

ÍNDICE

PREFÁCIO	XI
NOTA PRÉVIA DO AUTOR	XII
1 LIGAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS	1
1.1 Estrutura das moléculas: átomos e conectividade	3
1.2 Estruturas de Lewis	7
1.3 Estrutura molecular tridimensional e hibridação	15
1.4 As estruturas carbonadas e a sua representação	21
1.5 Grupos funcionais e estruturas comuns	23
1.6 Conclusão e objetivos	28
2 DESLOCALIZAÇÃO E CONJUGAÇÃO ELETRÓNICA	31
2.1 Sistemas conjugados e deslocalização eletrónica	33
2.2 Híbridos de ressonância	34
2.3 Efeito indutivo	47
2.4 Aromaticidade	50
2.5 Conclusão e objetivos	53
3 ESTEREOQUÍMICA	55
3.1 Estrutura tridimensional: projeções e convenções	57
3.2 Conformações e conformeros	62
3.3 Isomeria e classificação	68
3.4 Enantiómeros e quiralidade	70
3.5 Diastereómeros e quiralidade	80
3.6 Compostos com dois centros estereogénicos	82
3.7 Conclusão e objetivos	84

4	UMA REAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA: NOÇÕES FUNDAMENTAIS	87
4.1	Os esquemas reacionais	89
4.2	Porque acontece uma reação?	92
4.3	Como ocorre uma reação?	96
4.4	Movimento eletrônico em mecanismos polares	97
4.5	Conclusão e objetivos	105
5	REAÇÕES ÁCIDO-BASE	107
5.1	A importância das reações ácido-base	109
5.2	Ácidos e bases de Brønsted-Lowry	110
5.3	Quantificação de força de um ácido	111
5.4	Previsão da posição do equilíbrio ácido-base	114
5.5	Previsão da acidez por análise estrutural da base conjugada	117
5.6	Identificação do próton mais ácido	126
5.7	Basicidade	129
5.8	Conclusão e objetivos	135
6	SUBSTITUIÇÃO NUCLEÓFILA EM ÁTOMOS DE CARBONO SATURADOS	137
6.1	A substituição nucleófila em átomos de carbono saturados	139
6.2	O nucleófilo, o eletrófilo e o grupo de saída	140
6.3	Substituição nucleófila unimolecular (S_N1)	148
6.4	Substituição nucleófila bimolecular (S_N2)	160
6.5	S_N1 vs. S_N2	170
6.6	Conclusão e objetivos	174
7	ELIMINAÇÃO	177
7.1	As reações de eliminação	179
7.2	O grupo de saída e os prótons β	180
7.3	Eliminação unimolecular (E1)	182
7.4	Eliminação bimolecular (E2)	189
7.5	Eliminação E1cB	196
7.6	Resumo das características dos processos de eliminação	198

7.7	Identificação do mecanismo operante numa eliminação	199
7.8	Eliminação <i>vs.</i> substituição nucleófila	200
7.9	Conclusão e objetivos	203
8	REAÇÕES NÃO RADICALARES EM INSATURAÇÕES CARBONO-CARBONO	205
8.1	As reações de adição eletrófila a insaturações	207
8.2	Hidro-halogenação de insaturações CC	209
8.3	Bromação de ligações duplas CC	213
8.4	Epoxidação de alcenos por adição eletrófila	216
8.5	Redução de insaturações CC por hidrogenação catalítica	219
8.6	Redução de ligações triplas carbono-carbono com metais	221
8.7	Reações pericíclicas e reação de Diels-Alder	222
8.8	Conclusão e objetivos	226
9	REAÇÕES RADICALARES	229
9.1	As reações radicalares	231
9.2	Formação e estrutura de radicais	232
9.3	Uma reação radicalar em cadeia	234
9.4	Adição radicalar de HBr a ligações duplas CC	234
9.5	Halogenação radicalar de alcanos	237
9.6	Polimerização radicalar	239
9.7	Conclusão e objetivos	240
10	ADIÇÃO NUCLEÓFILA AO GRUPO CARBONILO	243
10.1	Grupo carbonilo: polarização, reatividade e grupos funcionais	245
10.2	Reatividade genérica de um grupo carbonilo	250
10.3	Mecanismo de adição nucleófila ao grupo carbonilo	250
10.4	Adição de reagentes organometálicos a aldeídos e cetonas	251
10.5	Adição de hidreto a aldeídos e cetonas: redução a álcool	254
10.6	Adição de água a aldeídos e cetonas: hidratos	256
10.7	Adição de álcoois a aldeídos e cetonas: hemiacetais	258
10.8	Conclusão e objetivos	259

11	SUBSTITUIÇÃO NUCLEÓFILA EM GRUPOS CARBONILO	261
11.1	A substituição nucleófila em grupos carbonilo	263
11.2	Reação de ésteres com reagentes de Grignard	265
11.3	Redução de ésteres	267
11.4	Hidrólise de derivados de ácido carboxílico	267
11.5	Interconversão de derivados de ácido carboxílico	267
11.6	Hidrólise de ésteres e amidas	273
11.7	Conversão de ácidos carboxílicos em ésteres	276
11.8	Conversão de amidas em ésteres	278
11.9	Conversão de ácidos carboxílicos em cloretos de ácido	278
11.10	Formação de amidas e ésteres a partir de ácidos carboxílicos	279
11.11	Conclusão e objetivos	281
12	SUBSTITUIÇÃO NUCLEÓFILA EM GRUPOS CARBONILO COM PERDA DO OXIGÊNIO CARBONÍLICO	283
12.1	Introdução	285
12.2	Substituição do oxigênio carbonílico de aldeídos e cetonas por oxigênio: acetais	286
12.3	Substituição de oxigênio carbonílico em aldeídos e cetonas por azoto: iminas, oximas e hidrazonas	289
12.4	Formação de iminas: reação com aminas primárias	290
12.5	Substituição do oxigênio carbonílico de aldeídos e cetonas por carbono: a reação de Wittig	292
12.6	Conclusão e objetivos	294
13	OXIDAÇÃO-REDUÇÃO: INTERCONVERSÃO ENTRE ÁLCOOIS E GRUPOS CARBONILO	297
13.1	Interconversões entre compostos carbonílicos e álcoois	299
13.2	Redução de grupos carbonilo	300
13.3	Oxidação de álcoois com reagentes de crômio	304
13.4	Oxidação de álcoois primários e aldeídos	304
13.5	Conclusão e objetivos	307

14	QUÍMICA DO CARBONO α EM GRUPOS CARBONILO	309
14.1	A enolização em compostos carbonílicos	311
14.2	Ataque direto ao carbonilo <i>vs.</i> enolização	313
14.3	Formação de enolatos e suas reações: o equilíbrio-chave	314
14.4	Reação de enolatos com aldeídos e cetonas: a reação aldólica	316
14.5	Reação de enolatos com ésteres: a reação de Claisen	324
14.6	Conclusão e objetivos	332
15	ADICÃO CONJUGADA	335
15.1	A adição conjugada	337
15.2	Adição direta <i>vs.</i> adição conjugada	338
15.3	Adição conjugada de aminas, álcoois e tióis	341
15.4	Enolatos em adições conjugadas	344
15.5	Conclusão e objetivos	347
16	AROMÁTICOS	349
16.1	Aromaticidade e reatividade	351
16.2	Substituição eletrófila aromática	351
16.3	Efeito de substituintes do anel aromático na velocidade da S_EAr	353
16.4	Principais reações de S_EAr	354
16.5	Reatividade e regioseletividade na S_EAr	361
16.6	Reações da cadeia lateral	372
16.7	Conclusão e objetivos	376
17	QUÍMICA DE GRUPOS FUNCIONAIS	379
17.1	Química Orgânica por mecanismo reacional e química de grupos funcionais	381
17.2	Síntese e reatividade de grupos funcionais	382