

Introdução à Química Orgânica

Patrick Aubert, Ludmila Ferreira, Miguel V. Almeida



1 Histórico

A história da química orgânica como conhecemos teve seu início no século XX, com o aprimoramento dos entendimentos da mecânica quântica que utilizamos para compreender as teorias da hibridização de orbitais entre muitas outras coisas relacionadas a reatividade, ou seja, praticamente tudo na orgânica, mas isto nem sempre foi assim. Houve um tempo em que a ciência não era bem embasada pelo método científico e muitos absurdos eram tidos como verdade. Nesta introdução à Química Orgânica, trataremos como os conceitos evoluíram até a contemporaneidade.

1.1 Definições ao longo da história

- **Torbern Bergman - 1777:** Compostos inorgânicos são encontrados em objetos sem vida. Compostos orgânicos são encontrados em seres vivos.
- **Jacob Berzelius - 1807:** A síntese de compostos orgânicos só ocorre em organismos vivos, logo seria impossível converter compostos inorgânicos em orgânicos uma vez que eles precisariam obter a força vital, uma espécie de energia dada por Deus, mas o contrário, converter compostos orgânicos em inorgânicos era praticável, uma vez que era possível tirar essa energia dos compostos, o que inclusive levou cientistas a fazerem vários experimentos naquele tempo onde calculavam a "massa das almas" dos seres vivos através da combustão. Por conta disso, sua teoria ficou conhecida como **Teoria da força vital**.
- **Friedrich Wöhler - 1828:** Quebrou **paradigmas** ao demonstrar que um composto inorgânico pode ser convertido em um composto orgânico através da famigerada **Síntese de Wöhler**, na qual ele converteu o cianato de amônio (composto inorgânico) em úreia (composto orgânico) in vitro.



- **August Kekulé - 1858:** Definiu química orgânica como a parte da química que estuda os compostos baseados em carbono, que foram definidos futuramente como hidrocarbonetos. Desenvolveu uma série de postulados que daremos uma atenção dedicada a frente.
- **Van't Hoff e Le Bel - 1874:** Utilizando-se do legado do Kekulé e seus postulados, identificaram formalmente a estrutura espacial do carbono.

2 Postulados

A química orgânica estuda os compostos que contêm carbono, exceto os compostos de transição, como CO_2 , HCN, CO, os quais tem propriedades mais semelhantes com os compostos inorgânicos, sendo que inicialmente a orgânica era considerada o estudo dos compostos extraídos de seres vivos. Como pode-se pensar existe uma infinidade de compostos orgânicos, aproximadamente 19 milhões de compostos, vários muito conhecidos de nós, como o vinagre (ácido acético), o gás de cozinha (mistura de butano e propano), a aspirina (ácido acetilsalicílico),

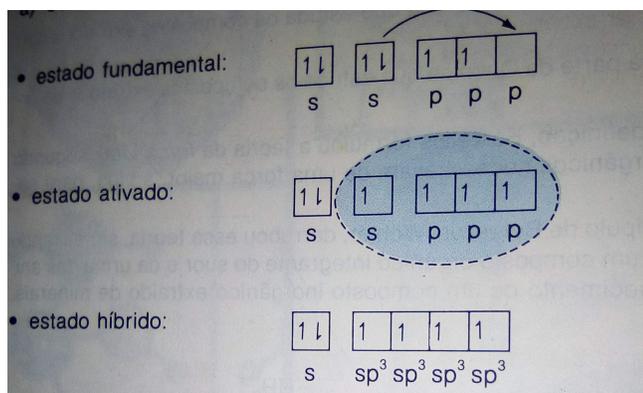
óleos, açúcares, dentre muitos outros. E para começar a estudar esses compostos é necessário conhecer alguns princípios fundamentais. Então o primeiro deles são os três postulados que foram lançados por August Kekulé, Archibald Scott Couper e Alexander M. Butlerov, entre 1858 e 1861, que são:

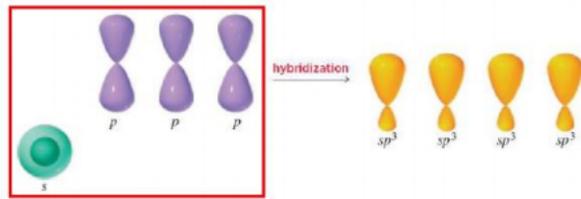
1° Postulado: O carbono é tetravalente.

Certo, mas e o que isso significa?

O carbono faz quatro ligações para atingir a estabilidade, para ficar de acordo com a famosa regra do octeto. Para isso o carbono sofre uma **hibridização**, ou hibridação, que significa, literalmente, a mistura dos orbitais. Para isso, o carbono fica num estado ativado, quando um de seus elétrons do subnível 2s salta para um orbital vazio do subnível 2p, como pode ver abaixo. Essa hibridização é interessante, pois como pode-se observar, no estado fundamental este elemento não formaria 4 ligações, mas somente duas devido a sua configuração eletrônica com apenas 2 orbitais 2p semi-preenchidos. Por mais que recentemente tenham sido descobertas novas formas de agregação e hibridização para o carbono, dentre todas essas as que devem ser estudadas no nível básico, pois são as mais comuns e mais pertinentes no dia-a-dia, são as formas **sp**, **sp²** e **sp³**:

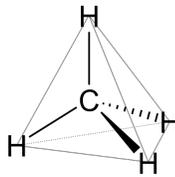
- **sp³**: A forma espacial é tetraédrica e o ângulo entre as ligações é 109°28' (quem gostar de matemática pode usar as fórmulas do tetraedro regular para provar ou se ficar curioso pode olhar o anexo). A hibridização ocorre de modo a formar quatro orbitais **sp³**, justamente o número de ligações. As quais se formam pela sobreposição desse orbital híbrido do carbono com um orbital do elemento que esta se ligando e se chama ligação sigma(σ)



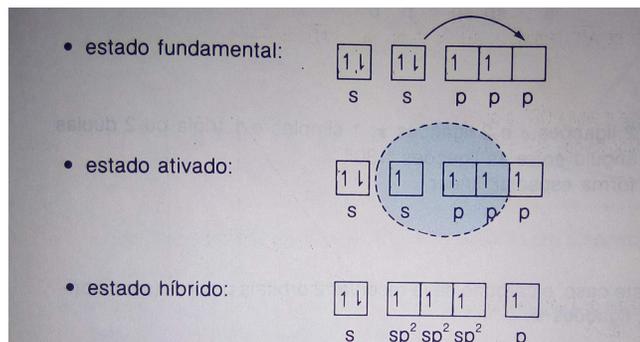


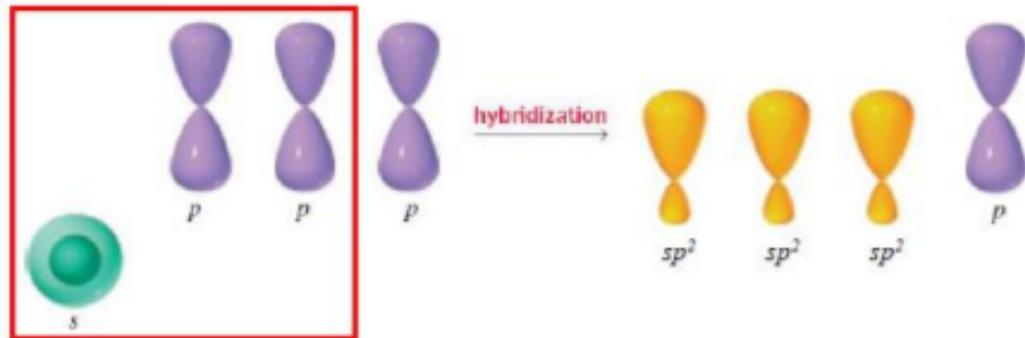
Hibridização de 4 orbitais forma 4 orbitais híbridos

Um exemplo clássico é o metano, visto abaixo.

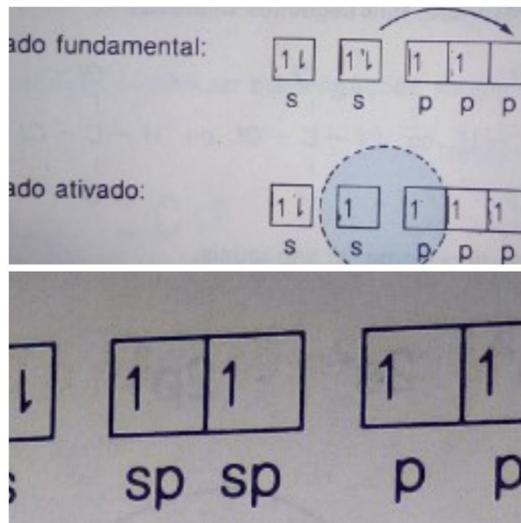


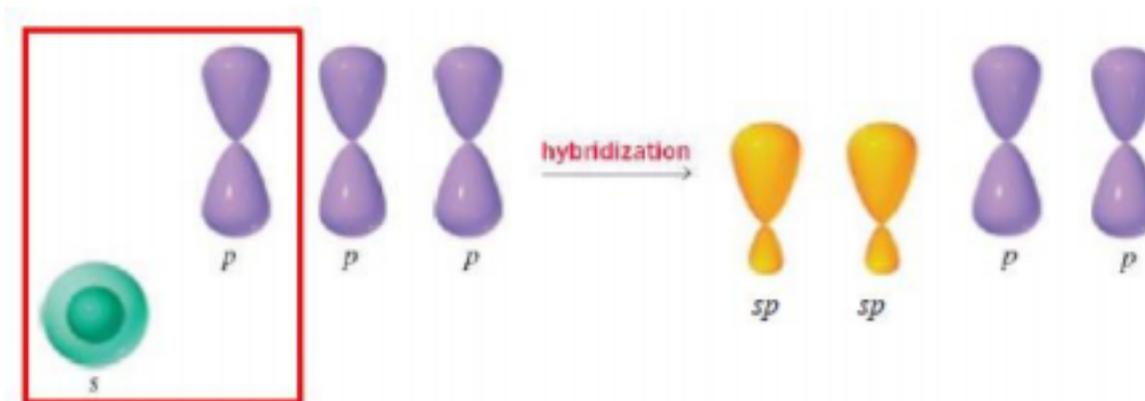
- sp^2 : A forma espacial é trigonal plana e o ângulo entre as ligações é 120° . A hibridização ocorre de forma a formar três orbitais sp^2 e um orbital p sem hibridização, chamado de p puro, a ligação nesse orbital ocorre com uma sobreposição lateral, a qual é chamada de ligação $\pi(\pi)$ e ela é menos eficiente, portanto ela é mais fraca do que a sigma, as outras 3 ligações são sigma, e o ângulo é justificado, pois essas tendem a ficar o mais distante possível apontando para os vértices de um triângulo equilátero.





- sp : A forma espacial é linear e o ângulo é 180° , o que é bem razoável por ser linear. A hibridização ocorre de modo a formar a deixar 2 orbitais p puros. Então faz 2 ligações sigma e 2 pi. A geometria é justificada pois os dois orbitais sp , querem ficar o mais distante possível um do outro, apontando para lados opostos.





Então resumindo:

TIPO DE HIBRIDACIÓN	ORBITALES QUE SE HIBRIDAN	TIPO DE ENLACE	GEOMETRIA	ANGULO DE ENLACE	ENLACES	IMAGEN MOLÉCULA
sp^3	S, P, P, P	SIMPLE	 Tetraédrico	109.5°	σ	 METANO
sp^2	S, P, P	DOBLE	 	120°	π, σ	 ETENO (ETILENO)
sp	S, P	TRIPLE	 Linear	180°	π, π, σ	 ETINO (ACETILENO)

E como sei na prática qual hibridização o carbono faz?

No geral é bem tranquilo para o carbono, pois se ele fizer somente ligações simples é sp^3 , se fizer uma dupla será sp^2 e se for duas duplas ou uma tripla será sp . Porém **CUIDADO** se tiver elétrons sobrando em algum elemento deve ser levado em conta e a hibridização pode ser definida da seguinte forma:

- 1: Desenhe a estrutura de Lewis, para quem não lembra é aquela que tem os elétrons da camada de valência.

- 2: Conte o número de nuvens eletrônicas, cada ligação e cada par de elétrons isolados contam como uma nuvem.
- 3: De acordo com o número de nuvens você pode identificar o tipo de hibridização, sendo que estas são as mais importantes da química orgânica:

número de nuvens	hibridização
4	sp^3
3	sp^2
2	sp

Table 1: Hibridização

Esse processo, acima, facilita em uma prova, que você precisa ser rápido, mas se quiser realmente ver o que está ocorrendo, pode fazer a distribuição eletrônica, colocando e fazendo as promoções de elétrons, como foi mostrado mais acima.

2° Postulado: As quatro ligações simples do carbono são iguais. Isso pode ser melhor visualizado na imagem abaixo, na qual podemos ver que são iguais, o que até seria esperado por ser um tetraedro regular.

3° Postulado: O carbono tem a capacidade de formar longas cadeias, isso ocorre basicamente porque o raio atômico do carbono é relativamente pequeno e ele fazer 4 ligações, o mais importante, que podem ser em várias direções e com outros carbonos que podem fazer mais ligações e por aí vai, isso também justifica o fato de existirem milhões de compostos orgânicos.

2.1 Formas de representação

Antes de continuar, é necessário ver as formas de representar as ligações na química orgânica, basicamente existem quatro:

2.1.1 Fórmula molecular

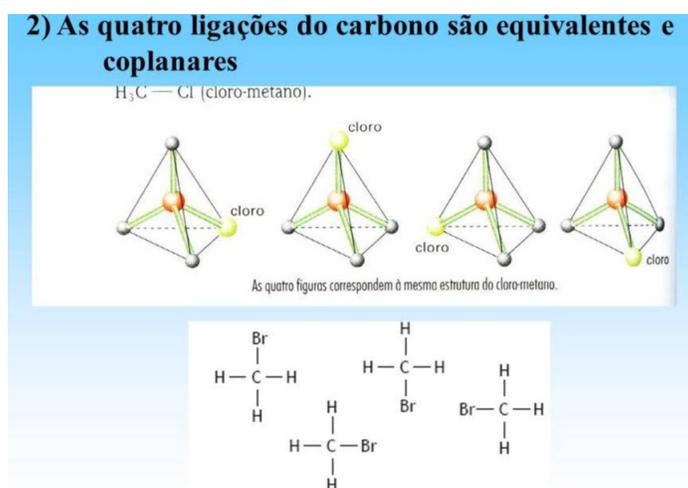
Aquela que mostra a quantidade de cada elemento. Exemplo: CH_4 , C_2H_6O . Porém ela não é muito boa para a química orgânica, pois como veremos numa próxima aula, o segundo exemplo pode ser 2 compostos diferentes.

2.1.2 Fórmula estrutural

Como vocês já havíamos representando antes, onde colocamos todas as ligações.

2.1.3 Zigue-zague ou Fórmula de traços

As ligações são representadas por traços e os carbonos e hidrogênios são omitidos, é a mais comum.



2.1.4 Fórmula reduzida

É uma fórmula estrutural mais simplificada, coloca as estruturas que se repetem entre parenteses e o número de repetições em baixo. Exemplo: $CH_3(CH_2)_3CH_3$.

2.2 Elementos da química orgânica

Além de conhecer as maneiras de representar, é relevante saber os principais elementos que formam os compostos da química orgânica, que são:

- Carbono - C, é monovalente;
- Hidrogênio - H, é monovalente;
- Oxigênio - O, é bivalente;
- Nitrogênio - N, é trivalente;

- Fósforo - P, é trivalente;
- Enxofre - S, é bivalente;
- Outros elementos que formam compostos, mas em menor número, são:
- Halogênios (Cloro - Cl, Bromo - Br e Iodo - I), são monovalentes.

Lembrando que a valência indicada é a mais comum, porém na química orgânica, elas são as mais relevantes.

As próximas seções vão trazer informações sobre as classificações, mas é um conteúdo bem tranquilo e diria até que as respostas são intuitivas.

3 Classificação dos carbonos

Os carbonos são classificados quanto ao número de carbonos ligados ao que se está analisando, sendo que não importa o que os carbonos ligados ao carbono estudado estão ligados.:

- **Carbono primário:** Está ligado, no máximo, a um outro carbono.
- **Carbono secundário:** Está ligado a dois átomos de carbono.
- **Carbono terciário:** Está ligado a três átomos de carbono.
- **Carbono quaternário:** Está ligado a quatro átomos de carbono.

Isso vai ser relevante quando formos tratar de reações químicas, pois um carbono primário pode reagir de modo diferente de um quaternário.

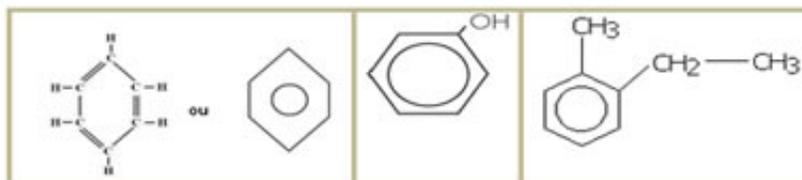
4 Classificação das cadeias carbônicas

A classificação das cadeias carbônicas é feita de forma independente da classificação dos compostos (funções orgânicas), vale ressaltar para não confundir as classificações.

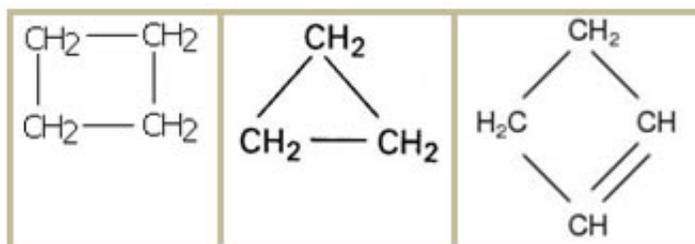
4.1 Em relação ao fechamento da cadeia

As cadeias são classificadas em abertas, fechadas ou mistas.

- **Cadeia aberta ou acíclica:** É quando existe, pelo menos, um carbono primário na cadeia principal.
- **Cadeia fechada ou cíclica:** É quando não há um carbono primário na cadeia principal. Dentro das cadeias fechadas, podemos diferenciar em cadeias aromáticas (por enquanto vamos considerar que são as que são derivadas do anel benzênico, mas existem outras moléculas aromáticas que não são derivadas dele) e as não aromáticas (pode encontrar também com o nome de alicíclica).



Cadeias aromáticas



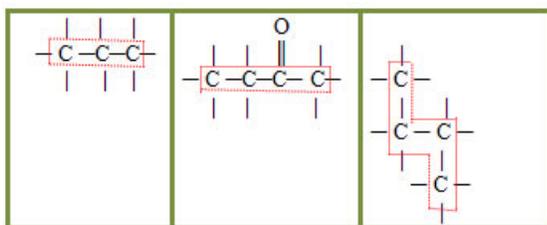
Cadeias não aromáticas

- **Cadeia mista:** Tem uma parte que é aberta e outra é fechada.

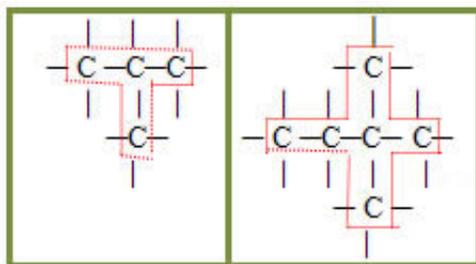
4.2 Pela disposição dos átomos na cadeia

: Essa classificação tem relação com aquela já mencionada do número de carbonos ligados à outro. Pode ser:

- **Normal:** Cadeia que só possui carbonos primários e secundários.



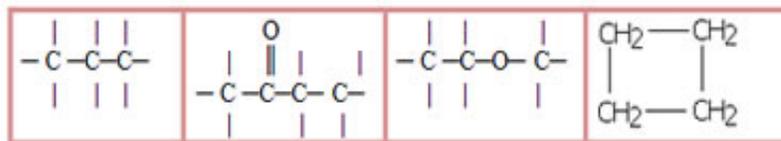
- **Ramificada:** Cadeia que possui ao menos um carbono terciário ou quaternário.



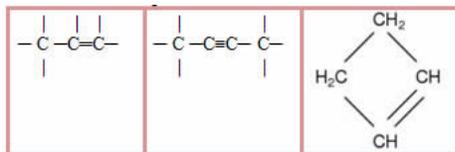
4.3 Tipo de ligação entre os carbonos

È relacionada com o número de ligações entre os carbonos.

- **Saturada:** Só tem ligações σ entre os carbonos, ou seja ligações simples, **ATENÇÃO** o carbono pode fazer ligações duplas e triplas com outros elementos, como oxigênio.



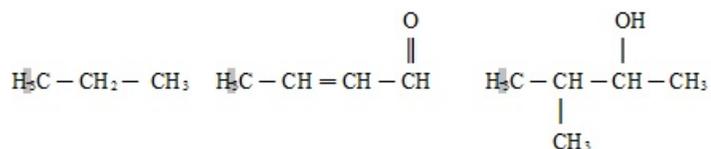
- **Insaturada:** Tem, pelo menos, uma ligação π entre carbonos.



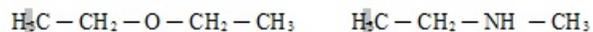
4.4 Em relação a natureza dos átomos presentes na cadeia

Relacionada a presença ou não de heteroátomo.

- **Homogênea:** Não possui heteroátomos dentro da cadeia principal, isto é, átomos diferentes de carbono, ligados entre carbonos, **ATENÇÃO** pode ter heteroátomo nas extremidades.



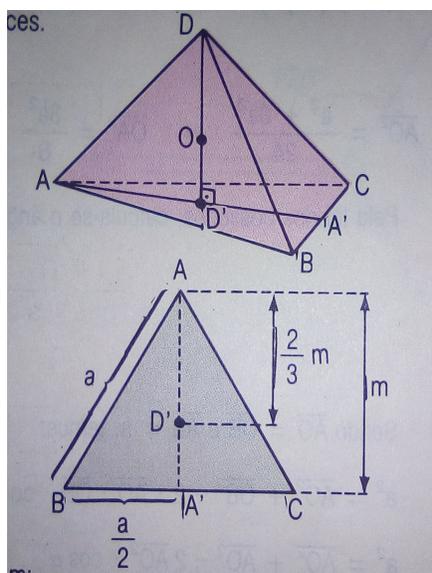
- **Heterogênea:** Tem heteroátomo ligado entre carbonos da cadeia.



5 Anexo

Prova do ângulo de ligação hibridização sp^3 : Como os elétrons possuem carga negativa e são de mesmo sinal é natural que ocorra repulsão e, com isso, eles buscarão a configuração para ficar o mais afastados possível. É também razoável considerar que esse arranjo é o que parte do centro de um tetraedro regular em direção aos vértices. Então é possível provar o ângulo já mencionado que é $109^\circ 28'$ com um pouco de matemática. Então vamos lá: Dado o tetraedro regular, o primeiro passo é calcular a altura $\overline{OD'}$, a partir de sua base, para encontrar o centro do tetraedro. **Considerações:**

- Os lados do tetraedro regular são triângulos equiláteros
- O ponto D' é baricentro do ΔABC , dividindo $\overline{AA'}$ na razão 2:1.



Admitindo que a medida das aresta é igual a a , temos: De acordo com o teorema de Pitágoras, calcula-se m :

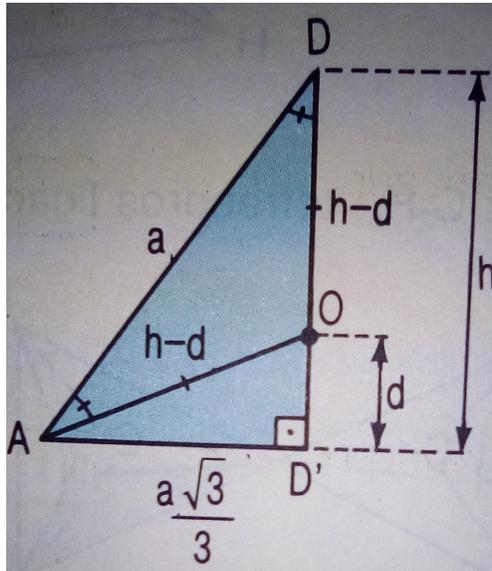
$$a^2 = m^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2$$
$$\Rightarrow m^2 = \frac{3a^2}{4}$$

$$\Rightarrow m = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

Calculando o valor de $\overline{AD'}$, temos que:

$$\overline{AD'} = \frac{2}{3}m$$

$\Rightarrow \overline{AD'} = \frac{a\sqrt{3}}{3}$ Com isso calcula-se a altura $\overline{OD'}$, a partir do triângulo AOD, admitindo que $\overline{AO} = \overline{OD}$:



Então, aplicando o teorema de Pitágoras nos triângulos ADD' e AOD', temos:

$$a^2 = h^2 + \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2$$

$$\Rightarrow a^2 = h^2 + \frac{3a^2}{9}$$

$$\Rightarrow h^2 = \frac{6a^2}{9}$$

$$\Rightarrow h = \frac{a\sqrt{6}}{3}$$

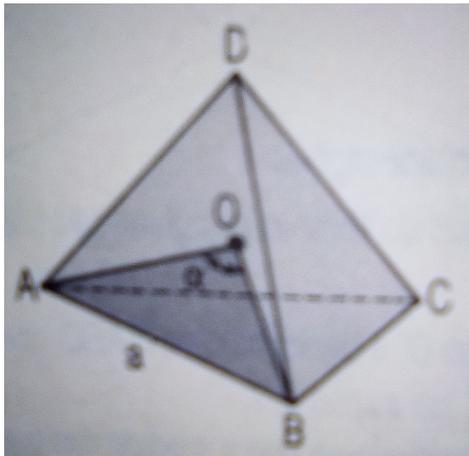
$$(h-d)^2 = d^2 + \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2 \Rightarrow h^2 - 2hd + d^2 = d^2 + \frac{3a^2}{9} \Rightarrow \frac{6a^2}{9} - 2 \cdot \frac{a\sqrt{6}}{3} \cdot d = \frac{3a^2}{9}$$

$$\Rightarrow d = \frac{a\sqrt{6}}{4}$$

Calculando o valor da hipotenusa \overline{AO} , pelo teorema de Pitágoras, no triângulo AOD': $(\overline{AO})^2 = d^2 + (\frac{a\sqrt{3}}{3})^2$
 $\Rightarrow (\overline{AO})^2 = (\frac{a\sqrt{6}}{12})^2 + (\frac{a\sqrt{3}}{3})^2 \Rightarrow (\overline{AO})^2 = \frac{a^2}{24} + \frac{a^2}{3} \Rightarrow (\overline{AO})^2 = \frac{a^2+8a^2}{24}$

$$\Rightarrow \overline{AO} = \frac{a\sqrt{6}}{4}$$

Pela lei dos cossenos, calcula-se o ângulo AÔB:



Sendo $\overline{AO} = \overline{OB}$ e $\overline{AB} = a$,

$$a^2 = (\overline{AO})^2 + (\overline{OB})^2 - 2 \cdot \overline{AO} \cdot \overline{OB} \cdot \cos\alpha$$

$$\Rightarrow a^2 = (\overline{AO})^2 + (\overline{OB})^2 - 2 \cdot \overline{AO} \cdot \overline{AO} \cdot \cos\alpha \Rightarrow a^2 = (\overline{AO})^2 + (\overline{AO})^2 - 2(\overline{AO})^2 \cdot \cos\alpha$$

$$\Rightarrow a^2 = \frac{3a^2}{8} + \frac{3a^2}{8} - 2 \cdot \frac{3a^2}{8} \cdot \cos\alpha \Rightarrow \frac{6a^2}{8} \cdot \cos\alpha = \frac{-2a^2}{8}$$

$$\cos\alpha = \frac{-1}{3}$$

E com uma calculadora, fazendo o arccos, obtemos: $\cos^{-1} \alpha \approx 109,47^\circ$

$$\alpha = 109^\circ 28' 16''$$

Para concluir, pode-se ressaltar que essa demonstração foi cobrada na Olimpíada de Química do Ensino Superior, do ano passado(2018).