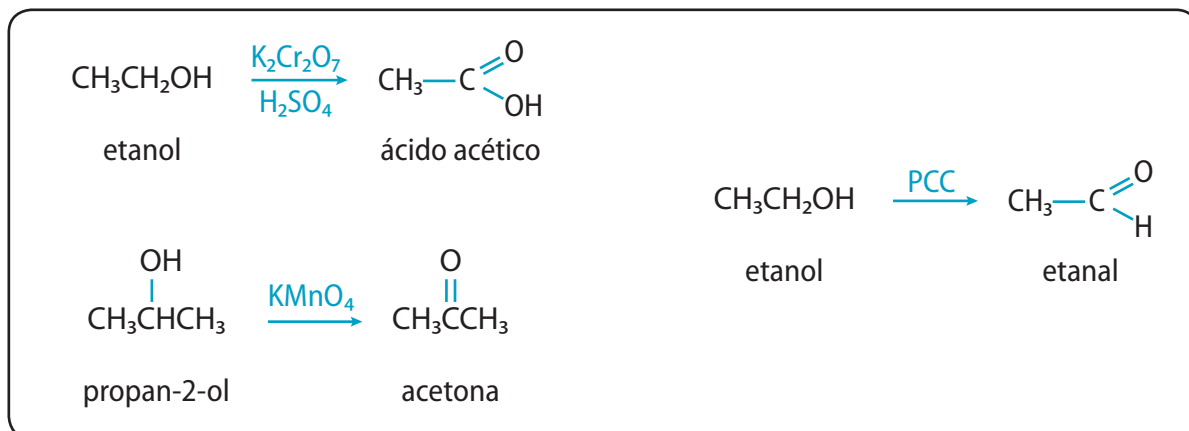


Figura 8.8 - Oxidação do etanol e propan-2-ol

Uma aplicação desse tipo de reação é a utilização do bafômetro. **Bafômetro** é um aparelho que mede os índices de álcool etílico no ar expirado pelas pessoas. O funcionamento desse aparelho baseia-se na reação do etanol com dicromato de potássio em meio ácido (cor laranja), onde o álcool é oxidado a ácido carboxílico e o dicromato de potássio se reduz a íons  $Cr^{3+}$  de coloração verde.



Figura 8.9 - Fotografia de um bafômetro



## 8.2 Éteres

Éteres são compostos que contêm um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. O membro mais conhecido dessa classe de compostos é o etoxietano (**éter etílico**), que foi utilizado como anestésico geral pela primeira vez em 1846. Ele é também utilizado como solvente para materiais lipofílicos.

Os éteres cíclicos que têm anéis de três membros são denominados **epóxidos** ou oxiranos. O oxirano é de grande importância industrial, sendo usado como intermediário na produção de fibras sintéticas, resinas, tintas, filmes, cosméticos, detergentes sintéticos etc. O **terc-butil metil éter**, conhecido como MTBE é um aditivo adicionado à gasolina para aumentar a eficiência da combustão, reduzindo a emissão de monóxido de carbono (poluente) pelos automóveis.

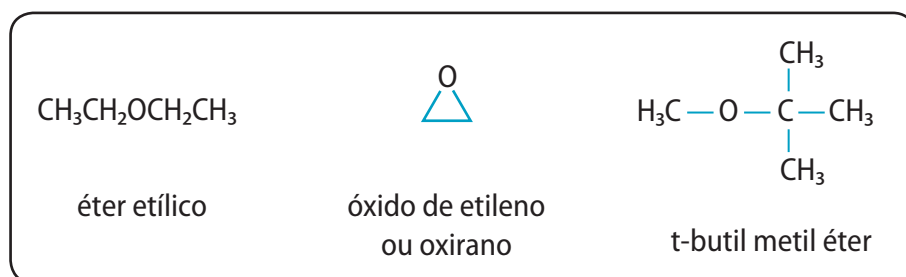


Figura 8.10 - Nomenclatura de alguns éteres

A função química descrita na Figura 8.10 pode ser encontrada em vários produtos naturais. **Periplanona B** é um feromônio sexual da barata, 0,01 g desse composto é suficiente para atrair 100 bilhões de baratas. **Disparlura** é um feromônio de atração sexual produzido pelas fêmeas das mariposas-ciganas (*Lymantria dispar*) adultas. A Figura 8.11 apresenta esses dois feromônios.

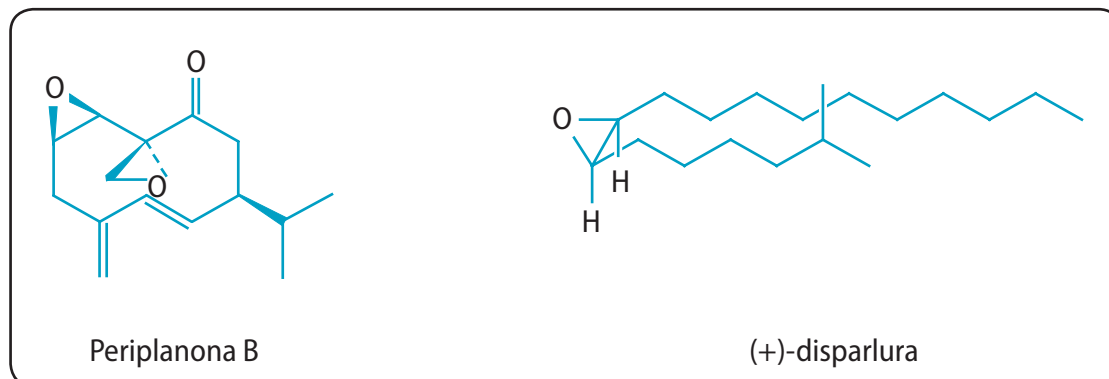


Figura 8.11 - Estrutura da Periplanona B e da Disparlura

### 8.2.1 Nomenclatura

A **nomenclatura substitutiva** considera que os éteres de fórmula geral  $R^1-OR^2$  são nomeados, citando-se o grupo  $R^2-O$  ( $R^2$ -oxi), que é formado pelo nome do radical, abstraindo-se a terminação *il* e acrescentando-se a terminação *oxi*, seguida do nome do hidrocarboneto correspondente ao grupamento  $R^1$  (componente principal).

A nomenclatura *radicofuncional* cita, em ordem alfabética, os nomes dos dois grupos ligados ao oxigênio, seguidos da palavra éter. Veja a Figura 8.12 e a Figura 8.13.

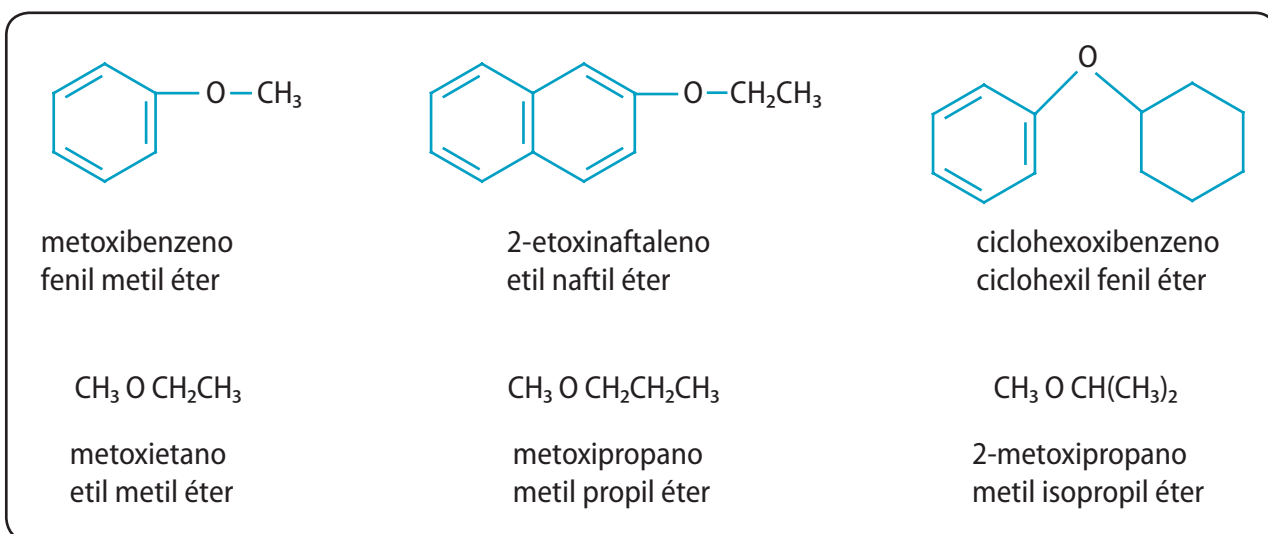


Figura 8.12 - Nomenclatura de alguns éteres

Os nomes **não-sistemáticos** dos compostos apresentados na Figura 8.13 são recomendados pela IUPAC:

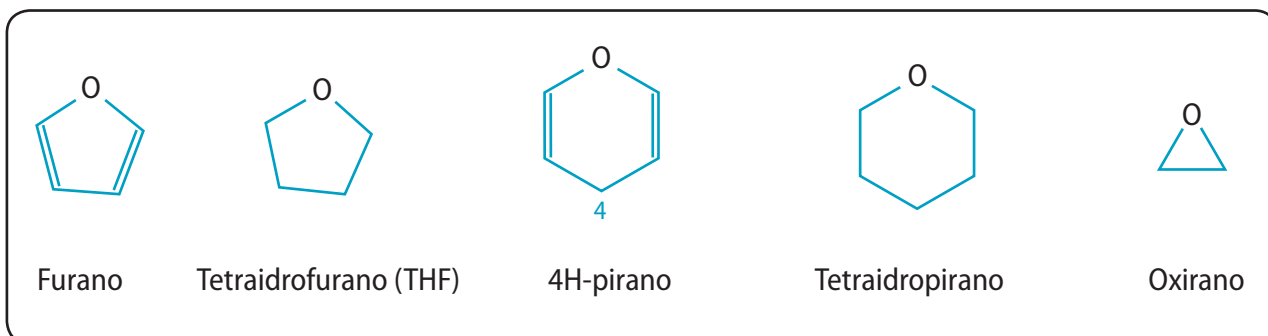


Figura 8.13 - Nomenclatura não sistemática de alguns éteres

### 8.2.2 Propriedades físicas

Nos éteres, o oxigênio apresenta hibridização  $sp^3$ , portanto o ângulo entre os grupos ligados a ele é de aproximadamente  $110^\circ$ . Dessa forma, o momento de dipolo das ligações C-O somam-se, conferindo aos éteres uma **pequena polaridade**. Essa fraca polaridade não exerce um efeito muito grande sobre as **temperaturas de ebulição** dos éteres, que são apenas ligeiramente mais altas que a dos alcanos de massa molecular semelhante, e bem mais baixa que as dos álcoois de mesma massa molecular. A **solubilidade** dos éteres em água é comparável à dos álcoois, pois podem formar ligação de hidrogênio com a água.

### 8.3 Fenóis

Fenóis são compostos que possuem um ou mais grupos hidroxila (OH) ligados a um anel aromático (benzênico), conforme mostrado na Figura 8.14. O membro mais simples dessa classe química é o **hidroxi-benzeno** ou fenol, que era usado antigamente (1867) como antisséptico, mas, como causava queimaduras severas, foi substituído por outros derivados. Os fenóis e seus derivados (ver Figura 8.15) apresentam atividades antisséptica, desinfetante e anestésica, sendo encontrados em diversos produtos comerciais, como sabões, desodorantes, desinfetantes, pastilhas, soluções de gargarejo e cremes para dores musculares.

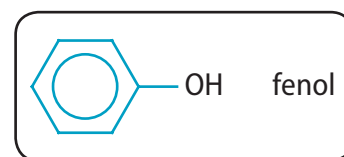


Figura 8.14 - Estrutura do fenol

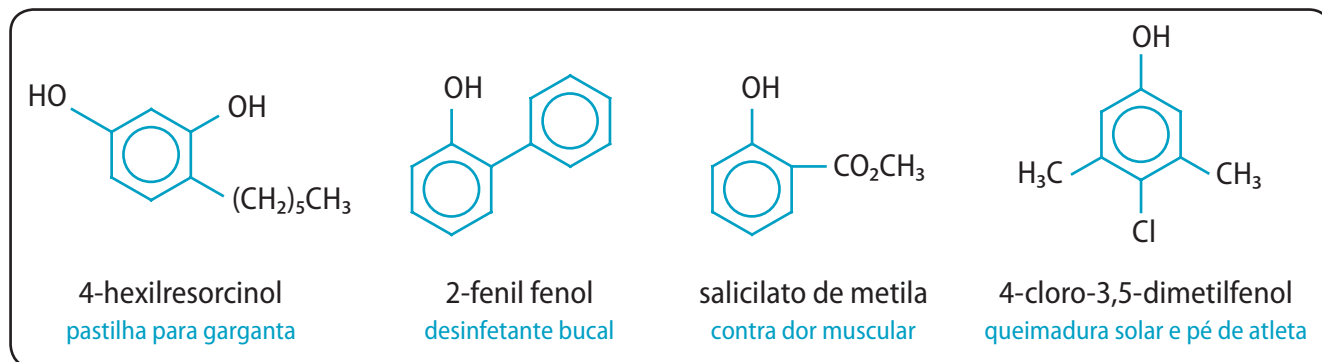


Figura 8.15 - Atividades de fenóis e seus derivados

Outros fenóis são usados como antioxidantes para retardar a rancificação em alimentos e cosméticos que contêm ácidos graxos insaturados, como o BHT (butilhidroxitolueno) e BHA (butilhidroxianisol), conforme a Figura 8.16.

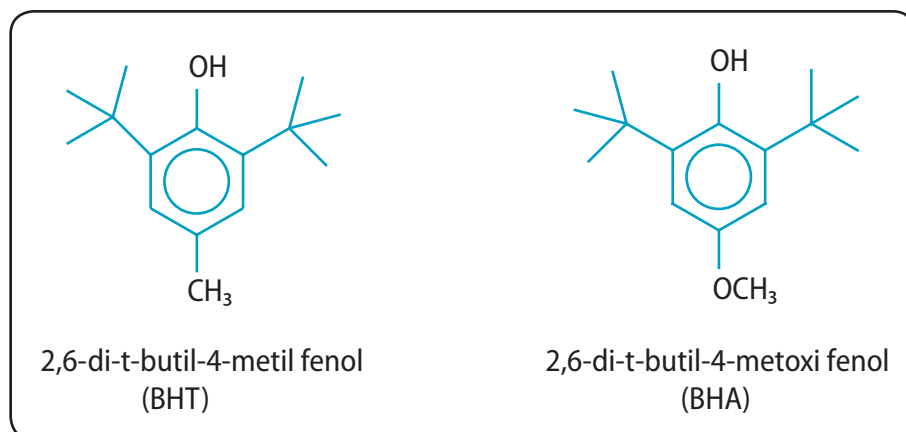
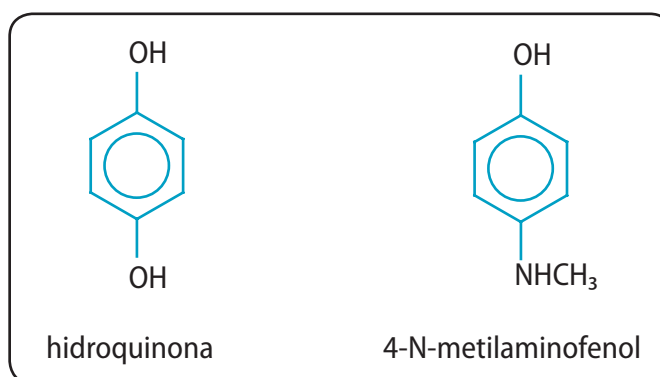


Figura 8.16 - Estruturas do BHT e BHA

Em razão da facilidade com que são oxidados, a hidroquinona e o 4-*N*-metilaminofenol (Figura 8.17) são usados como reveladores de fotografia em preto e branco. Durante o processo de revelação, o fenol é oxidado; e o íon  $\text{Ag}^+$ , disperso em um gel na forma de  $\text{AgBr}$ , é reduzido a  $\text{Ag}^0$ .

Figura 8.17 - Estruturas da Hidroquinona e 4-*N*-metilaminofenol

Os fenóis são largamente encontrados na natureza. O tetraidrocannabinol (THC, veja na Figura 8.18), é encontrado na *Cannabis sativa* (maconha). Causa euforia, aumenta o apetite e acelera a pulsação.

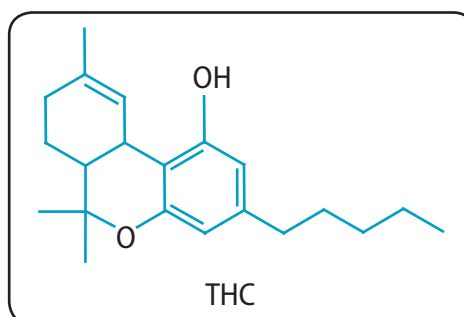


Figura 8.18 - Estrutura do THC

### 8.3.1 Nomenclatura

O nome dos fenóis é formado, acrescentando-se os sufixos ol, diol, triol etc. ao nome do hidrocarboneto correspondente.

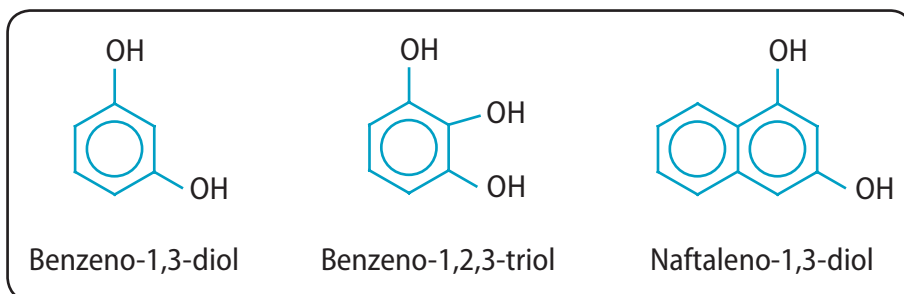


Figura 8.19 - Nomenclatura de alguns compostos fenólicos

Os nomes **não sistemáticos** dos seguintes compostos são aceitos pela IUPAC:

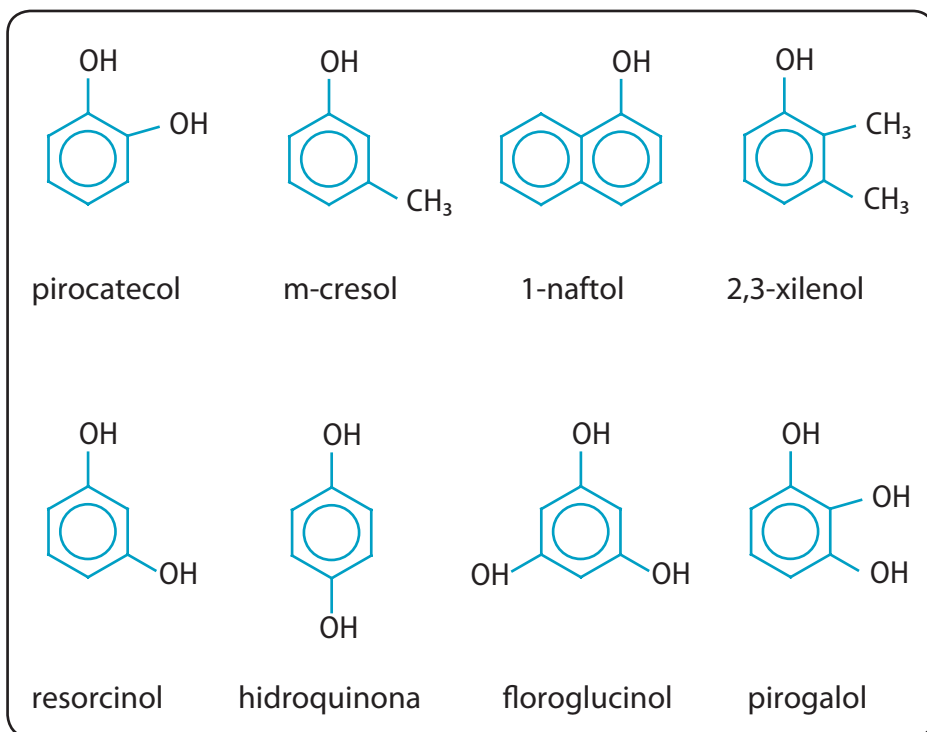


Figura 8.20 - Nomenclatura não sistemática de alguns fenóis

## Resumo

Os **álcoois** estão entre os compostos orgânicos mais versáteis, sendo abundantes na natureza. Além disso, os álcoois são muito importantes industrialmente e apresentam uma química muito rica, pois são facilmente convertidos em outros compostos.

A **nomenclatura** oficial dos álcoois deriva-se dos hidrocarbonetos correspondentes, substituindo-se a terminação *o* pelo sufixo *ol*, precedido de um número indicativo da posição da hidroxila. A nomenclatura usual utiliza o nome *álcool* acrescido do nome do radical onde o grupo  $-OH$  está ligado mais a terminação **ico**.

Uma das reações mais importantes do álcool é a sua **oxidação** a compostos carbonílicos. Os **álcoois primários** formam os aldeídos e os ácidos carboxílicos, os **álcoois secundários** se oxidam a cetonas, porém os **álcoois terciários** não são oxidados. O dicromato de piridínio (PCC) em diclorometano é geralmente empregado na oxidação de álcoois primários a aldeídos e de álcoois secundários a cetonas.

**Éteres** são compostos que contêm um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. O éter mais conhecido é o etoxietano ou éter etílico, que foi utilizado como anestésico geral. Os éteres possuem baixa reatividade, sendo os éteres de baixo peso molecular utilizados como solvente para materiais lipofílicos.

Os **fenóis** são os equivalentes aromáticos dos álcoois, no entanto, reagem de maneira bem diferente. Têm um grande emprego na indústria, sendo utilizados como desinfetantes, antissépticos, antioxidantes e como componentes de resinas.

Os álcoois e fenóis possuem ponto de fusão e ebulição mais altos que os respectivos hidrocarbonetos de mesmo peso molecular. As forças de interação atuantes entre as moléculas que possuem o grupo  $-OH$  são do tipo ligação de hidrogênio, mais fortes que as forças que atuam nos hidrocarbonetos. Álcoois, éteres e fenóis são solúveis em água, com no máximo 5 carbonos, pois podem fazer ligação de hidrogênio com a água.



## Aldeídos e Cetonas

*Aldeídos e cetonas serão estudados neste capítulo e suas nomenclaturas e propriedades físicas serão relacionadas com suas estruturas. Vamos dar uma olhada também nas reações de oxidação e redução de aldeídos e cetonas, assim como nas reações de adição nucleofílica.*





## 9. Aldeídos e Cetonas

Aldeídos e cetonas são estruturalmente semelhantes, pois ambos tem a carbonila ( $>C=O$ ) como grupo funcional. A diferença entre eles é que os aldeídos possuem pelo menos um átomo de hidrogênio ligado ao carbono carbonílico, ao passo que as cetonas possuem dois grupos alquil e/ou aril ligados ao grupo carbonílico.

As funções aldeídos e cetonas são bastante frequentes em compostos biológicos, como os carboidratos e muitos intermediários importantes do metabolismo. Os aldeídos e cetonas também exercem um papel importante em síntese orgânica, porque suas reações proporcionam meios úteis de se formarem ligações carbono-carbono.

### 9.1 Conceito

Os aldeídos são compostos orgânicos que possuem pelo menos um hidrogênio ligado ao grupo carbonila, o outro grupo pode ser um grupo alquila, arila ou hidrogênio. As cetonas têm apenas grupos alquila ou arila ligados à carbonila.

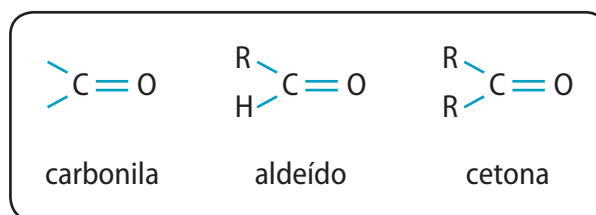


Figura 9.1 - Fórmula geral de um aldeído e uma cetona

A cetona mais simples é a **propanona** ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), largamente utilizada como solvente. Seu consumo anual supera 1 bilhão de litros. O aldeído mais simples é o **formaldeído** ( $\text{HCHO}$ ), cujo consumo anual é de mais de 4 bilhões de litros. Ele é utilizado como matéria-prima para a síntese de resinas, fitas adesivas e vários polímeros encontrados em nosso uso diário.

## 9.2 Nomenclatura

A seguir serão descritas as nomenclaturas dos aldeídos e das cetonas.

### 9.2.1 Aldeídos

Os aldeídos acíclicos são nomeados substituindo-se a terminação *o* do nome do hidrocarboneto de origem pelo sufixo *al*, em que a **formila** ( $-\text{CHO}$ ) recebe o número 1 ou, no caso de dialdeídos, simplesmente se adicionando ao nome do hidrocarboneto o sufixo *dial*.

Muitos aldeídos possuem **nomes triviais** semelhantes aos dos ácidos carboxílicos. Os nomes são formados suprimindo-se a palavra *ácido* e substituindo o sufixo *ico* ou *oico* do ácido carboxílico pela terminação aldeído. Veja a Tabela 9.1.

Estrutura	Nome sistemático	Nome trivial
$\text{HCHO}$	Metanal	Formaldeído
$\text{CH}_3\text{CHO}$	Etanal	Acetaldeído
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	Propanal	Propionaldeído
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	Butanal	Butiraldeído
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	Pentanal	Valeraldeído
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{BrCHCHO}$	2-bromo pentanal	$\alpha$ -bromo valeraldeído
$\text{OHCCH}_2\text{CHO}$	Propanodial	Malonaldeído
$\text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	Butanodial	Succinaldeído
$\text{HOH}_2\text{CCH(OH)CHO}$	2,3-diidroxipropanal	Gliceraldeído

Tabela 9.1- Nomenclatura sistemática e trivial de alguns aldeídos

Diversos nomes não sistemáticos são aceitos pela IUPAC, conforme ilustrado a seguir, na Figura 9.2:

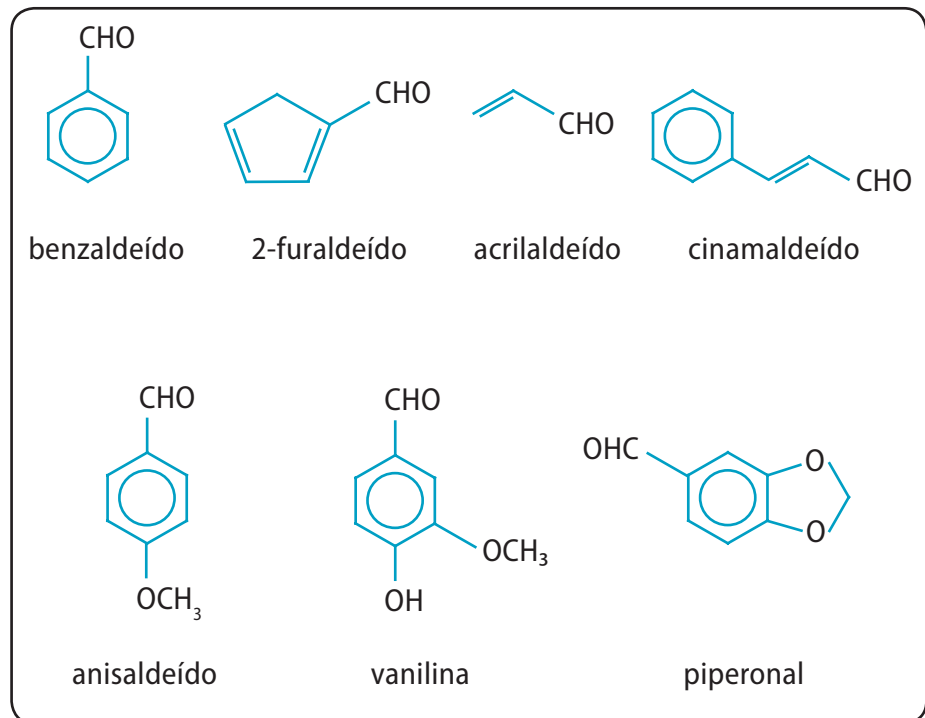


Figura 9.2 - Nomenclatura sistemática de alguns aldeídos

### 9.2.2 Cetonas

Na **nomenclatura substitutiva**, o nome de uma cetona acíclica é formado substituindo-se a terminação *o* do nome do hidrocarboneto correspondente pelo sufixo *ona*. A posição da carbonila na cadeia principal é indicada pelos menores números. Na nomenclatura **radicofuncional**, o nome é formado citando-se, em ordem alfabética, os nomes dos grupos ligados à carbonila, seguidos pela palavra cetona.

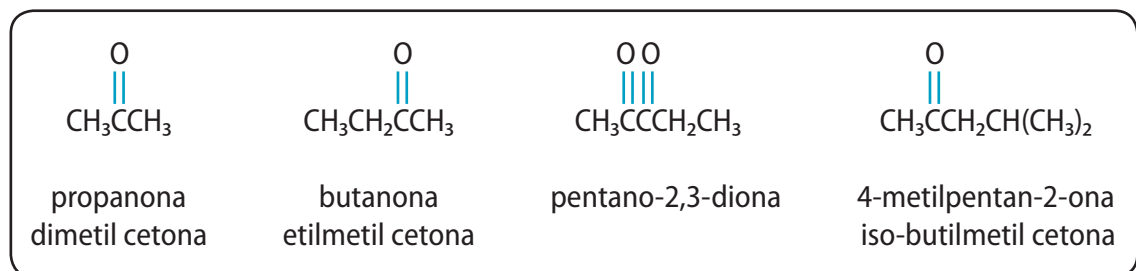


Figura 9.3 - Nomenclatura substitutiva e radicofuncional de algumas cetonas

### 9.3 Estrutura

A ligação dupla  $>C=O$  é polar, devido a maior eletronegatividade do oxigênio em relação ao carbono. Devido a essa polaridade, os elétrons da ligação dupla podem ser atraídos pelo átomo mais eletronegativo, o oxigênio, de maneira a deixar o carbono com apenas três valências e, conseqüentemente, com carga positiva, como observado na Figura 9.4.

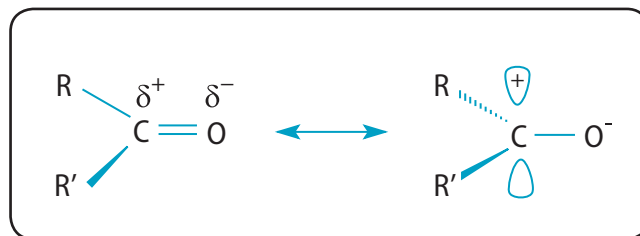


Figura 9.4 - Estruturas de ressonância da carbonila

### 9.4 Propriedades físicas

Como consequência da polaridade do grupo carbonila, os aldeídos e cetonas encontram-se associados por meio de **interação dipolo-dipolo**, que é uma interação mais forte que as forças de dispersão de London existentes nos hidrocarbonetos e mais fraca que as ligações de hidrogênio existentes nos álcoois. Como consequência, os aldeídos e cetonas possuem **temperaturas de ebulição** mais altas que os hidrocarbonetos e mais baixas que os álcoois de mesma massa molecular, uma vez que os aldeídos e cetonas não podem formar ligação de hidrogênio entre suas moléculas. Com o aumento do número de carbonos dos aldeídos e cetonas, a influência do grupo carbonila sobre as propriedades físicas desses compostos diminui, e eles passam a ter temperaturas de ebulição próximas às dos alcanos de massa molecular semelhante. Na Tabela 9.2, encontram-se algumas propriedades físicas de alguns compostos orgânicos.

Nome	Massa Molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)
Butano	58	-1
Propanal	58	49
Propanona	58	56,2
Propanol	60	97,1
Dodecanona -2	184	247
Tridecano	184	235

Tabela 9.2 - Propriedades físicas de alguns compostos orgânicos

Aldeídos e cetonas de baixa massa molecular apresentam **solubilidade** em água, porque possuem a capacidade de formar ligação de hidrogênio com a água.

## 9.5 Reações dos aldeídos e cetonas

Os aldeídos e as cetonas são extremamente úteis em síntese orgânica, uma vez que eles podem ser transformados nas mais variadas classes de compostos. Podem sofrer três tipos de reações: oxidação, adição nucleofílica (inclusive as que levam a redução) e reação no carbono  $\alpha$ , um carbono adjacente ao grupo carbonila.

### 9.5.1 Reação de oxidação

Considera-se que uma molécula orgânica é oxidada quando ela ganha ligações carbono-oxigênio ou perde ligações carbono-hidrogênio. A diferença mais marcante entre aldeídos e cetonas se deve ao fato de que os aldeídos podem ser oxidados a ácidos carboxílicos, enquanto as cetonas não. Observando a estrutura do aldeído, podemos ver que, quando oxidado, há um aumento do número de ligações C-O, de duas passa a três, ao mesmo tempo em que diminui o número de ligações C-H. Na cetona, não existem ligações C-H e, portanto, não há como aumentar o número de ligações C-O, por isso as cetonas não podem ser oxidadas, a não ser que quebre a cadeia carbonada. Agentes oxidantes fortes como o dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) e permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) oxidam os aldeídos, mas não as cetonas, como mostra a figura a seguir.

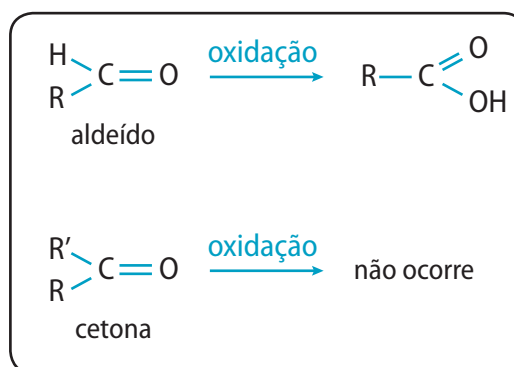


Figura 9.5 - Reações de oxidação de aldeídos e cetonas

Mesmo os agentes oxidantes mais suaves oxidam os aldeídos. Um exemplo é o reagente de Fehling e de Benedict, que oxidam seletivamente aldeídos, especialmente os aldeídos presentes na estrutura dos monossacarídeos (carboidratos). Esses reagentes contêm o íon cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) em solução básica, complexado com o ânion do ácido tartárico (Fehling) ou do ácido cítrico (Benedict). Ao oxidar o aldeído para formar o ácido carboxílico, o complexo azul de  $\text{Cu}^{2+}$  é reduzido a íon cuproso ( $\text{Cu}^+$ ), que na solução básica forma um precipitado marrom-avermelhado de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . O teste de oxidação com o reativo de Benedict é usado para detectar açúcar (glicose) no sangue e urina.

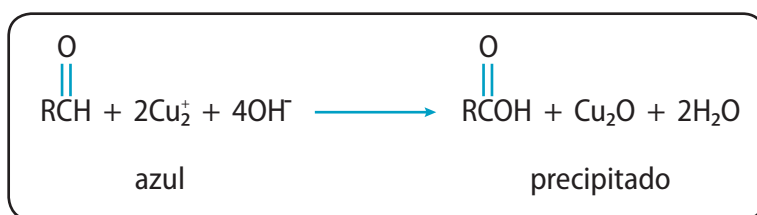


Figura 9.6 Reação de oxidação de um aldeído

### 9.5.2 Reação de adição nucleofílica

Os aldeídos e cetonas podem reagir com reagentes de alta densidade eletrônica, isto é, rico em elétrons, que atacam o carbono carbonílico ( $>\text{C}=\text{O}$ ) deficiente em elétrons formando uma nova ligação entre o carbono e o reagente rico em elétrons ou **nucleófilo (Nu)**. O par de elétrons  $\pi$  da ligação dupla ( $>\text{C}=\text{O}$ ) move-se em direção ao átomo de oxigênio mais eletronegativo. Esse deslocamento de elétrons leva a uma mudança de hibridização do carbono carbonílico de  $\text{sp}^2$  a  $\text{sp}^3$ . Um grupo deficiente em elétrons, geralmente um próton, une-se ao oxigênio carregado negativamente.

Um exemplo desse tipo de reação é a redução de aldeídos e cetonas a álcoois. As cetonas reduzem-se originando álcoois secundários, enquanto os aldeídos reduzem-se a álcoois primários. O reagente rico em elétrons, isto é, o nucleófilo, é um íon hidreto ( $\text{H}^-$ ) proveniente de dois reagentes, o tetrahidreto de lítio e alumínio ( $\text{LiAlH}_4$ ) e o boridreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). Um exemplo esquemático de uma reação de redução com  $\text{LiAlH}_4$  é mostrado a seguir. Muitas reduções biológicas de aldeídos e cetonas fazem uso do  $\text{NADH}$ , forma reduzida do dinucleotídeo da nicotinamida e adenina ou de seu fosfato  $\text{NADPH}$  como agente redutor.

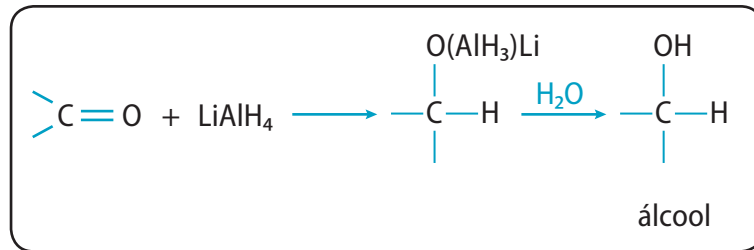
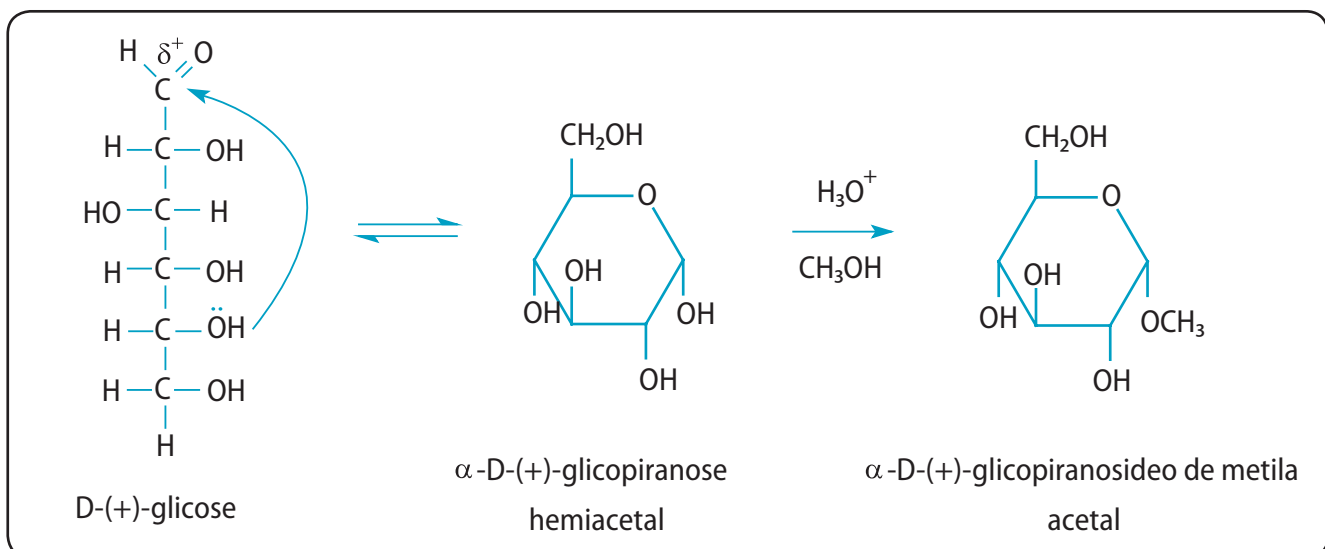


Figura 9.7 - Reação de redução de aldeídos e cetonas a álcoois

Um outro exemplo dessa reação é a adição de álcoois a aldeídos e cetonas com formação de **hemiacetais**, compostos com um grupo hidroxila (-OH) e um grupo alcoxila (-OR) ligados ao mesmo carbono. A maioria dos hemiacetais é instável e se reverte facilmente aos reagentes, sendo raramente isolados. No entanto, os **hemiacetais cíclicos** são mais estáveis que os seus análogos acíclicos, especialmente quando seus anéis são de cinco ou seis membros. Os monossacarídeos, que são carboidratos, contêm tanto grupos funcionais hidroxila quanto aldeídico ou cetônico e geralmente adotam estruturas cíclicas hemiacetálicas. Tratando-se os aldeídos ou cetonas com excesso de um álcool na presença de um ácido, formam-se acetais, que são compostos com dois grupos alcoxilas ligados ao mesmo carbono. Os acetais assemelham-se aos éteres tanto estruturalmente quanto em relação a sua inércia frente a muitos reagentes, incluindo bases e a maioria dos agentes oxidantes e redutores. Na Figura 9.8, é mostrada a reação de ciclização de um monossacarídeo para formar primeiramente um hemiacetal cíclico e, posteriormente, reação deste com metanol para formar o acetal.

Figura 9.8 - Reação de ciclização de um monossacarídeo





### 9.5.3 Reações envolvendo o carbono alfa (C- $\alpha$ ) carbonílico

Os hidrogênios em um carbono adjacente a um grupo carbonila (C- $\alpha$ ) são bem mais ácidos que os hidrogênios dos alcanos. O aumento da acidez deve-se à formação de um ânion especialmente estável, chamado **ânion enolato**, exemplificado pela figura a seguir.

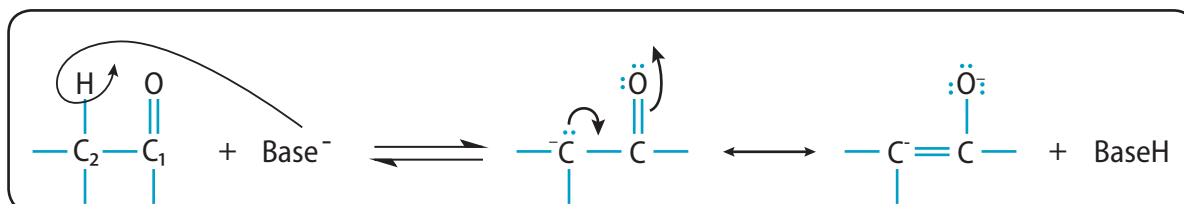


Figura 9.9 - Estruturas ressonantes de um ânion enolato

Essa estabilidade deve-se ao deslocamento de elétrons que ficam distribuídos entre três átomos (C-1, C-2 e O), sendo que a carga negativa ora está sobre o carbono, ora está sobre o oxigênio.

O íon hidróxido é capaz de formar baixas concentrações dos ânions enolatos de aldeídos e cetonas simples. Esse tipo de reação é importante nos sistemas biológicos. A reação catalisada pela enzima aldolase do difosfato da frutose é importante no metabolismo de carboidratos. Nessa condensação são criados dois novos carbonos quirais (carbonos designados com \*). Como acontece normalmente com reações catalisadas por enzimas, somente um dos estereoisômeros é formado. Observe a Figura 9.10.

### 9.5.4 Alguns aldeídos e cetonas importantes

O **formaldeído** é usado como preservativo de espécimes biológicos e como fluido para embalsamar. Esses usos prendem-se às reações desse aldeído, que é muito reativo, com os grupos hidroxila e amino, os quais são abundantes nos compostos biológicos.

Muitos aldeídos e cetonas encontram aplicações por causa de seus cheiros ou sabores. A cetona **butan-2,3-diona**, que é bastante simples, contribui de forma marcante para o cheiro da manteiga. O **benzaldeído** ocorre nos caroços das amêndoas e tem um cheiro característico de amêndoas amargas.

A **vanilina**, que é encontrada nas vagens da baunilha, tem um cheiro e gosto característicos de baunilha, e é um dos agentes

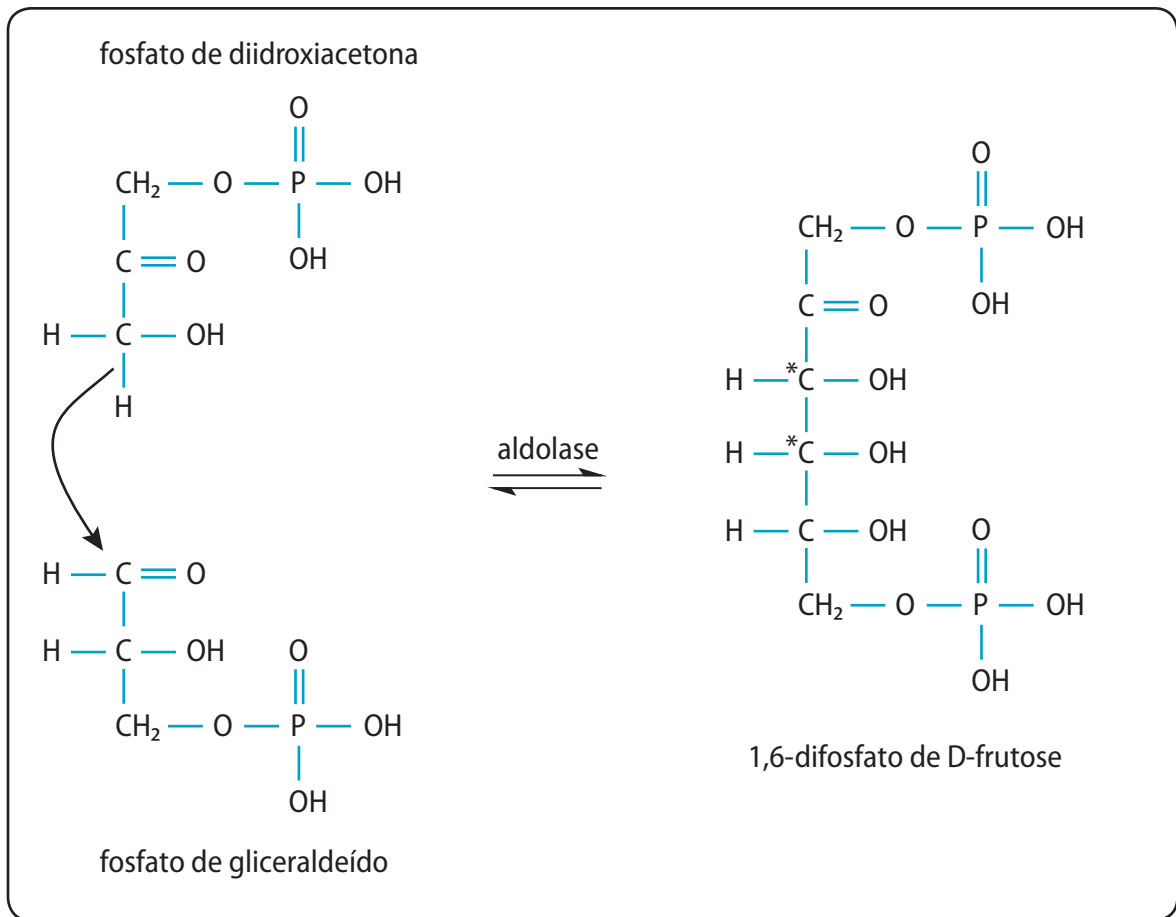


Figura 9.10 - Reação catalisada pela enzima aldolase

aromatizantes mais usados na indústria de alimentos e bebidas. O **cinamaldeído**, um constituinte do óleo de citronela, é usado como perfume em sabões e como repelente de inseto.

A **civetona** é encontrada na secreção glandular dos gatos-almiscareiros. A **muscona** é um atraente sexual secretado pelas glândulas do veado-almiscareiro macho. Essas cetonas cíclicas têm cheiro de almíscar e são usadas como constituintes de perfumes caros. Observe a Figura 9.11.

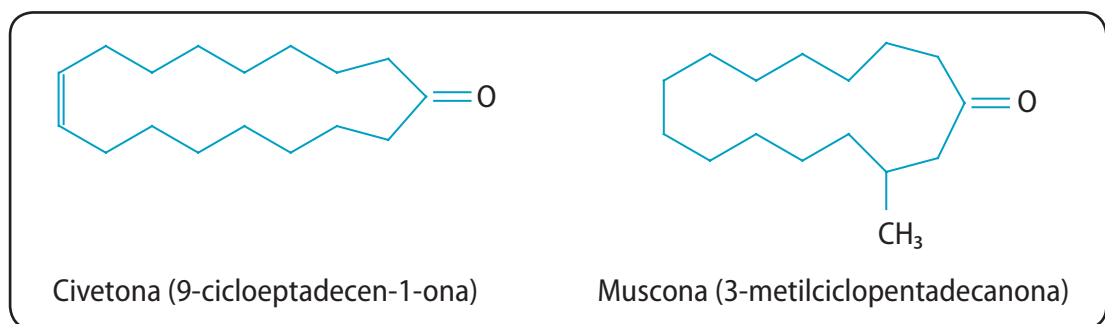


Figura 9.11 - Estrutura da civetona e muscona

## Resumo

Os **aldeídos** e **cetonas** estão entre os compostos mais importantes, tanto na bioquímica quanto na química industrial. Esses compostos possuem em comum a **carbonila**  $>C=O$ , onde, nas cetonas, o carbono carbonílico está ligado a dois radicais alquil ou aril e, nos aldeídos, a carbonila está ligada obrigatoriamente a um átomo de hidrogênio. A **nomenclatura** dos aldeídos e cetonas é similar à nomenclatura dos hidrocarbonetos, trocando-se a terminação *o* por *al* e *ona*, respectivamente.

As moléculas de aldeídos e cetonas estão associadas através de **interações dipolo-dipolo**, portanto esses compostos possuem ponto de ebulição maior que os hidrocarbonetos e menor que os álcoois de peso molecular semelhante.

Os aldeídos podem ser distinguidos das cetonas por meio da reação de **oxidação**. Os aldeídos são oxidados a ácidos carboxílicos, enquanto que as cetonas não se oxidam. Os aldeídos e cetonas podem ser **reduzidos** a álcoois primários e secundários, respectivamente, pela adição de um hidreto ( $H^-$ ) a carbonila. Outra reação importante dos aldeídos e cetonas é a capacidade de reagir com álcoois formando **hemicetais** e **hemiacetais**, que são compostos em que o carbono, ora carbonílico, transforma-se em um carbono  $sp^3$  ligado simultaneamente a um grupo hidroxil (-OH) e a um grupo alcoxi (-OR). Os hemicetais cíclicos são importantes, pois constituem a química dos açúcares. Quando os aldeídos e cetonas reagem com carbânions, ocorre a formação de uma **nova ligação C-C**, e esse tipo de reação é muito importante nos sistemas biológicos.

## Aminas

*Neste capítulo, pretende-se reconhecer as diferentes classes de aminas: alifáticas, aromáticas e heterocíclicas, além das aminas primárias, secundárias e terciárias. Vamos relacionar, também, a nomenclatura e propriedades físicas com as estruturas das aminas. A basicidade das aminas será relacionada com a sua estrutura. Os alcaloides são importantes exemplos de compostos nitrogenados.*



## 10. Aminas

As aminas são derivados orgânicos da amônia ( $\text{NH}_3$ ), na qual um, dois ou três dos hidrogênios são substituídos por grupos alquila ou arila. Sendo assim, algumas propriedades importantes das aminas estão relacionadas às da amônia. As aminas são bases fracas – como a amônia – e constituem as principais **bases orgânicas**. Os grupos amino estão entre os grupos funcionais importantes das substâncias biológicas. Eles exercem um papel de destaque na química das proteínas e dos ácidos nucleicos, que, juntamente com os carboidratos, são as principais classes de polímeros dos sistemas vivos. O odor característico de peixe estragado é devido às aminas voláteis, e o gosto amargo de muitas plantas resulta de aminas denominadas alcaloides. Muitos intermediários metabólicos e fármacos são aminas.

### 10.1 Conceito

São compostos orgânicos que possuem 1, 2 ou 3 grupos orgânicos (alquil ou aril) ligados a um átomo de nitrogênio. Se apenas grupos alquila estiverem ligados ao nitrogênio, as aminas são denominadas **alifáticas**. Se pelo menos um grupo aril estiver diretamente ligado ao nitrogênio, a amina será denominada **aromática**. As aminas podem ser classificadas como **primárias**, **secundárias** ou **terciárias**, dependendo do número de grupos alquil ou aril ligados ao átomo de nitrogênio. Assim temos:

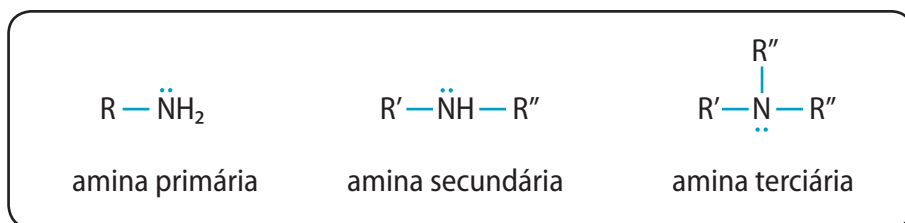


Figura 10.1 - Classificação das aminas

## 10.2 Nomenclatura

A nomenclatura mais usada para essa classe de composto é formada pela citação dos radicais ligados ao nitrogênio mais o sufixo *amina*. Ver Figura 10.2.

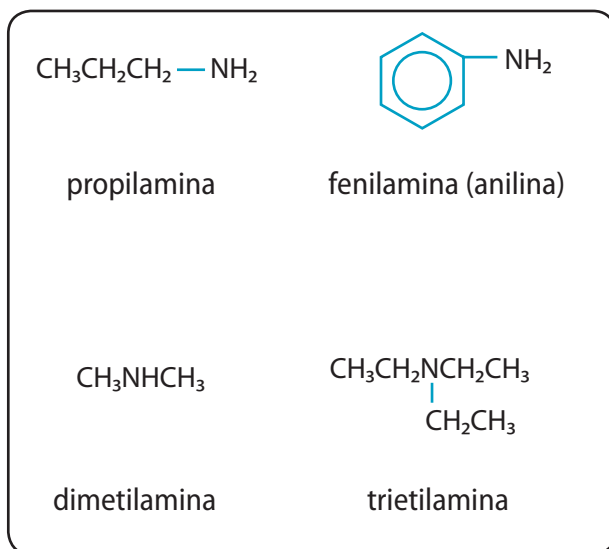


Figura 10.2 - Nomenclatura de algumas aminas

Quando o grupo  $-\text{NH}_2$  não for o grupo principal, ele será nomeado pelo prefixo *amino*, como nos exemplos a seguir:

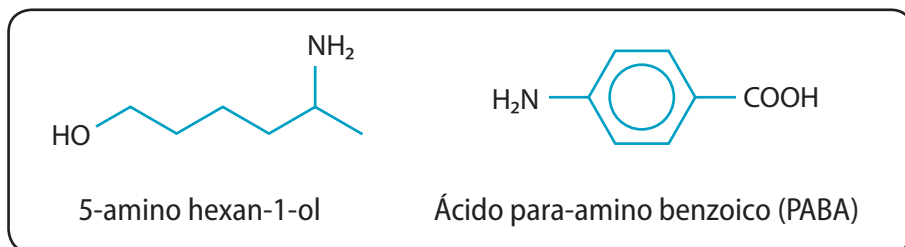


Figura 10.3 - Algumas substâncias contendo o grupo amino

Alguns nomes não sistemáticos de aminas são recomendados pela IUPAC, como nos exemplos da Figura 10.4:

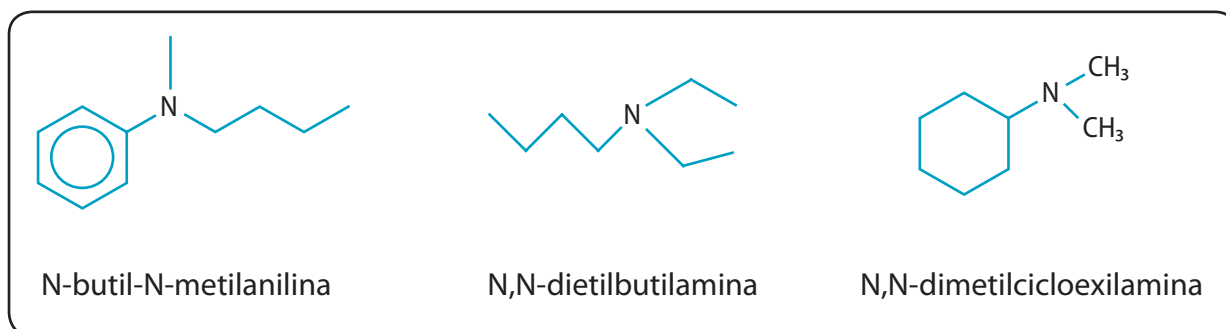


Figura 10.4 - Exemplos de aminas

No caso de diaminas e poliaminas primárias, em que todos os grupos estão ligados a uma cadeia alifática ou diretamente a um anel, nomeia-se pelo uso dos sufixos diamina, triamina etc. adicionados do nome do hidrocarboneto. A numeração é feita de maneira que os grupos amino recebam os menores números possíveis.

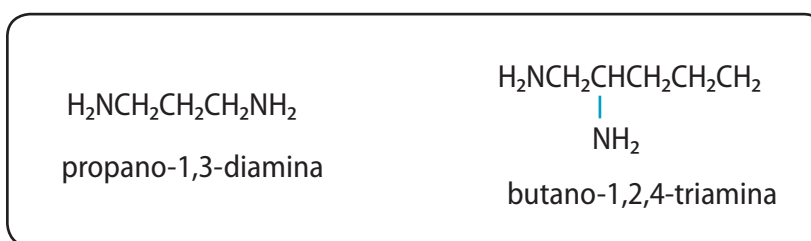


Figura 10.5 - Exemplos de aminas com mais de um grupo amino

Sais ou hidróxidos contendo nitrogênio tetravalente, isto é, nitrogênio ligado a quatro grupos orgânicos ou hidrogênio, são denominados **sais de amônio**. Nesse caso, o nome do ânion é citado, seguido da preposição *de* e dos nomes dos grupos ligados ao nitrogênio acrescidos da terminação amônio (Figura 10.6).

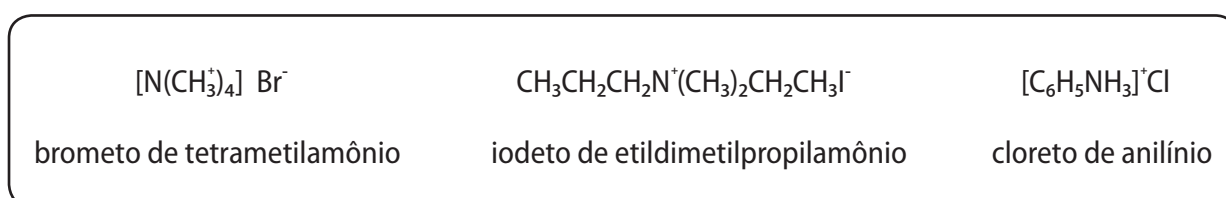


Figura 10.6 - Exemplos de sais de amônio



Vários compostos nitrogenados **heterocíclicos** recebem nomes especiais que são mantidos pela IUPAC. Nesse caso, a numeração inicia-se pelo **heteroátomo**, conforme ilustrado a seguir.

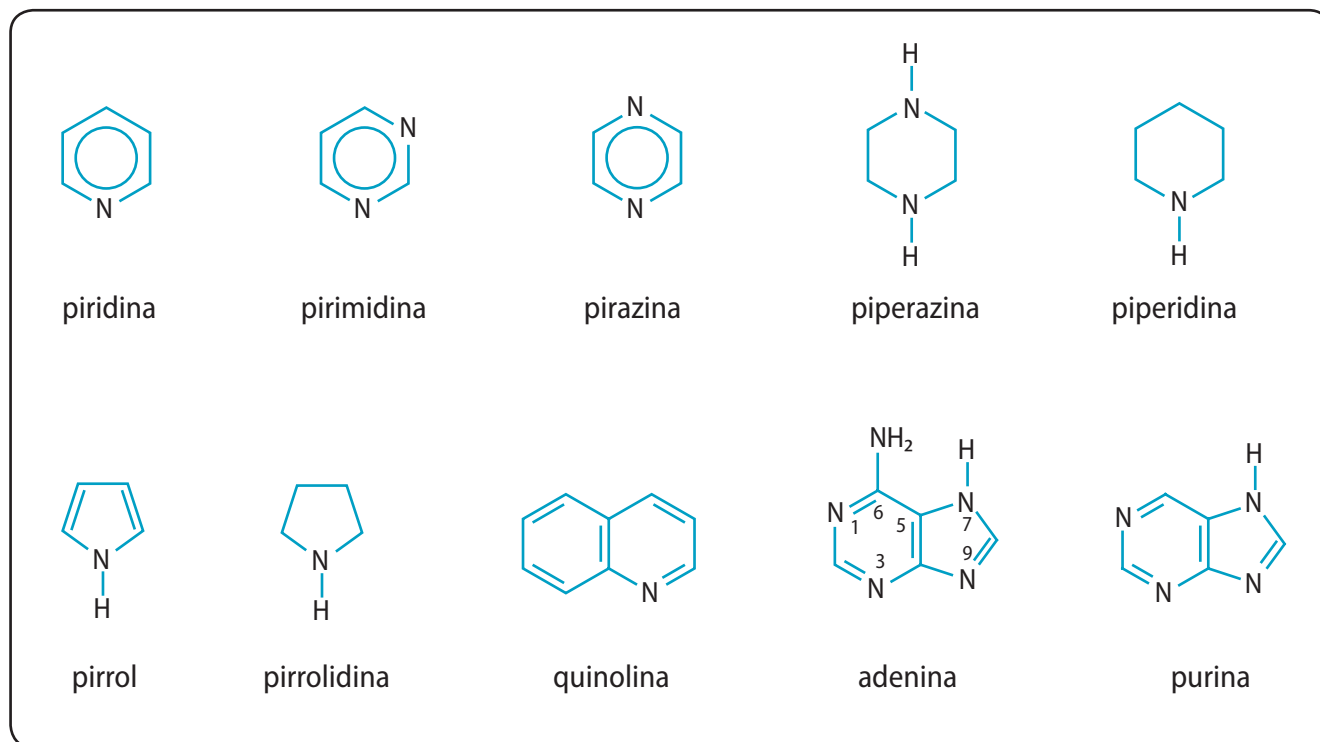


Figura 10.7 - Exemplos de aminas heterocíclicas

### 10.3 Estrutura

O nitrogênio das aminas apresenta **hibridização  $sp^3$** , de modo que os grupos orgânicos (ou hidrogênios) a ele ligados ocupam três dos vértices de um tetraedro. O quarto vértice é ocupado pelo par de elétrons não ligantes. O ângulo entre os vários grupos varia dependendo da natureza do grupo ligado ao nitrogênio, e seu valor gira em torno de  $109^\circ$ . As aminas, portanto, apresentam **geometria piramidal**, conforme o exemplo da Figura 10.8.

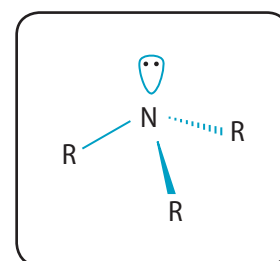


Figura 10.8 - Geometria das aminas

### 10.4 Propriedades Físicas

As aminas são moderadamente polares. Possuem **ponto de ebulição** mais alto que os alcanos, mas geralmente mais baixo que os álcoois de mesma massa molecular. Isso se deve ao fato de que as aminas possuem ligação de hidrogênio como interação entre suas moléculas, e a ligação de hidrogênio entre oxigênio e hidrogênio

nos álcoois é mais forte que a interação entre nitrogênio e hidrogênio nas aminas. Aminas primárias e secundárias apresentam maior ponto de ebulição que as aminas terciárias, pois as aminas primárias e secundárias podem formar ligação de hidrogênio entre si, enquanto as terciárias não o fazem. Na Tabela 10.1, pode-se comparar algumas das propriedades físicas entre um hidrocarboneto, uma amina e um álcool, todos de massa molecular aproximada.

Estrutura	Nome	Ponto de ebulição (°C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propano	-42
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Etilamina	17
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanol	78
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Propilamina	50
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$	Etilmetilamina	34
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	Trimetilamina	3

Tabela 10.1 - Propriedades físicas de alguns compostos orgânicos

As aminas de baixo peso molecular (até 5 carbonos) são **solúveis em água**. Tanto as aminas primárias, como as secundárias e terciárias, formam ligação de hidrogênio com a água, conforme mostrado a seguir.

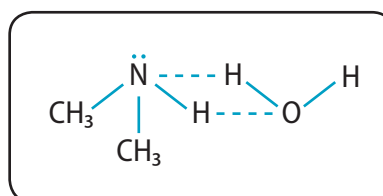


Figura 10.9 - Ligação de hidrogênio entre uma amina secundária e água

## 10.5 Basicidade das aminas

Segundo Lewis, **base** é toda substância capaz de **doar par de elétrons**, enquanto **ácido** é toda substância capaz de **receber par de elétrons**. As aminas possuem um par de elétrons não ligante no átomo de nitrogênio, de maneira que esse par de elétrons pode ser

doado a um próton ( $\text{H}^+$ ), por exemplo, para formar uma ligação dativa. Além disso, segundo **Bronsted-Lowry**, base é toda substância capaz de aceitar prótons, enquanto que ácidos são substâncias que doam prótons.

Podemos observar no equilíbrio a seguir (Figura 10.10), que uma amina primária recebe um próton da água ou doa um par de elétrons para a água, transformando-se em um **íon alquilamônio** (cátion). A amina está atuando como **base** e o íon alquilamônio (sal de amônio) é seu **ácido conjugado**.

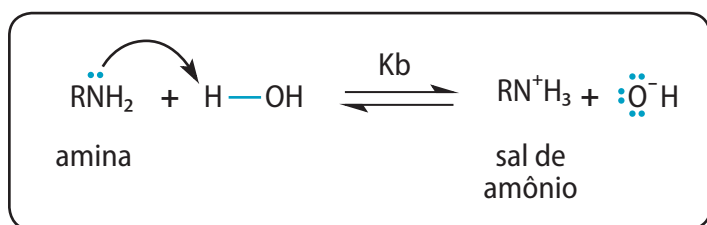


Figura 10.10 - Equação do equilíbrio básico de uma amina

A constante de equilíbrio ( $K_b$ ) é dada pela seguinte expressão:

$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

Assim, quanto maior a  $K_b$ , mais básico é o composto e maior é a concentração do íon alquilamônio, isto é, quanto mais facilmente a amina doar seu par de elétrons livre, mais básica será essa amina.

As aminas são as principais bases orgânicas e são relativamente fracas, porém são mais fortes que a água e mais fracas que o íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ ).

## 10.6 Alguns exemplos de compostos nitrogenados

Muitas aminas produzidas por plantas e animais apresentam as mais diversas propriedades fisiológicas. A **putrescina**  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$  (butano-1,4-diamina) e a **cadaverina**  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$  (pentano-1,5-diamina) são formadas a partir dos aminoácidos ornitina e lisina, durante a decomposição da carne, e têm odores semelhantes a seus nomes.

O **indol** e o **escatol** são também formados pela decomposição de proteínas e contribuem para o odor de fezes. A metilamina, dimetilamina e a trimetilamina possuem cheiro de peixe estragado. A **adrenalina** é liberada pelas glândulas suprarrenais em situação de intenso medo ou excitação.

Os **alcaloides** estão presentes em algumas plantas e são responsáveis pelo seu gosto amargo. Entre eles, pode-se citar a **cocaína**, presente na folha de coca (*Erythroxylon coca*), utilizada antigamente na medicina como anestésico.

A **nicotina** é encontrada em grande quantidade (4-6%) em folhas de fumo (*Nicotiniana tabacum*), sendo muito tóxica tanto para seres humanos quanto para insetos. Seu sal é utilizado como inseticida.

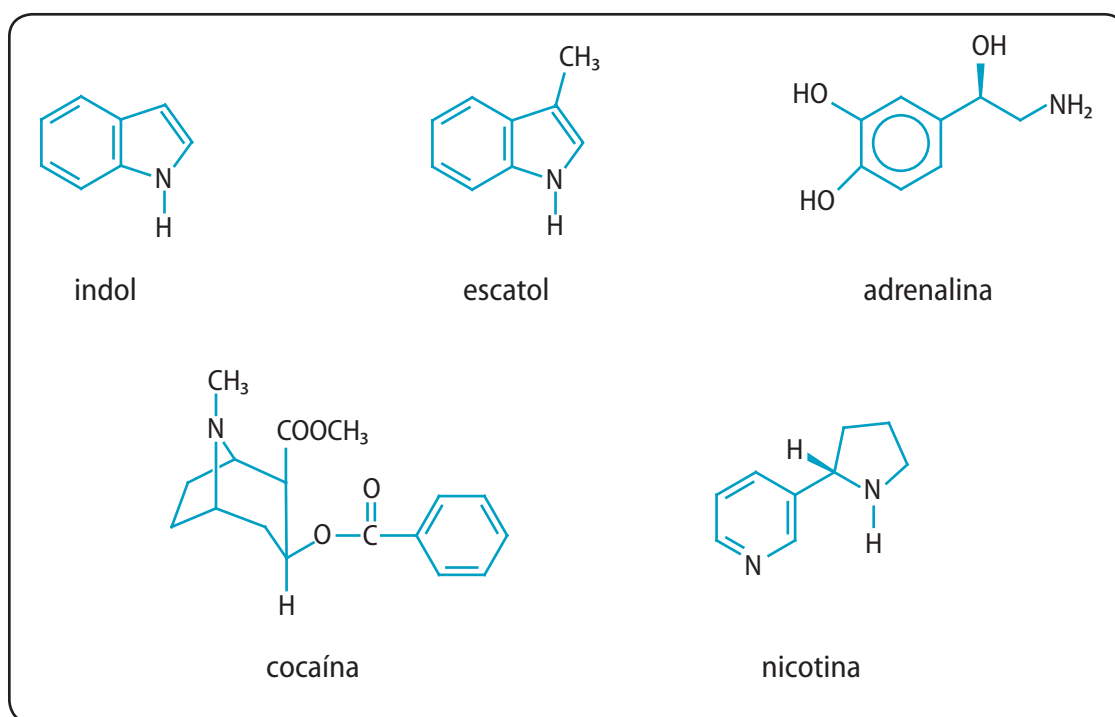


Figura 10.11 - Alguns compostos orgânicos contendo o grupo amino

## Resumo

As **aminas** são os derivados orgânicos da **amônia**. São nomeadas de acordo com as regras de **nomenclatura** internacional, pela adição do sufixo *amina* aos nomes dos substituintes alquila ou, no caso de moléculas mais complexas, considera-se o grupo *amino* como um substituinte.

A **ligação em aminas** é semelhante à da amônia. O átomo de nitrogênio tem hibridização  $sp^3$ , em que os três substituintes ocupam três vértices de um tetraedro, e o par de elétrons isolados, o quarto vértice.

As **aminas primárias** e **secundárias** possuem maior ponto de ebulição que as **aminas terciárias**, porque os dois primeiros tipos de aminas podem fazer ligação de hidrogênio entre si, interação mais forte que a interação dipolo-dipolo que ocorre nas aminas terciárias. Aminas primárias, secundárias e terciárias com menos de cinco carbonos são **solúveis em água**, pois podem fazer com esta uma ligação de hidrogênio.

O átomo de nitrogênio das aminas pode receber próton, comportando-se como base de **Lowry-Bronsted**, ou doar o par de elétrons não compartilhado do nitrogênio, comportando-se como **base de Lewis**. Quando recebem prótons, as aminas transformam-se em **cátions alquilamônio**. Quanto mais dispersa a carga positiva do cátion, mais estável ele é, e **mais básica** é a amina, ou ainda maior é a sua **constante de basicidade** ( $K_b$ ).

## Ácidos Carboxílicos e seus Derivados

*Ácidos carboxílicos serão estudados neste capítulo e suas nomenclaturas e propriedades físicas serão relacionadas com suas estruturas. Vamos estudar também a acidez dos ácidos carboxílicos, comparando-a com a acidez de álcoois e fenóis. Alguns exemplos de ácidos carboxílicos de ocorrência natural também serão abordados.*



## 11. Ácidos Carboxílicos e seus Derivados

Os ácidos carboxílicos são compostos ácidos caracterizados pela presença do grupo carboxila (  $-\text{COOH}$  ). Apesar desse grupo possuir tanto uma carbonila quanto uma hidroxila, a química dos ácidos carboxílicos difere acentuadamente daquela dos aldeídos e cetonas bem como da dos álcoois. Os ácidos carboxílicos são os **ácidos orgânicos** mais importantes. Muitos compostos biológicos de importância apresentam o grupo carboxila. Além disso, os ácidos carboxílicos estão intimamente ligados a outras famílias como **ésteres**, **amidas**, **haletos de acila** e **anidridos**, todos derivados dos ácidos carboxílicos pela substituição do grupo  $-\text{OH}$  da carboxila por outros átomos ou grupos de átomos.

### 11.1 Ácidos carboxílicos

São compostos que possuem em comum o grupo  $-\text{COOH}$ , denominado grupo carboxílico, conforme a Figura 11.1. Muitos produtos naturais e sintéticos possuem esse grupo funcional. O ácido 2,4-diclorofenoxiacético, conhecido como **2,4-D**, é utilizado para eliminar ervas daninhas de folhas largas e em culturas de gramíneas como arroz, trigo e milho. O ácido **indol-3-ilacético** (IAA) é um regulador endógeno de crescimento de plantas e está envolvido nos processos de divisão, diferenciação e alongamento de células vegetais. O ácido abscísico, encontrado em muitas espécies de



plantas, inibe a atividade dos hormônios de crescimento, como, por exemplo, do ácido indol-3-ilacético, e entra em funcionamento para defender a planta contra os efeitos da fadiga fisiológica, fecha os estômatos das folhas, reduzindo a perda de água.

A salicilina foi primeiramente isolada das cascas do salgueiro. Posteriormente, a salicilina isolada foi hidrolisada originando glicose e álcool salicílico, o qual foi então oxidado a ácido salicílico. A partir do ácido salicílico pode-se preparar o **ácido acetilsalicílico** (AAS), que é utilizado como antipirético, antiinflamatório e analgésico, sendo um dos medicamentos mais consumidos no mundo.

O ácido sórbico e o seu sal de potássio são adicionados a muitos alimentos como conservantes, principalmente no queijo. O ácido cítrico é amplamente difundido nas plantas, principalmente as cítricas. É usado em larga escala como aditivo alimentar.

Muitos outros ácidos carboxílicos podem ser encontrados na natureza. Por exemplo, o ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) é o principal constituinte do vinagre; o ácido butanoico ou ácido butírico é um dos responsáveis pelo odor de manteiga rancificada; e o ácido hexanoico é um dos principais responsáveis pelo cheiro característico dos caprinos.

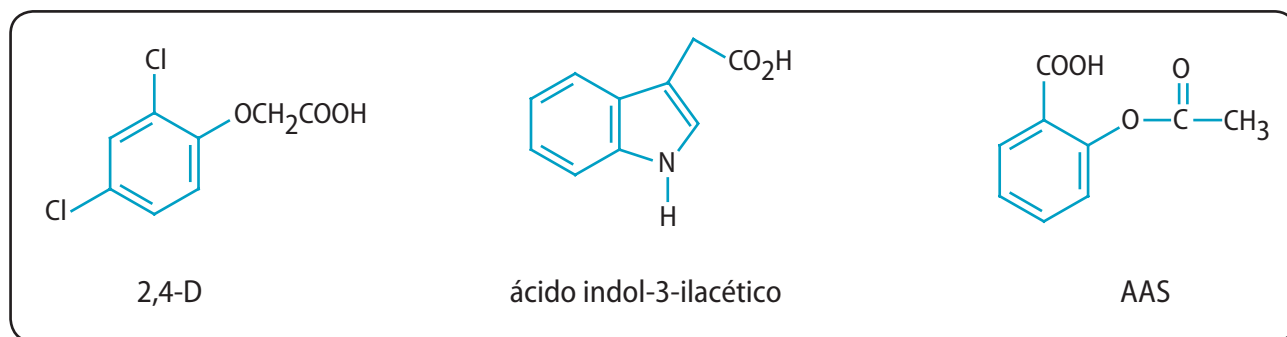


Figura 11.1 - Algumas substâncias contendo o grupo carboxila

Diversas famílias de compostos estão relacionadas estruturalmente com os ácidos carboxílicos. São elas: éster, amida, cloreto de ácido e anidrido. Essas classes de compostos podem ser interconvertidas entre si.

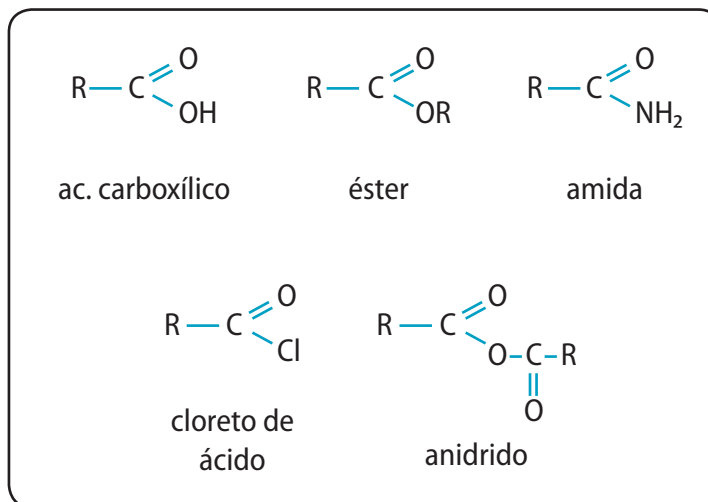


Figura 11.2 - Ácidos carboxílicos e seus derivados

Todas essas famílias contêm um grupo acila  $\text{R}-\text{CO}-$ , que está ligado a um grupo nucleofílico, conforme os exemplos a seguir:

$-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{X}$  ou  $-\text{OCOR}$ .

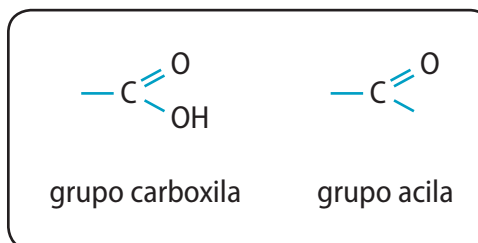


Figura 11.3 - Grupos funcionais, carboxila e acila

## 11.2 Nomenclatura

A seguir serão explicadas as nomenclaturas dos ácidos carboxílicos, dos sais e ésteres, dos haletos de acila, dos anidridos de ácidos e das amidas.

### 11.2.1 Ácidos carboxílicos

Na **nomenclatura substitutiva**, os nomes dos ácidos carboxílicos são obtidos acrescentando-se a palavra *ácido* ao nome do hidrocarboneto correspondente, cuja terminação *o* é substituída pelo sufixo *oico*. A maioria dos ácidos carboxílicos encontrados na natureza

são conhecidos por seus nomes comuns (nomenclatura trivial), derivados do grego ou latim e que indicam a fonte original do ácido. Exemplos da nomenclatura sistemática oficial e nomenclatura trivial dos ácidos carboxílicos são apresentados na tabela a seguir.

Ácido carboxílico	Nome sistemático	Nome trivial
HCOOH	Ácido metanoico	Ácido fórmico
CH <sub>3</sub> COOH	Ácido etanoico	Ácido acético
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Ácido propanoico	Ácido propiônico
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Ácido butanoico	Ácido butírico
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Ácido pentanoico	Ácido valérico
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	Ácido hexanoico	Ácido caproico
HOOC-COOH	Ácido etanodioico	Ácido oxálico
HOOCCH <sub>2</sub> COOH	Ácido propanodioico	Ácido malônico
HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Ácido butanodioico	Ácido succínico
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	Ácido pentanodioico	Ácido glutárico

Tabela 11.1 - Nomes de alguns ácidos carboxílicos

Alguns outros ácidos comuns, cujos nomes não sistemáticos devem ser usados preferencialmente, são dados a seguir:

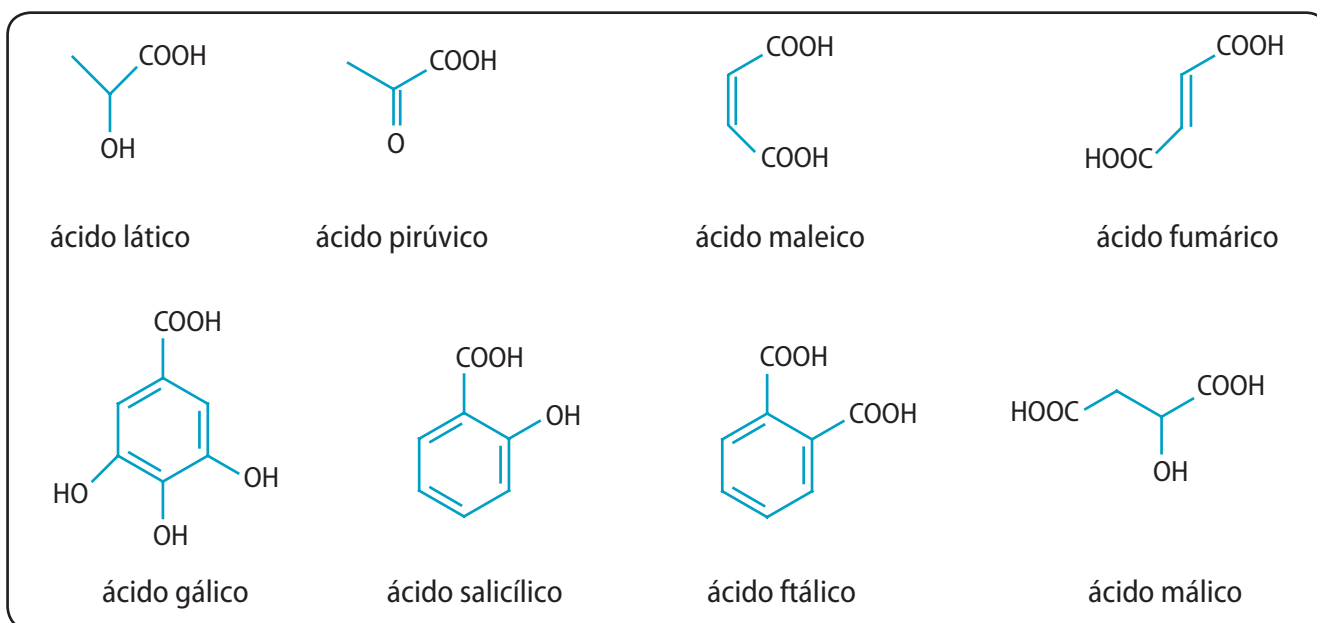


Figura 11.4 - Nomenclatura não sistemática de ácidos carboxílicos

### 11.2.2 Sais e ésteres

**Sais de ácidos carboxílicos** são nomeados pela citação do ânion derivado do ácido carboxílico, trocando-se a terminação *oico* ou *ico* por *ato*, seguida de preposição *de* mais o nome do *cátion*, conforme os exemplos da Figura 11.5.

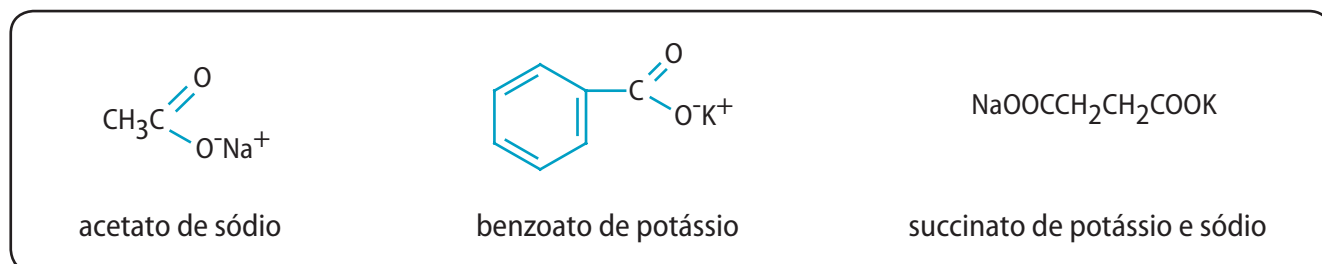


Figura 11.5 - Nomenclatura de alguns sais de ácidos carboxílicos

**Ésteres** de ácidos carboxílicos são nomeados da mesma maneira que os sais, substituindo-se o nome do cátion pelo nome do grupo alquila ou arila, conforme exemplos da Figura 11.6.

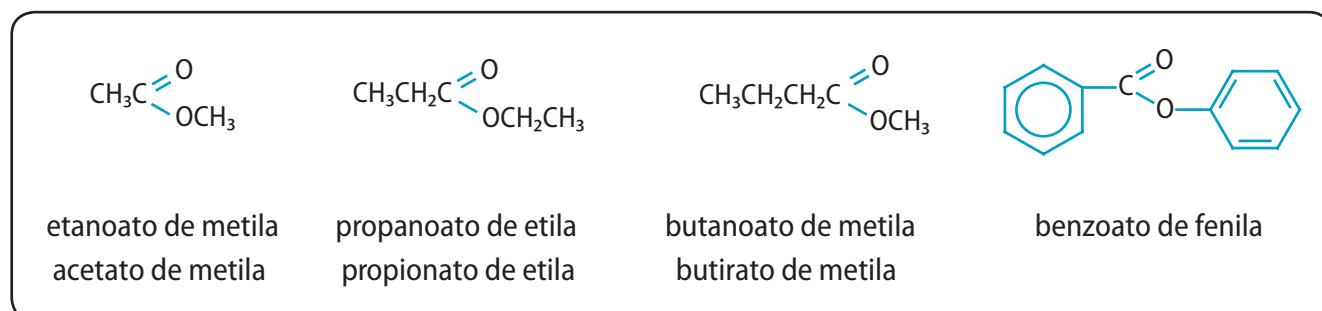


Figura 11.6 - Nomenclatura de alguns ésteres

### 11.2.3 Haletos de acila

Haletos de acila (ou haletos de ácidos carboxílicos) são nomeados pela citação do nome do haleto (cloreto, brometo, iodeto ou fluoreto) acrescido da preposição *de* mais o nome do grupo acila. (veja a Figura 11.7)

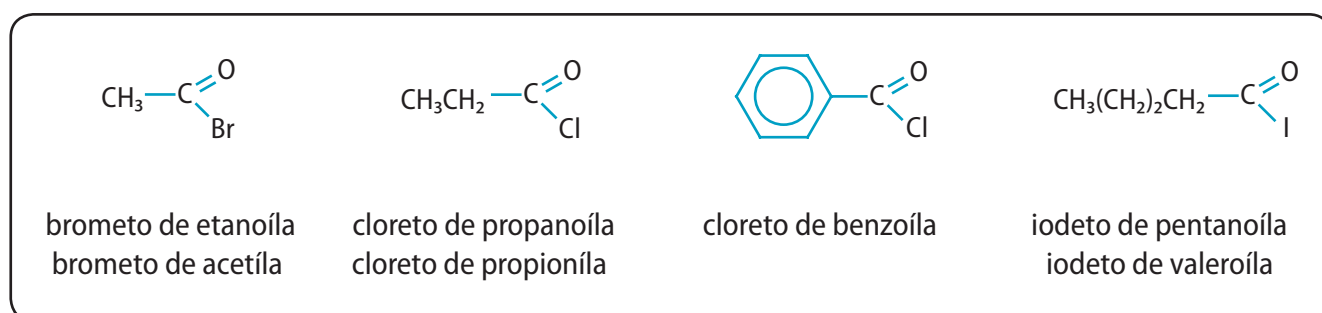


Figura 11.7 - Nomenclatura de alguns haletos de acila

### 11.2.4 Anidridos de ácido

Anidridos de ácidos carboxílicos com os dois grupos acila iguais são nomeados pela troca da palavra *ácido* por *anidrido*. Anidridos mistos (quando os dois grupos acilas forem diferentes) são nomeados pela citação das partes dos ácidos em ordem alfabética após a palavra anidrido.

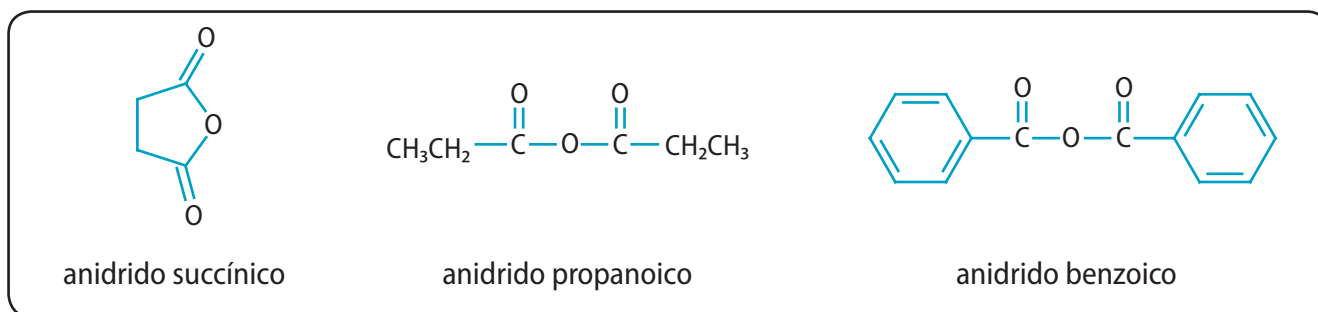


Figura 11.8 - Nomenclatura de alguns anidridos

### 11.2.5 Amidas

Compostos contendo um, dois ou três grupos acila ligados a um nitrogênio são genericamente denominados amidas. O nome dos derivados monoacilados da amônia é semelhante à nomenclatura dos ácidos carboxílicos pela substituição da terminação *oico* ou *ico* pela palavra *amida*, suprimindo-se a palavra *ácido*.

Amidas N-substituídas ( $\text{R}^1\text{CONHR}^2$  e  $\text{R}^1\text{CONR}^2\text{R}^3$ ) são nomeadas citando-se os grupos  $\text{R}^2$  e  $\text{R}^3$  como prefixos, colocando-os em ordem alfabética.

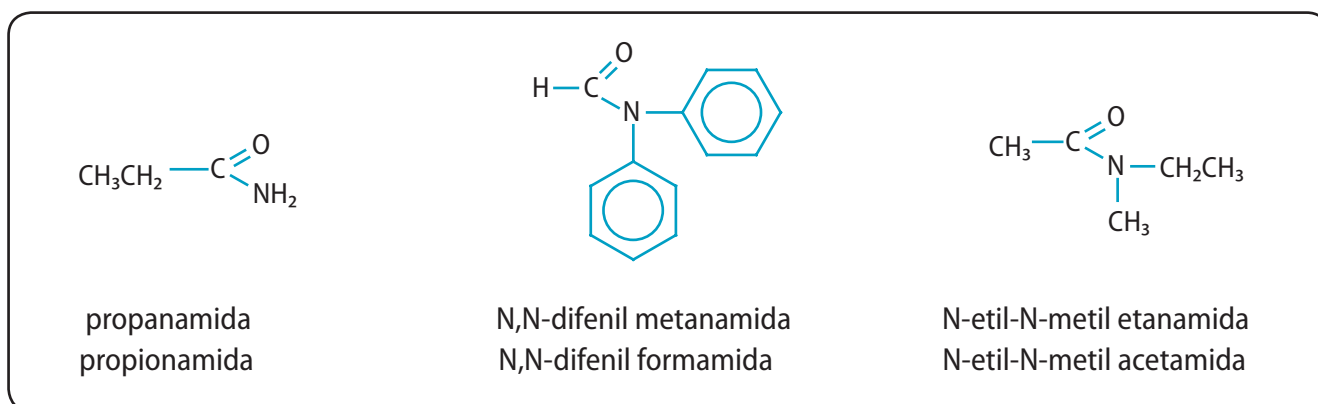


Figura 11.9 - Nomenclatura de algumas amidas

### 11.2.6 Nitrilas

Nitrilas são compostos que possuem a fórmula geral RCN. Pela nomenclatura substitutiva, as nitrilas recebem a terminação nitrila ao nome do hidrocarboneto. O termo nitrila denota a ligação tripla do átomo de nitrogênio e não o carbono ligado a ele.

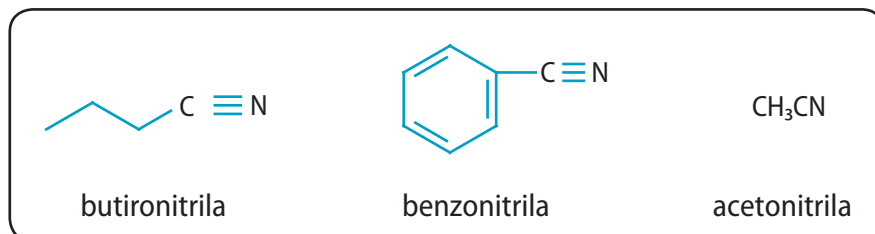


Figura 11.10 Nomenclatura de algumas nitrilas

### 11.3 Propriedades Físicas

**Ácidos carboxílicos** alifáticos de baixo peso molecular são líquidos com odor penetrante e desagradável. O ácido butírico é o responsável pelo odor característico de manteiga rançosa. Os ácidos lineares com 6, 8 e 10 carbonos possuem um odor que lembra o de cabra. Ácidos aromáticos e os dicarboxílicos são sólidos cristalinos.

Os ácidos carboxílicos são compostos polares. Possuem **ponto de fusão e ebulição** altos, devido à possibilidade de formação de ligação de hidrogênio intermolecular. Por serem mais polares que os álcoois, possuem maior ponto de ebulição que estes. De forma análoga a qualquer classe de composto orgânico, as temperaturas de ebulição dos ácidos carboxílicos alifáticos elevam-se com o aumento do número de átomos de carbono.

Os ácidos carboxílicos são **solúveis em água** porque podem formar ligação de hidrogênio com a água. À medida que aumenta o peso molecular tornam-se pouco solúveis em água.

As **amidas** também são polares. Possuem pontos de fusão e ebulição elevados porque podem formar ligação de hidrogênio entre si, exceto as amidas N,N dissubstituídas, que não possuem ligações N-H em sua estrutura. As amidas são mais solúveis em água que os álcoois de mesmo número de carbono.

A maioria dos **ésteres** de baixo peso molecular é constituída por líquidos de cheiro agradável. As fragrâncias das frutas e das flores são geralmente consequência da presença de ésteres voláteis. Por exemplo, o acetato de isopentila possui o aroma de banana, o pentanoato de isopentila, de maçã, e o butanoato de butila, de abacaxi. Os ésteres possuem ponto de ebulição mais baixo que os álcoois e ácidos carboxílicos de massa molecular comparável, por não formarem ligação de hidrogênio entre si.

Os **anidridos carboxílicos** e os **haletos de acila** têm ponto de ebulição na mesma faixa dos ésteres de massa molecular semelhante. Veja na tabela a seguir as propriedades físicas de alguns ácidos carboxílicos e seus derivados.

Nome do composto	Massa molecular (g/mol)	Temperatura de ebulição (°C)
Propanol	60	98
Ácido etanoico	60	118
Ácido propanoico	74	141
Ácido butanoico	88	164
Cloreto de etanoila	78	51
Cloreto butanoila	106	102
Anidrido etanoico	102	140
Etanoamida	59	221
Butanoamida	87	216

Tabela 11.2 - Propriedades físicas de alguns ácidos carboxílicos e seus derivados

## 11.4 Acidez do grupo carboxila

Os ácidos carboxílicos ionizam-se apenas parcialmente em solução aquosa, sendo portanto ácidos fracos. Eles doam um próton para a água, se comportando como um ácido de **Bronsted-Lowry** e formando um íon carboxilato (ânion). A água, ao receber o próton, comporta-se como uma base de Bronsted-Lowry e forma o íon hidrônio. A constante de acidez ( $K_a$ ) é uma medida de força do ácido, dada pela seguinte expressão:

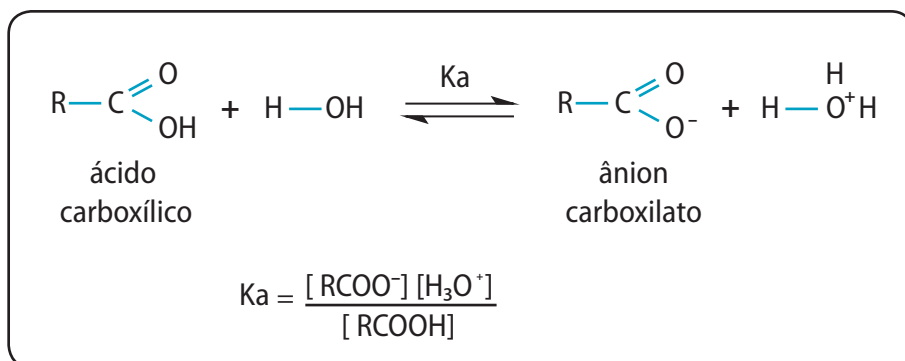


Figura 11.11 - Equação da constante de acidez de um ácido carboxílico

Quanto maior for a tendência do ácido carboxílico em **doar o próton**, mais o equilíbrio se deslocará para a direita e maior será o  $K_a$ , portanto mais ácido é o composto.

A maioria dos ácidos carboxílicos possui  $K_a$  no intervalo de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$ . Eles reagem rapidamente com hidróxido de sódio e bicarbonato de sódio, formando sais de ácidos carboxílicos.

Os fenóis e os álcoois também podem atuar como ácidos, no entanto, os ácidos carboxílicos são ácidos mais fortes que os fenóis ( $K_a \sim 10^{-10}$ ) e que os álcoois ( $K_a \sim 10^{-16}$ ).

Os fenóis são bem mais ácidos, doam mais facilmente o próton que os álcoois, pois o íon fenolato que se forma como produto é uma base mais estável que o íon alcóxido dos álcoois. O fenol possui uma constante de acidez cerca de  $10^8$  vezes maior que o cicloexanol. Na Figura 11.12 encontram-se as equações que mostram o comportamento ácido ou doação de próton ( $\text{H}^+$ ) do cicloexanol e fenol, respectivamente.

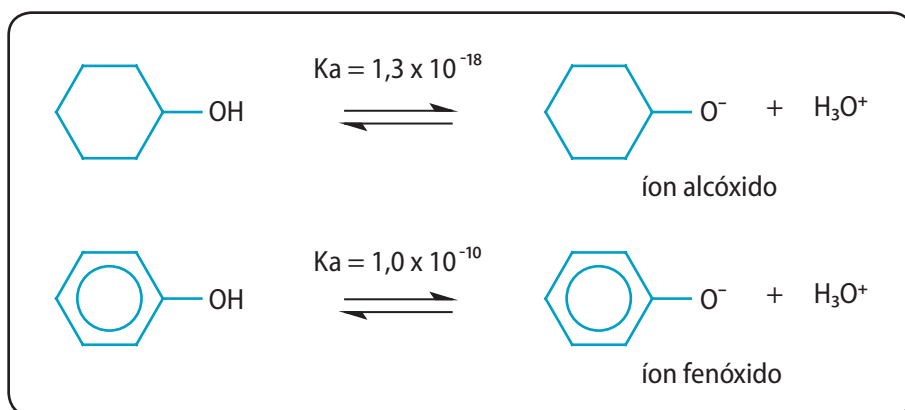
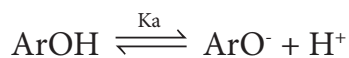


Figura 11.12 - Equação da constante de acidez do cicloexanol e do fenol



A acidez de um composto é medida pelo seu **Ka** ( $pK_a = -\log K_a$ ), que é a sua constante de ionização, dada pela seguinte expressão:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ArO}^-]}{[\text{ArOH}]}$$

No caso dos álcoois, a ionização ou a saída do  $\text{H}^+$  leva a formação do íon alcóxido ( $\text{RO}^-$ ), com a carga negativa localizada sobre o átomo de oxigênio. No caso dos fenóis, a ionização resulta na formação do íon fenóxido, o qual é mais estável que o íon alcóxido, pois a carga negativa pode ser dispersa sobre o anel aromático, segundo as estruturas observadas na Figura 11.13:

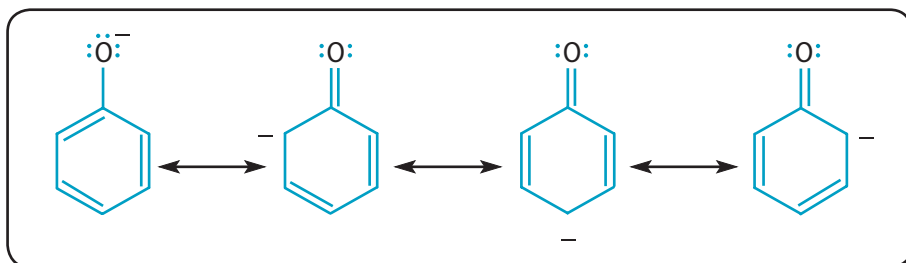


Figura 11.13 - Estrutura de ressonância do íon fenolato

## Resumo

**Ácidos carboxílicos** são estruturas que possuem em comum o **grupo carboxila**  $-\text{COOH}$ . Os ácidos carboxílicos estão entre os mais úteis elementos de construção para sintetizar outras moléculas, ambas existentes na natureza e geralmente disponíveis em laboratório químico. São nomeados sistematicamente pela substituição da terminação *o* dos hidrocarbonetos pela terminação *oico*. Da mesma forma que os aldeídos e cetonas, o átomo de carbono do grupo carboxila tem hibridização  $sp^2$ . Como os álcoois, os ácidos carboxílicos estão associados por ligações de hidrogênio e, portanto, possuem **altos pontos de ebulição**.

A característica principal dos ácidos carboxílicos é a sua **acidez**. Ácidos carboxílicos podem ser ionizados em ânions carboxilatos,  $\text{RCOO}^-$  e íon hidrônio,  $\text{H}^+$ . Quanto maior o grau de ionização, maior a concentração de íons  $\text{H}^+$  e mais ácido é o composto. Embora mais fracos que os ácidos minerais, como o  $\text{HCl}$ , os ácidos carboxílicos dissociam-se muito mais profundamente que os fenóis e álcoois, porque os **íons carboxilatos** resultantes da sua dissociação são estabilizados por ressonância entre duas formas equivalentes. Já nos fenóis e álcoois os ânions resultantes da dissociação são menos estáveis, sendo que nos fenóis esse ânion se estabiliza por ressonância com o anel benzênico e nos álcoois tal estabilização nem ocorre. A maioria dos ácidos carboxílicos tem valores de **pKa próximos de 5**, enquanto que os fenóis tem pKa próximo de 10, e os álcoois em torno de 16. O pKa exato de um dado ácido depende da sua estrutura.

Os ácidos carboxílicos podem ser transformados em uma variedade de **derivados de ácidos carboxílicos**, no qual o grupo hidroxila  $-\text{OH}$  foi substituído por outro substituinte. Os **haletos de ácidos**, os **anidridos ácidos**, os **ésteres** e as **amidas** são os derivados mais comuns. As amidas, por exemplo, podem ser observadas nas **ligações peptídicas** das proteínas e os ésteres constituem os óleos e gorduras ou os triglicerídeos.

## Referências

BARBOSA, L. C. A. **Introdução a Química Orgânica**. São Paulo: Pearson-Prentice Hall, 2004.

BETTELHEIM, F. A.; BROWN, W. H.; CAMPBELL, M. K.; FARRELL, S. O. **Introdução à Química Orgânica**. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

BROWN, T. L.; LEMAY, Jr., H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química – a Ciência Central**. 9. Ed., São Paulo, Pearson Education, 2005.

GARRITZ, A.; CHAMIZO J.A. **Química**. São Paulo, Pearson Education, 2002.

KOTZ, J. C.; TREICHEL Jr., P. M. **Química Geral e Reações Químicas**. Vol. 1 e 2. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.

SARKER, S. D.; NAHAR, L. **Química para Estudantes de Farmácia - Química Geral, Orgânica e de Produtos Naturais**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009.



*Este livro pretende dar uma idéia das propriedades dos principais compostos inorgânicos como os ácidos, bases, sais e óxidos, assim como das reações em que os metais participam, as reações de oxidorredução. Daremos também uma abordagem geral sobre as principais funções orgânicas com ênfase na nomenclatura, ocorrência, propriedades físicas e representação das estruturas orgânicas no plano e no espaço. Com esta pincelada pretende-se relacionar os compostos químicos, orgânicos e inorgânicos com o cotidiano e destacar a química no estudo das ciências biológicas.*

### **Química para Ciências Biológicas**

