

INTRODUÇÃO

Química Orgânica \Rightarrow química dos compostos de **carbono**

Nº de compostos conhecidos $> 10.000.000!$

Nº de reações conhecidos $\gg 10.000.000!$

\therefore há necessidade de classificar por:

- tipo de composto \Rightarrow **Função Química** \Rightarrow **Grupo Funcional**
- tipo de reação \Rightarrow **Mecanismo**

Função Química \Rightarrow conjunto de substâncias com algumas características químicas semelhantes. Ex:

Álcool, amina, cetona, ácido carboxílico, nitrila, nitrocomposto

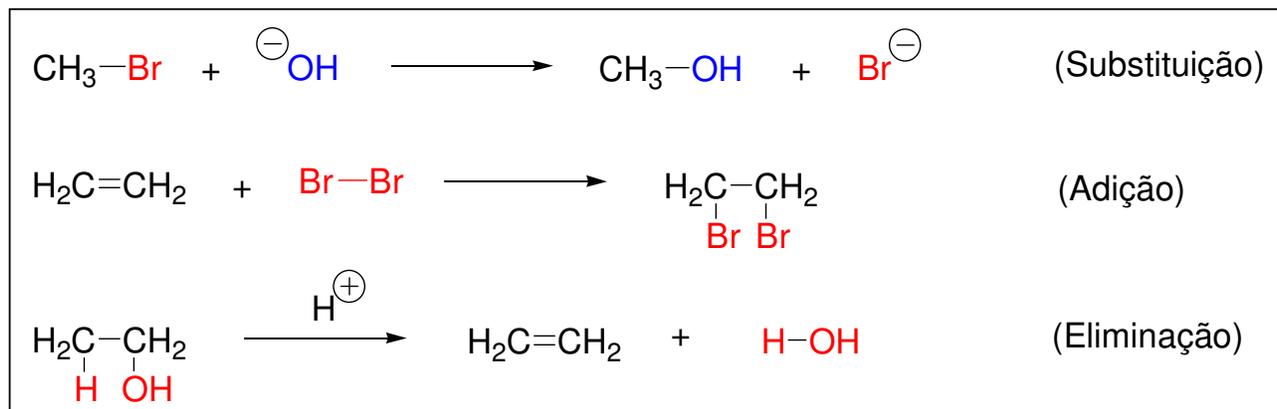
Grupo Funcional \Rightarrow conjunto de átomos responsáveis pelas características químicas de cada função. Ex:



Tipos de reações

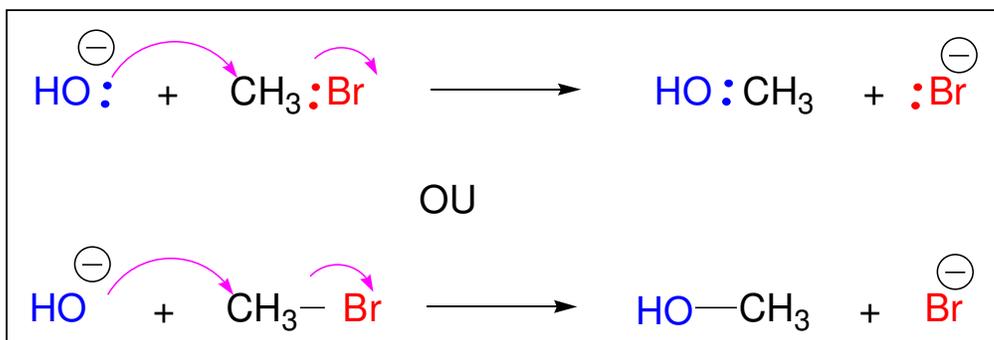
- Substituição
- Adição
- Eliminação

Exemplos:



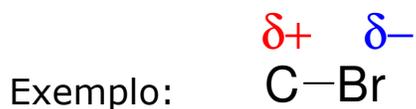
∴ reação química ⇒ quebra e formação de ligações

Representação por setas



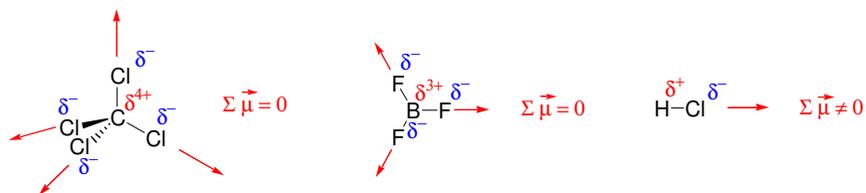
Polaridade das ligações

Elemento	H	C	Br	Cl	N	O	F
Eletronegatividade	2,1	2,3	2,9	3,1	3,3	3,6	4,0



Ligações polares não implicam necessariamente em moléculas polares! Depende da geometria.

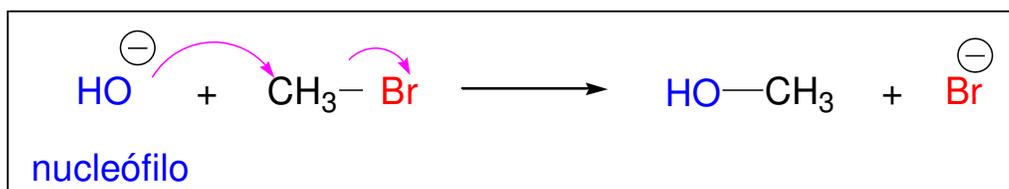
Ex:



Tipos de reagentes

Nucleófilos:

Espécies "ricas" em elétrons \Rightarrow doadores de pares de elétrons
(têm semelhanças com agentes redutores e bases)



\therefore reação de substituição nucleofílica

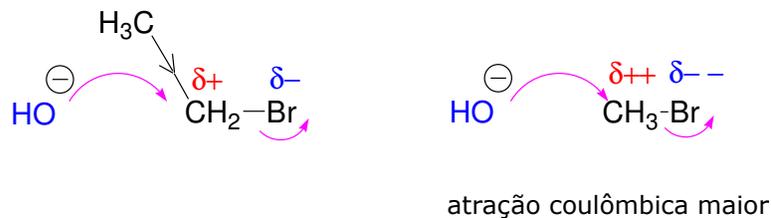
Eletrófilos:

Espécies "pobres" em elétrons \Rightarrow receptores de pares de elétrons

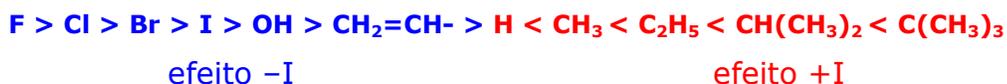
(têm semelhanças com agentes oxidantes e ácidos)



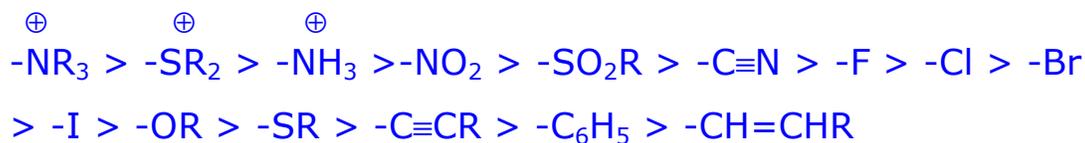
Ex: o grupo CH_3 exerce efeito indutivo fracamente doador de elétrons (+I), assim:



C - C	não polarizada
C - H	considera-se não polarizada (referencial)
C :X	X é grupo atraente de elétrons \Rightarrow E. indutivo -I
C: Y	Y é grupo repelente de elétrons \Rightarrow E. indutivo +I



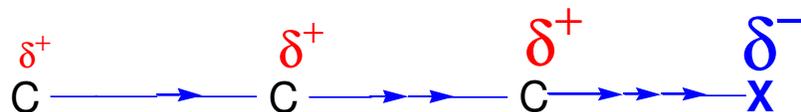
- Grupos que exercem efeito **-I**:



- Grupos que exercem efeito **+I**:



- O efeito se propaga através de ligações sigma e diminui rapidamente com a distância:



Efeito indutivo dinâmico (I_D): polarização passageira \Rightarrow provocada pela aproximação de um íon.

- I_D também é chamado de polarizabilidade.
- Não depende da eletronegatividade, mas da força com que elétrons de valência se prendem ao núcleo. Quanto mais presos \Rightarrow menor I_D .

Assim, p. ex.: C – I é mais polarizável que C – Cl

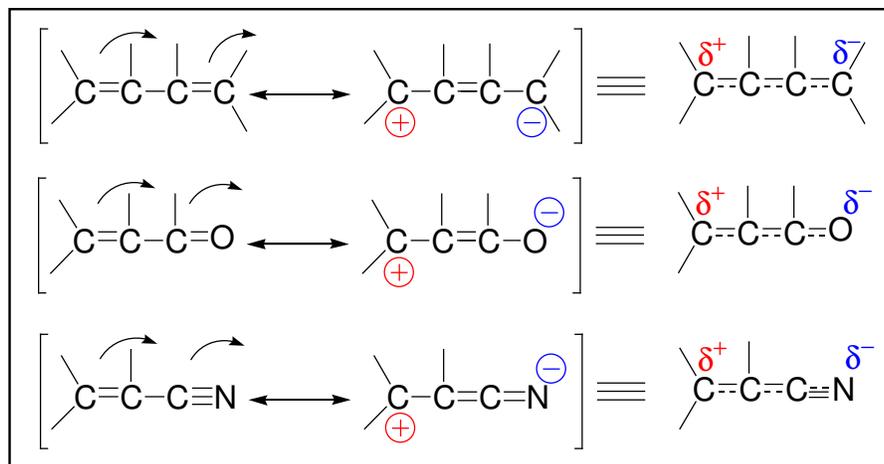
- Há correlação inversa com energia de ligação:

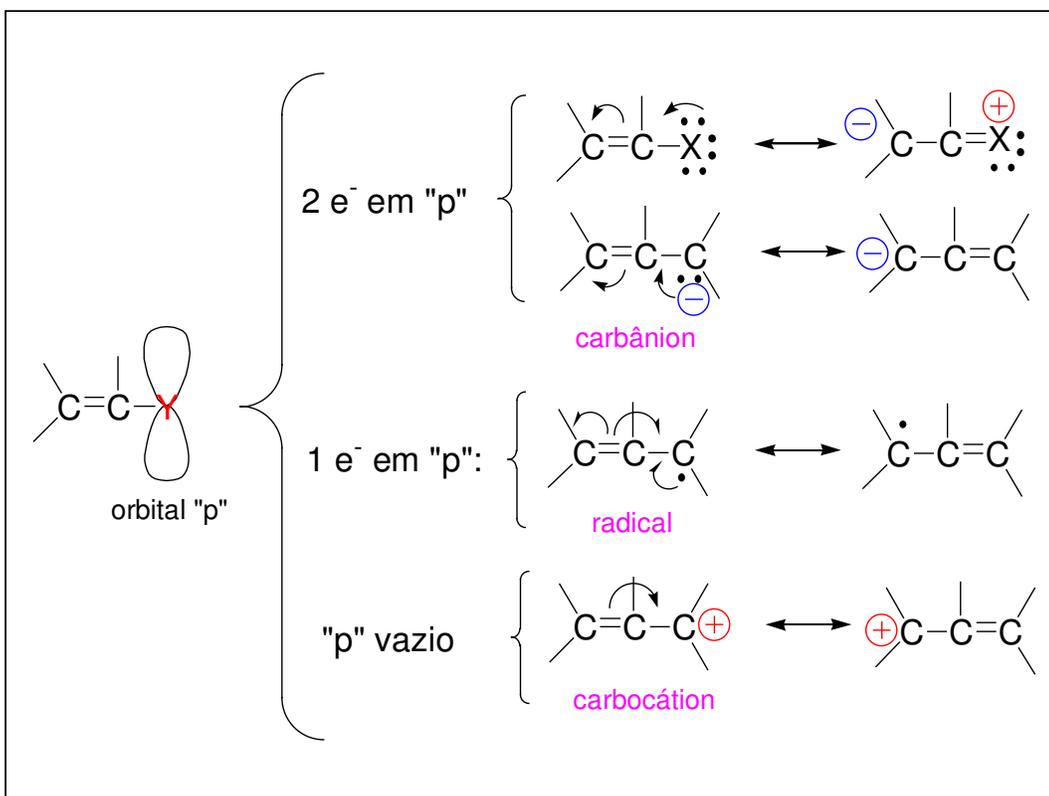
I_D	C-F < C-Cl < C-Br < C-I			
$E_{lig}(\text{kcal mol}^{-1})$	116	81	68	51

I_D	C-F < C-O < C-N		
$E_{lig}(\text{kcal mol}^{-1})$	116	81	68

Efeito mesomérico (M):

- Também chamado de efeito conjugativo ou de ressonância
- São redistribuições eletrônicas em sistemas insaturados, especialmente, em sistemas conjugados, via orbitais π .





diferenças em relação ao efeito indutivo:

- há alternância na polaridade
- propaga-se a distâncias maiores
- propaga-se através de ligações π
- Grupos que exercem efeito **+M**:

-O^s, -S^s, -NHR, -NH₂, -NHCOR, -OR, -OH, -SR, -SH, Br, I, Cl, F

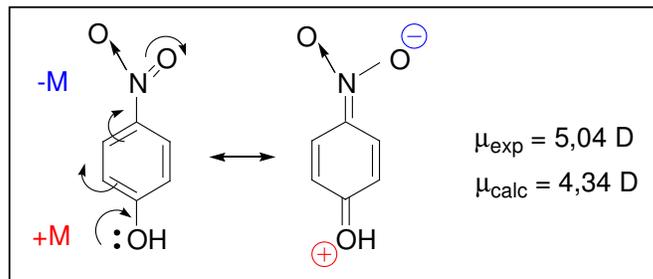
+M e +I **+M e -I (fraco)** **+M e -I (forte)**

- Grupos que exercem efeito **-M**:

-NO₂, -CN, -COOH, -COOR, -CONH₂, -CONHR, -CONR₂, -COH,
-COR, -SO₂R

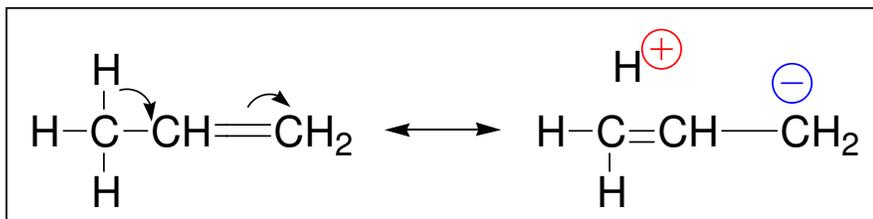
(todos exercem efeito **-I**)

Ex. em sistema aromático:

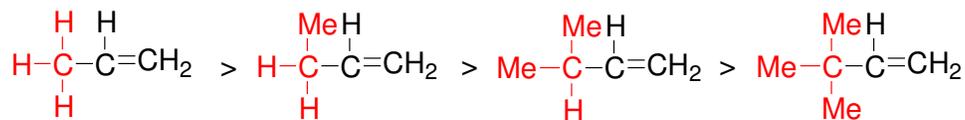


- Quando há dois grupos com M contrários há grande aumento no momento dipolar.
- O efeito mesomérico depende da coplanaridade dos orbitais (será discutido mais adiante).

Efeito de hiperconjugação:

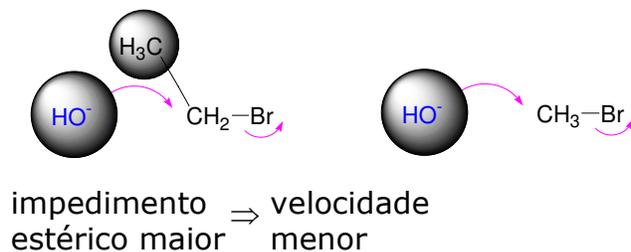


- Explica a ordem relativa do efeito indutivo de grupos alquila ligados a C=C:

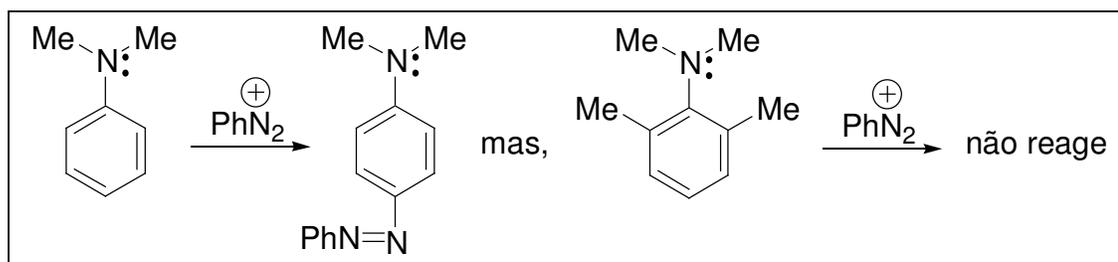


Efeitos estéricos

Impedimento estérico



Quebra de coplanaridade



- Não há impedimento estérico na posição *para*
- Porém, há quebra de coplanaridade entre os orbitais responsáveis pelo efeito mesomérico!

