

# GLOSSÁRIO

## A

### ácidos e bases:

(Segundo Arrhenius)

**ácido:** Composto que se dissocia em água dando iões  $H_3O^+$ .

**base:** Composto que se dissocia em água dando iões  $-OH$ .

(Segundo Brønsted-Lowry)

**ácido:** Dador de protões.

**base:** Aceitador de protões.

(Segundo Lewis)

**ácido:** Aceitador de um par de electrões, o mesmo que electrófilo.

**base:** Dador de um par de electrões, o mesmo que nucleófilo.

**ácido aldárico:** Ácido, derivado de um glúcido por oxidação do grupo aldeído e do grupo  $-CH_2OH$  de uma aldose, produzindo um ácido dicarboxílico.

**ácido aldónico:** Ácido, derivado de um glúcido por oxidação do grupo aldeído de uma aldose a ácido.

**ácido conjugado:** O ácido que resulta da protonação de uma base.

**ácido diprótico:** Ácido dicarboxílico.

**acilar:** Tratar um composto com um reagente que adiciona ou transfere um grupo acilo;



**acoplamento geminal:** Repartição Spin-spin que ocorre entre dois átomos de hidrogénio ligados ao mesmo átomo de carbono.

**alcalóide:** Um produto natural de origem vegetal, que possui como grupo funcional básico uma amina ou um heterocíclico contendo azoto.

**alcano:** Hidrocarboneto que contém apenas ligações simples.

**alceno:** Hidrocarboneto que contém ligações duplas



**alcino:** Hidrocarboneto que contém ligações triplas



**alditol:** Derivado de um glúcido por redução do grupo aldeído, de uma aldose, a álcool.

**aldose:** Glúcido que possui um grupo funcional aldeído.

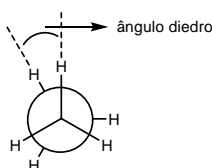
**alícíclico:** Termo que indica que uma molécula possui um ou mais anéis, mas que nenhum deles possui um sistema de ligações  $\pi$  conjugadas, característico de um composto aromático.

**alifático:** Termo que indica a presença de uma cadeia de átomos de carbono, na parte de hidrocarboneto de uma molécula. Por exemplo; um "ácido carboxílico alifático", significa que, além do grupo  $COOH$ , a molécula possui uma parte de hidrocarboneto não aromático que pode ou não conter duplas e/ou triplas ligações.

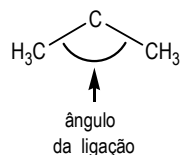
**alquilar:** Tratar um composto com um reagente (muitas vezes um halogeneto de alquilo,  $RX$ ) que transfere ou adiciona um grupo alquilo,  $-R$ .

**anfotérico:** Que possui propriedades ácidas e básicas. A água é uma substância anfotérica, porque pode dar ou ceder um protão.

**ângulo diedro:** Ângulo entre substituintes em átomos de carbono adjacentes, quando a ligação é observada ao longo do eixo C-C. Também chamado **ângulo torsional**.



**ângulo da ligação:** Ângulo formado pelas duas linhas que ligam dois pares de átomos adjacentes numa molécula;



**anómeros:** Isómeros dos derivados cíclicos dos glúcidos que diferem na configuração do átomo de carbono anomérico.

**aquiral:** Termo utilizado para descrever uma substância que é sobreponível à sua imagem no espelho; não apresenta actividade óptica.

**aromático:** Ver composto aromático.

**átomo de carbono anomérico:** O átomo de carbono do hemiacetal formado pela ciclização de um grupo OH de uma aldose ou cetose com o respectivo grupo carbonilo.

**átomo de carbono assimétrico:** Átomo de carbono tetraédrico ligado a quatro átomos ou grupos distintos.

**auxiliar quiral:** Composto utilizado para reagir com um substrato de modo a torná-lo quiral, permitindo que ocorra uma reacção assimétrica.

**axial:** Ver ligação axial.

## B

**base conjugada:** Base que resulta da perda de um protão de um ácido.

**benzílico:** Posição do átomo de carbono adjacente a um anel de benzeno.

**betaína:** Um intermediário zwitteriónico formado por adição de um ilido a um grupo carbonilo.

**base de Schiff:** O mesmo que imina; composto que possui uma ligação dupla carbono-azoto.

**blindagem:** Fenómeno observado em espectroscopia de RMN, em que a densidade electrónica de um átomo é aumentada, fazendo com que o núcleo sinta menos o efeito de um campo magnético externo.

## C

**Cahn-Ingold-Prelog (convenção de):** Sistema pelo qual são atribuídas prioridades aos átomos ou grupos de átomos, com o objectivo de definir a estereoquímica de alcenos (duplas ligações) e de centros estereogénicos.

**campo baixo:** Termo que descreve a posição relativa da ressonância num espectro de RMN, distanciamento em relação ao tetrametilsilano (TMS).

**carbanião:** É uma entidade com carga negativa na qual, o átomo de carbono está ligado a três substituintes e retém um par de electrões não partilhados.

**carbeno:** É uma espécie neutra na qual o átomo de carbono está ligado a dois substituintes e retém um par de electrões não partilhados.

**carbocatião:** É uma espécie com carga positiva na qual, o átomo de carbono está ligado apenas a três substituintes.

**carbo-hidratos (glúcidos):** Aldeídos e cetonas poli-hidroxilados com a fórmula geral  $[C(H_2O)]_n$ .

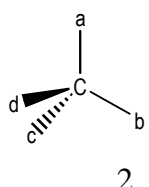
**carga formal:** Carga sobre um átomo resultante da distribuição dos respectivos electrões de valência sobre outros átomos dentro da molécula. Determina-se como sendo a diferença entre os electrões de valência do átomo livre e a soma dos electrões pertencentes ao átomo quando este se encontra na molécula. Para calcular os electrões pertencentes a um átomo numa molécula contam-se metade dos electrões das ligações mais todos os electrões livres.

**catalizador:** Substância que faz aumentar a velocidade de uma reacção química, mas que não é consumida durante o processo.

**centro estereogénico:** Ver unidade estereogénica.

**centro de quiralidade:** Um átomo que contém uma série de ligações dispostas no espaço tridimensional de tal modo que a sua imagem no espelho não lhe é sobreponível. Centro de quiralidade é uma extensão generalizada do conceito de átomo de carbono assimétrico a átomos centrais de outros elementos ( $N^+abcd$ ,  $Pabc$ ). No caso do átomo de carbono, corresponde a um átomo de carbono tetraédrico assimétrico.

Ex:



**cetose:** Um glúcido que possui um grupo funcional cetona.

**cicloadição:** É um processo concertado no qual, dois compostos insaturados reagem por movimentação de electrões, criando um novo anel. A reacção de Diels-Alder é um processo típico de cicloadição.

**ciclo do ácido cítrico** (também chamado **ciclo de Krebs**): Série de reacções químicas que têm lugar em muitos organismos vivos, durante o metabolismo aeróbico e em que o acetil-coenzima A é formalmente convertido em duas moléculas de dióxido de carbono com libertação de energia. A energia é armazenada sob a forma de moléculas de ATP que podem ser utilizadas mais tarde em processos biossintéticos.

**ciclo de Krebs:** Ver ciclo do ácido cítrico.

**cinética:** Um termo que refere a velocidade à qual uma reacção química procede, ou o estudo da velocidade de reacções químicas.

**clivagem heterolítica de uma ligação:** Clivagem de uma ligação produzindo espécies iónicas.

**clivagem homolítica de uma ligação:** Clivagem de uma ligação produzindo dois radicais.

**código genético:** Combinação tripla de ácidos nucleicos, que corresponde aos amino ácidos necessários para formar proteínas num organismo vivo.

**composto aromático:** Composto cíclico, planar, que possui ligações  $\pi$  conjugadas com um total de  $4n+2$  electrões. O protótipo de um composto aromático, é o benzeno.

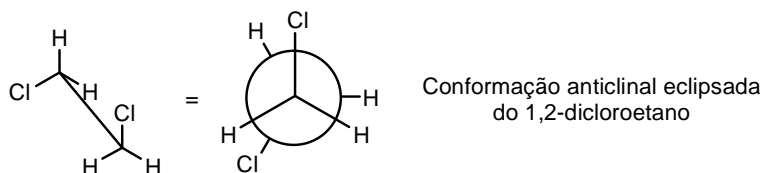
**comprimento de uma ligação:** É a distância de equilíbrio entre dois átomos numa molécula.

**concertado:** Um termo que descreve um processo químico no qual as ligações que se quebram e se formam ocorre simultaneamente.

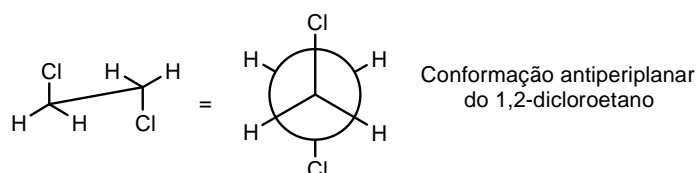
**configuração absoluta:** Termo utilizado para descrever a distribuição espacial (tridimensional) à volta de um centro estereogénico, normalmente indicado pela designação (R,S).

**configuração relativa:** Configuração de um centro estereogénico definida pela sua relação com o arranjo tridimensional de outro centro estereogénico.

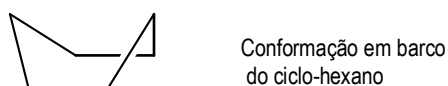
**conformação anticlinal eclipsada:** É uma conformação eclipsada de um composto, com átomos de carbono adjacentes saturados e em que os dois grupos substituintes maiores não estão eclipsados. Ex:



**conformação antiperiplanar:** É uma conformação em estrela de um composto, com átomos de carbono adjacentes saturados e em que os dois grupos substituintes maiores se encontram o mais afastado possível, é também designada por conformação anti. Ex:



**conformação em barco:** Termo utilizado para descrever a conformação do ciclo-hexano em que dois dos átomos de carbono opostos do anel estão dirigidos para o mesmo lado:



**conformação em cadeira:** Termo utilizado para descrever a conformação de menor energia do ciclo-hexano e seus derivados.



**confórmero:** O arranjo espacial "instantâneo" dos átomos, numa molécula, num determinado momento. Os confórmeros, interconvertem-se rapidamente por rotação à volta de ligações simples.

**constante de acoplamento, J:** Valor em Hertz que indica a grandeza da repartição spin-spin entre prótons vizinhos, num espectro de RMN de próton de um composto orgânico.

**constante de equilíbrio:** É um valor calculado a partir das quantidades relativas de produtos e reagentes, presentes em equilíbrio. Para a reacção:



a constante de equilíbrio é:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

**controlo cinético:** Uma reacção que produz um determinado produto porque um átomo ou grupo de átomos reage mais rapidamente do que átomos ou grupos semelhantes na mesma molécula.

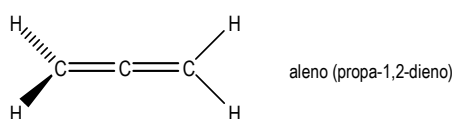
**controlo termodinâmico:** Uma reacção que produz um determinado produto porque é mais estável do que os produtos que se formariam por mecanismos competitivos.

**coordenação:** Termo que descreve a interacção entre um ligando e um ião de um metal de transição.

**copolímero:** Um polímero feito de vários monómeros diferentes.

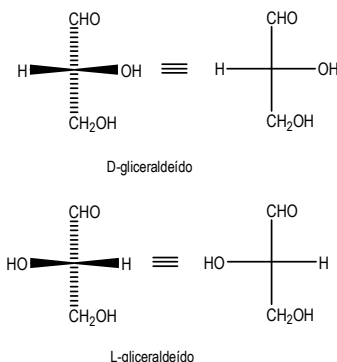
**copolímero alternado:** Um polímero derivado de dois monómeros diferentes (A e B) possuindo uma sequência alternada regular -ABABABAB- .

**cumuleno:** Uma molécula que possui duas ou mais duplas ligações em fila. O aleno é o cumuleno mais simples.



## D

**D, L (designação):** Convenção arbitrária de acordo com a qual, se chamou ao (+) gliceraldeído, conhecido hoje como sendo (R)-2,3-dihidroxipropanal, D-gliceraldeído (o enantiómero foi designado por L-gliceraldeído e o racemato por D,L-gliceraldeído); tendo-lhe sido atribuída a estrutura de Fisher com a seguinte configuração absoluta:



**densidade de electrões:** A probabilidade relativa de encontrar um electrão numa certa região do espaço.

**desblindagem:** Fenómeno, em espectroscopia de RMN, pelo qual a densidade electrónica é removida de um átomo, permitindo ao núcleo experimentar um aumento do efeito de um campo magnético externo.

**descarboxilação:** Processo pelo qual o dióxido de carbono é libertado de uma molécula.

**desidratação:** Processo pelo qual se remove água de uma molécula.

**desidro-halogenação:** Processo pelo qual é removido HX (X = F, Cl, Br, I) de uma molécula.

**deslocalização:** Um termo que descreve a distribuição dos electrões sobre vários átomos em virtude da sobreposição entre os orbitais  $p$  adjacentes ou ligações  $\pi$ .

**desnaturação:** Processo pelo qual, uma estrutura ordenada, é convertida numa estrutura ao acaso. Normalmente referido a proteínas.

**desvio químico:** É a frequência da radiação electromagnética que, num espectro de RMN de protão ou de carbono, provoca ressonância do spin nuclear, com a respectiva frequência de precessão criada por um campo magnético externo, expresso como a diferença entre a frequência de ressonância dos átomos, protão ou carbono, em relação ao tetrametilsilano.

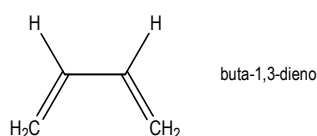
**dextrorrotatório:** Propriedade de um composto que faz rodar o plano de luz polarizada no sentido dos ponteiros do relógio. Abreviatura:  $d$  ou (+).

**diastereómero:** Estereoisómeros cujas estruturas não são sobreponíveis nem são imagem especular uma da outra.

**diastereotópico:** Termo que refere pares de grupos proquirais numa molécula que possua centros estereogénicos.

**diaxial:** Termo que refere a relação entre dois substituintes que se encontram ambos em posição axial num anel de ciclo-hexano.

**dieno conjugado:** Um composto que possui duas ligações duplas carbono-carbono, separadas por uma ligação simples.



**dienófilo:** Literalmente, "amante de dieno". O alceno que, em reacções de Diels-Alder, reage com o dieno.

**dimesilo (anião):** Base conjugada do dimetilsufóxido (DMSO):  $\text{CH}_3\text{—S(=O)—CH}_2^-$

**dipolo:** Termo que descreve a polaridade de uma ligação entre dois átomos de electronegatividades diferentes. Um dos extremos da ligação é parcialmente positivo e o outro é parcialmente negativo.

## E

**E (entgegen):** Termo utilizado para descrever a estereoquímica de uma ligação dupla carbono-carbono, significando que os substituintes de igual prioridade se encontram em lados opostos da dupla ligação.

**economia atómica:** Termo que refere a quantidade de átomos dos reagentes que aparecem nos produtos, numa reacção de síntese. Numa reacção com alta economia atómica, a maior parte dos átomos dos reagentes, são incorporados nos produtos. Ex: a adição de  $\text{Br}_2$  a um alceno possui uma economia atómica de 100%.

**efeito estérico:** Influência de um grupo sobre outros, resultante da repulsão electrão-electrão, causada pela proximidade dos grupos.

**efeito de ressonância:** Influência exercida sobre a densidade electrónica de um átomo de carbono, resultante da deslocalização de electrões através de ligações  $\pi$  vizinhas.

**efeito indutivo:** Influência de grupos electronegativos ou electropositivos que operam através de ligações sigma, aumentando ou diminuindo a densidade de electrões de um átomo de carbono.

**efeito isotópico:** Alteração na velocidade de uma reacção, resultante da utilização de diferentes isótopos. Por exemplo, a quebra de uma ligação ao deutério é geralmente mais lenta do que a quebra da mesma ligação a um átomo de hidrogénio.

**electrões não ligantes:** Electrões de valência não utilizados para fazer uma ligação. Um par de electrões não ligantes é muitas vezes chamado um par de electrões solitários ou um par de electrões livres.

**electrões de valência:** Electrões pertencente à camada exterior do átomo.

**electrófilo:** Aceitador de um par de electrões (ácido de Lewis).

**electronegatividade:** Uma medida da afinidade de um elemento para os electrões. Elementos com electronegatividades elevadas exercem maior atracção para com os seus electrões.

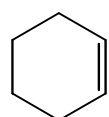
**enantiómeros:** Par de estereoisómeros que estão um para o outro como um objecto está para a sua imagem num espelho plano.

**enantioespecífica:** Diz-se de uma reacção que a partir de reagentes aquirais produz apenas um dos enantiómeros de uma substância quiral.

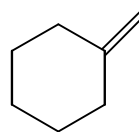
**enantioselectiva:** Diz-se de uma reacção que a partir de reagentes aquirais produz preferencialmente um dos enantiómeros de uma substância quiral.

**endergónica:** Termo que indica que a energia livre de Gibbs de uma dada reacção é positiva.

**endocíclico:** Termo que refere qualquer coisa dentro de um anel. Ex:



Dupla ligação endocíclica



Dupla ligação exocíclica

**endotérmica:** Termo que indica que uma dada reacção absorve calor.

**energia de dissociação de uma ligação:** É a energia necessária para clivar a ligação de uma maneira homolítica.

**energia livre de activação,  $\Delta G^\ddagger$ :** Energia necessária para levar os reagentes ao estado de transição.

**energia livre (energia livre de Gibbs;  $G$ ):** É uma medida da tendência de uma reacção em prosseguir na direcção descrita. Um decréscimo da energia livre ( $\Delta G$  negativo), favorece a reacção.

A diferença de energia livre é definida como sendo:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

**diferença de energia livre padrão ( $\Delta G^\circ$ ):** É a diferença entre a energia livre dos reagentes e dos produtos da reacção, no estado padrão (substâncias puras no estado mais estável) 25° C e pressão de 1 atm.  $\Delta G^\circ$  está relacionada com a constante de equilíbrio,  $K_{eq}$ , pela equação:  $K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ/RT}$

**energia de ressonância empírica:** Energia pela qual um composto aromático é estabilizado, comparada com a calculada para a espécie imaginária que não possuísse electrões deslocalizados.

**enolato (ião):** Carbanião obtido por desprotonação da posição  $\alpha$  em relação a um grupo carbonilo.

**entalpia:** Calor de uma reacção.

**entropia:** O estado de desordem de uma reacção.

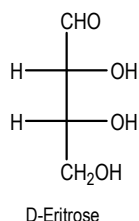
**enzima:** Uma proteína que cataliza uma reacção química.

**epímeros:** Diastereoisómeros que possuem uma configuração oposta em apenas um de dois ou mais centros estereogénicos tetraédricos, presentes na respectiva entidade molecular.

**epimerização:** Processo pelo qual os epímeros são interconvertidos.

**equilíbrio:** Estado de um sistema em que não são observadas alterações; a velocidade da reacção directa é igual à velocidade da reacção inversa.

**eritro:** Termo que descreve a relação relativa entre grupos ligados a átomos de carbono saturados adjacentes. Esta designação tem origem nos açúcares; a eritrose, quando representada segundo uma projecção de Fischer, apresenta os dois grupos OH do mesmo lado.



**escalémica:** Diz-se de uma mistura de enantiómeros enriquecida na concentração de um deles.

**espiro (composto):** Bicíclico em que os dois anéis partilham um átomo comum.

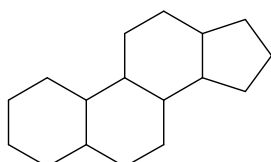
**estado de transição:** O ponto de energia mais alta ao longo do percurso de uma reacção; dos reagentes até aos produtos ou dos reagentes aos intermediários da reacção.

**estereoespecificidade:** Uma reacção diz-se estereoespecífica se o material de partida diferindo apenas na configuração é convertido em produtos estereoisoméricos. Um processo estereoespecífico é necessariamente estereoselectivo, mas nem todos os processos estereoselectivos são estereoespecíficos.

**estereoisómeros:** São compostos com fórmulas moleculares idênticas, e a mesma conectividade entre os átomos; diferem apenas na distribuição espacial.

**estereoselectividade:** A formação preferencial de um estereoisómero sobre outros, numa reacção química. Quando os estereoisómeros são enantiómeros, o fenómeno designa-se por enantioselectividade, e é expresso quantitativamente por excesso enantiomérico; quando são diastereoisómeros, é designado por diastereoselectividade e é expresso quantitativamente por excesso diastereomérico.

**esteróide:** Termo genérico para compostos que possuem uma estrutura de anéis básica:



sistema de anéis de um esteroide

**estrutura condensada:** Mostra cada átomo central em linha com os átomos a ele ligados. Uma **fórmula de estrutura por traços** assume que existe um átomo de carbono nas extremidades de cada traço.

**estrutura de Lewis:** Uma fórmula estrutural que mostra todos os electrões de valência, em que as ligações se representam por traços ( - ) ou pares de pontos e os electrões não ligantes por pontos.

**estrutura de Kekulé:** Estrutura de uma molécula que mostra todas as ligações covalentes entre pares de átomos.

**estrutura de ressonância:** Representação imaginária do modo como os electrões estão distribuídos nas ligações de um composto que possui os respectivos electrões deslocalizados sobre vários átomos.

**excesso enantiomérico:** Aplica-se a uma reacção química em que se formam enantiómeros. Indica a diferença entre as quantidades de cada enantiómero produzido, expresso em percentagem.

**excesso diastereomérico:** Aplica-se a uma reacção química em que se formam diastereómeros. Indica a diferença entre as quantidades de cada diastereómero produzido, expresso em percentagem.

**exergónica:** Termo que indica que a energia livre de Gibbs numa reacção química é negativa.

**exotérmica:** Termo que indica que houve libertação de calor numa reacção química.

## F

**forças de van der Waals:** Forças atractivas ou repulsivas fracas que resultam de interacções entre electrões ligantes através do espaço.

**fórmula molecular:** O número de átomos de cada elemento que faz parte de uma molécula de um composto. A **fórmula empírica** fornece apenas a razão entre os átomos dos diferentes elementos que fazem parte da molécula. Ex: a fórmula molecular da glucose é  $C_6H_{12}O_6$  e a respectiva fórmula empírica é  $CH_2O$ . Nenhuma das fórmulas, empírica ou molecular fornece informação estrutural.

**fórmula de estrutura:** Uma fórmula de estrutura completa (como a estrutura de Lewis) mostra todos os átomos e todas as ligações na molécula. Uma fórmula de estrutura condensada mostra cada átomo central em linha com os átomos a ele ligados. Uma fórmula de estrutura por traços assume que existe um átomo de carbono em cada extremidade do traço.

**função de onda:** Expressão matemática que é a solução de uma equação de onda e define as propriedades dos electrões num átomo. O quadrado da função de onda é a probabilidade de encontrar o electrão no espaço, que por sua vez define a representação espacial dos orbitais atómicos.

## G

**gauch (conformação):** Conformação entre átomos de carbono adjacentes saturados, na qual, os grupos mais volumosos fazem um ângulo de  $60^\circ$  numa conformação em estrela.

**geminal:** Termo que indica que dois substituintes estão ligados ao mesmo átomo de carbono. Ex.



**glicogénio:** Polímero de glucose que é utilizado pelos organismos para armazenar glúcidos.

**glicólise:** Via metabólica da glucose que produz ácido pirúvico e acetil-coenzima A.

**glicosideo:** Um acetal derivado de um glúcido.

**grau de insaturação:** Número de anéis e/ou ligações  $\pi$  que uma molécula contém.

**grupo alquilo** Um alcano em que se removeu um átomo de hidrogénio para permitir a ligação a outro grupo; representa-se por **R**.

**grupo activante:** Um átomo ou grupo de átomos que fazem com que um composto seja mais reactivo. Por exemplo, um grupo  $NH_2$  torna o anel benzénico mais reactivo para as reacções de substituição electrofílica, é por isso, considerado um grupo activante.

**grupo desactivante:** Um átomo ou um grupo de átomos que torna um composto menos reactivo. Ex: o grupo  $NO_2$  torna o anel benzénico menos reactivo para as reacções de substituição electrofílica.

**grupo funcional:** Parte reactiva não alquílica de um composto orgânico Ex:

ácido carboxílico	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$		
álcool	$\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{O}}$ primário	$\text{R}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{R}'$ secundário	$\text{R}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{R}''}{\text{C}}}-\text{R}'$ terciário
aldeído	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$		
amida	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$		
amina			
cetona	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}'$ primária	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}}-\text{R}'$ secundária	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}''}{\text{N}}}-\text{R}'$ terciária
cloreto de ácido			
epóxido	$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{C}-\text{I}$		
éster	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{R}'}{\text{C}}}$		
éter	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{O}}-\text{R}'$		
nitriilo	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$		
oxirano = epóxido			
tiol	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{SH}$ primário	$\text{R}-\overset{\text{SH}}{\text{C}}-\text{R}'$ secundário	$\text{R}-\overset{\text{SH}}{\underset{\text{R}''}{\text{C}}}-\text{R}'$ terciário

**grupo protector:** Um fragmento estrutural que é adicionado a um grupo funcional de modo a torná-lo inactivo na presença de determinados reagentes. Depois da reacção, o grupo protector é facilmente retirado dando origem ao grupo funcional original.

**grupo de saída:** O grupo que é substituído ou retirado do reagente em reacções de substituição, eliminação ou adição-eliminação.

## H

**heteroátomo:** Qualquer átomo sem ser carbono ou hidrogénio.

**heterocíclico:** Composto cíclico no qual, pelo menos um dos átomos do anel é diferente do átomo de carbono.

**heterogéneo:** Refere-se a um sistema no qual, nem todos os reagentes estão dissolvidos na solução.

**híbrido de ressonância:** Uma molécula ou ião para o qual é possível desenhar duas ou mais estruturas de Lewis, diferindo apenas na colocação dos electrões de valência. Estas estruturas de Lewis são designadas por **estruturas de ressonância**. Quando estas estruturas de ressonância são energeticamente diferentes, a que possui menor energia é designada como a de **maior contribuição** para a ressonância e a de maior energia a de **menor contribuição** para a ressonância. Quando a carga pode ser dispersa por um ou mais átomos por ressonância diz-se que está **deslocalizada**, e considera-se que o ião está **estabilizado por ressonância**.

**hidratação:** Processo pelo qual a água é adicionada a um composto orgânico, normalmente por adição a uma ligação dupla ou tripla.

**hidrocarboneto:** Um composto que contém apenas carbono e hidrogénio. O termo é igualmente aplicado para designar a parte ou partes de uma molécula que contenha apenas carbono e hidrogénio.

**hidrofílico:** Literalmente "amante de água". Refere-se a grupos que interactuam com a água, muitas vezes através de ligações por pontes de hidrogénio.



**hidrofóbico:** Literalmente “ medo da água”. Refere-se a grupos que são repelidos pela água, normalmente, fragmentos de hidrocarbonetos.

**hidrogenação:** Processo pelo qual o hidrogénio molecular se adiciona a uma ligação  $\pi$ .

**hidrogenólise:** Processo pelo qual o hidrogénio molecular se adiciona e cliva uma ligação sigma.

**hiperconjugação:** Estabilização de um carbocátion ou de um radical, por sobreposição com uma ligação sigma vizinha.

**HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital):** O orbital molecular de energia mais alta contendo electrões.

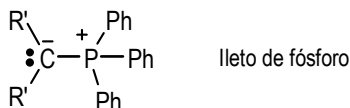
**homogéneo:** Sistema no qual todos os reagentes estão dissolvidos em solução.

**homopolímero:** Um polímero constituído por apenas um monómero.

## I

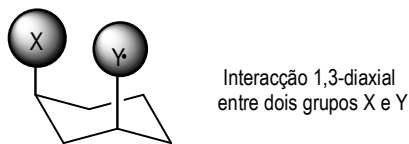
**ileto:** Molécula cuja carga total é nula mas que contém um átomo de carbono com carga negativa ligado a um heteroátomo com carga positiva.

Ilidos de fósforo são utilizados na reacção de Wittig, Ex:

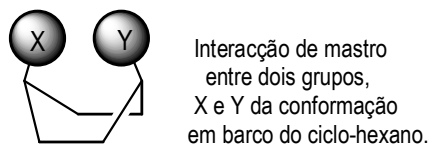


**impressão digital (região):** Porção do espectro de infra-vermelho que permite a identificação inequívoca de um composto por comparação das bandas de absorção específicas de um composto desconhecido com as de uma substância padrão.

**interacção 1,3-diaxial:** Repulsão estereoquímica entre dois grupos ligados a átomos de carbono alternados, num anel de ciclo-hexano, quando estes se encontram em posição axial.



**interacção de mastro:** Interação repulsiva entre os substituintes nas posições 1 e 4 do anel de ciclo-hexano, quando este se encontra numa conformação em barco.



**intermolecular:** Interação entre duas moléculas independentes.

**inversão:** Termo que descreve a alteração da configuração de um átomo estereogénico de (R) a (S) e vice versa.

**inversão piramidal:** Processo que diz respeito à estereoquímica do átomo de azoto quando se encontra ligado a três substituintes diferentes.

**inversão de Walden:** Nome que designa a inversão estereoquímica que acompanha as reacções de substituição  $S_N2$ .

**isomerização:** Processo pelo qual um composto é convertido num dos seus isómeros.

**isómeros:** Compostos que possuem a mesma fórmula molecular mas diferentes estruturas (diferentes conectividades entre os átomos).

**isómeros cis-trans = isómeros geométricos:** Estereoisómeros que diferem no arranjo *cis-trans* num anel ou numa dupla ligação. O isómero *cis* possui os grupos semelhantes do mesmo lado do anel ou da dupla ligação, enquanto o isómero *trans* possui os grupos semelhantes em lados opostos. Esta designação foi modernamente substituída por **estereoisómeros E-Z** no caso dos alcenos e pela designação **R-S** para átomos de carbonos assimétricos.

**isótopos:** Átomos com o mesmo número de prótons mas diferente número de neutrões; átomos do mesmo elemento que apresentam massas atómicas diferentes.

## J

**J (valor):** Ver constante de acoplamento.

## L

**levorotatório:** Propriedade de um composto que faz rodar o plano de luz polarizada no sentido contrário aos ponteiros do relógio. Abreviaturas: / ou (-).

**ligação axial:** É uma ligação a um átomo de carbono do anel de ciclo-hexano, que se orienta perpendicularmente ao plano médio da conformação em cadeira. As ligações axiais orientam-se de uma maneira alternada para cima e para baixo do plano da cadeira. Ex:



Ligações axiais  
no ciclo-hexano

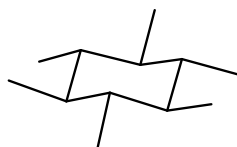
**ligação glicosídica:** Ligação entre o átomo de carbono anomérico de um glúcido e o átomo de oxigénio exocíclico de um glicosídeo.

**ligação covalente:** Ligação que ocorre por partilha de electrões numa região entre dois núcleos.

**ligação simples:** Uma ligação covalente que envolve a partilha de um par de electrões.

**ligação dupla:** Uma ligação covalente que envolve a partilha de dois pares de electrões.

**ligação equatorial:** Ligação, em cada átomo de carbono do anel de ciclo-hexano que se encontra dirigida para o exterior do centro médio do plano do anel.



**ligação de hidrogénio:** Interação fraca que ocorre quando um protão, normalmente ligado a um átomo de O, N, ou S, se aproxima 2,5-3,5 Å de um átomo com um par de electrões desemparelhados.

**ligação iónica:** ligação que ocorre pela atracção entre iões com cargas de sinal oposto. A ligação iónica produz normalmente grandes matrizes cristalinas tridimensionais.

**ligação peptídica:** O grupo funcional amida que é formado por reacção do grupo amino de um  $\alpha$ -aminoácido com o grupo carboxílico de outro  $\alpha$ -aminoácido. A ligação peptídica é responsável pela ligação entre os diferentes  $\alpha$ -aminoácidos numa proteína.

**ligação  $\pi$ :** Ligação formada pela coalescência entre dois orbitais  $p$  adjacentes alinhados no mesmo plano.

**ligação  $\sigma$ :** Ligação formada pela sobreposição de orbitais ao longo dos eixos que ligam os núcleos de dois átomos.

**ligação polar:** Ligação covalente em que os electrões são desigualmente partilhados.

**ligação tripla:** Uma ligação covalente que envolve a partilha de três pares de electrões.

**ligando:** Ião, átomo ou molécula que se liga a um ião de um metal de transição estabilizando-o.

**linha de base:** A quantidade de radiação absorvida, na ausência de amostra, num espectro de IV ou RMN.

**lípidio:** Substâncias hidrocarbonadas que constituem as partes hidrofóbicas das paredes celulares em animais.

**LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital):** O orbital molecular desocupado de menor energia.

## M

**Mecanismo:** É uma racionalização do modo como os electrões se movem durante a conversão dos reagentes em produtos.

**meia cadeira (conformações):** Conformação do ciclo-hexano, numa posição intermédia entre a conformação em cadeira e a conformação em barco.



Conformação em meia cadeira  
para o ciclo-hexano



Conformação em meia cadeira  
para o ciclo-hexano

**mesilato:** Éster metanosulfonato,  $R\text{-OSO}_2\text{CH}_3$ .

**metileno activo:** Composto que possui um grupo metileno (CH<sub>2</sub>) ligado a dois grupos fortemente sacadores de electrões como por exemplo, -COR, -COOR, -CN, -NO<sub>2</sub>. Estes substituintes fazem com que os átomos de H em CH<sub>2</sub> sejam fracamente ácidos ( $pK_a < 14$ ), pelo que são facilmente removidos por uma base.

**metileno:** Grupo -CH<sub>2</sub>-.

**metilo:** Grupo -CH<sub>3</sub>.

**metino:** Grupo C-H.

**momento dipolar ( $\mu$ ):** Uma medida da polaridade de uma ligação (ou de uma molécula), proporcional ao produto das cargas separadas vezes o comprimento da ligação.

**momento dipolar de uma ligação:** É uma medida da polaridade de uma ligação individual numa molécula, definido como sendo  $\mu = (4,8 \times d \times \delta)$ ;  $\mu$  é o momento dipolar em Debye ( $10^{-10}$  esu-Å),  $d$  é o comprimento da ligação em ångstron e  $\delta$  é a quantidade efectiva de cargas separadas em unidades de carga electrónica.

**monossacarídeo:** Um glúcido (carbo-hidrato) que contém apenas um anel quando considerado na forma de hemiacetal.

**mutarrotação:** Processo pelo qual a rotação óptica de um açúcar sofre alteração após equilíbrio dos respectivos anómeros hemiacetálicos.

## N

**N-terminal:** A extremidade de uma proteína que possui o grupo amino.

**nodo:** Num orbital, corresponde a uma região onde a probabilidade de encontrar um electrão é zero.

**nucleófilo:** Uma entidade química capaz de doar um par de electrões (base de Lewis) para ligação a um átomo que não o hidrogénio.

**nucleófilo:** Grupo de saída.

**número de coordenação:** Termo utilizado em complexos para indicar o número de ligandos ligados ao metal de transição.

**número de onda:** Unidade de frequência que é utilizada quando se traça um espectro de infra-vermelho, definido como sendo  $1/\lambda$ .

## O

**olefina:** O mesmo que alceno.

**oligómero:** Um polímero formado apenas por algumas (poucas) unidades de monómero.

**oligopeptídeo:** Um polipeptídeo formado apenas por algumas (poucas) unidades de aminoácidos.

**oligosacarídeo:** Um polissacarídeo formado apenas por algumas (poucas) unidades de açúcares.

**ópticamente activo:** A faculdade de um composto em fazer rodar o plano de luz polarizada.

**orbitais degenerados:** Orbitais com energias idênticas.

**orbital:** Um estado de energia permitido para um electrão ligado a um núcleo; a função probabilidade define a distribuição da densidade do electrão no espaço. O princípio de exclusão de Pauli afirma que não mais de dois electrões podem ocupar cada orbital, sendo para isso necessário que possuam spins anti paralelos.

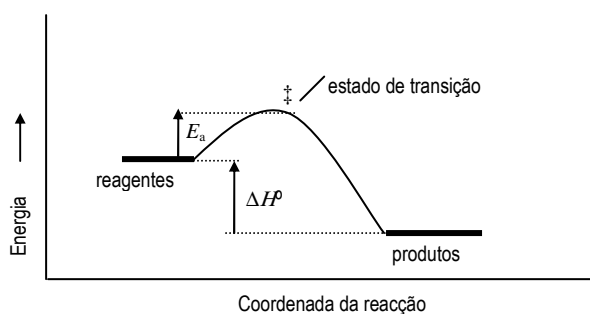
**organometálico (composto):** Composto que contém uma ligação carbono-metal.

## P

**par de electrões solitários (não partilhados):** Par de electrões não ligantes.

**par iónico:** Processo pelo qual dois iões de carga oposta se associam fortemente.

**perfil de energia de uma reacção:** Um diagrama das alterações de energia potencial à medida que os reagentes se vão convertendo nos produtos durante uma reacção química. O eixo vertical representa a energia potencial (normalmente a energia livre, mas ocasionalmente a entalpia). O eixo horizontal representa a coordenada da reacção, uma medida do progresso da reacção (p.ex. o comprimento de uma ligação).



**pico base:** Pico de maior intensidade num espectro de massa.

**piranose:** O anel de seis membros correspondente à forma hemiacetálica de um glúcido.

**plano especular:** Plano imaginário entre duas moléculas, ou entre dois átomos numa molécula, através do qual as duas moléculas ou grupos se podem relacionar como um objecto e respectiva imagem num espelho plano.

**plano nodal:** Uma região superficial do espaço (planar) em que a densidade de electrões é zero.

**plano de luz polarizada:** Luz que passou através de um filtro polarizado e por isso as suas ondas estão alinhadas num único plano.

**polímero:** Molécula grande constituída por unidades repetidas de moléculas pequenas.

**polímero atáctico:** Polímero que possui átomos de carbono assimétricos e em que a configuração estereoquímica de cada centro está orientada aleatoriamente ao longo da cadeia.

**polímero ramificado:** É um polímero em que, à cadeia principal estão ligadas outras cadeias.

**polímero sindiotáctico:** Polímero que possui átomos de carbono assimétricos, apresentando configuração estereoquímica alternada ao longo da cadeia.

**polímero isotáctico:** Polímero que possui átomos de carbono assimétricos em que, a configuração estereoquímica de cada átomo de carbono coloca cada substituinte no mesmo lado da cadeia polimérica.

**polímero vivo:** Polímero que possui uma extremidade activa tal que, quando se adicionam mais monómeros, a polimerização recomeça.

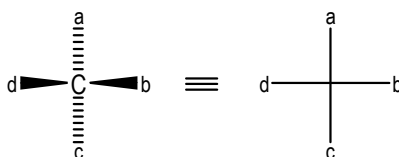
**postulado de Hammond:** A estrutura do estado de transição para uma reacção exergónica assemelha-se à estrutura dos reagentes e para uma reacção endergónica assemelha-se à dos produtos da reacção.

**princípio de exclusão de Pauli:** Uma regra que afirma que dois electrões não podem nunca possuir os mesmos quatro números quânticos. Um orbital não pode possuir mais do que dois electrões.

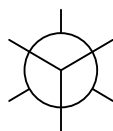
**princípio de Le Chatelier:** Numa situação de equilíbrio, alterações na concentração de um dos reagentes ou dos produtos da reacção pode alterar a direcção do equilíbrio.

**proquiral:** Um grupo que possui apenas dois grupos idênticos ligados a um átomo. A substituição de um destes grupos idênticos cria um novo centro estereogénico nesse átomo.

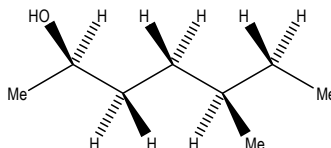
**projecção de Fischer:** É uma fórmula projectada em que se considera que as linhas verticais estão dirigidas para trás do plano do papel e as linhas horizontais estão dirigidas para a frente do plano do papel, Ex:



**projecção de Newman:** Uma maneira de representar a conformação de uma molécula visualizada ao longo do eixo de ligação entre dois átomos, Ex:



**projecção em zig-zag:** Projecção estereoquímica para uma molécula acíclica (ou porção de uma molécula) onde a cadeia principal é representada por uma linha em zig-zag no plano, e os substituintes são desenhados acima e abaixo do plano.



**pureza óptica:** Uma medida que indica o grau de pureza de um composto opticamente activo (relacionar com excesso enantiomérico).

## Q

**química orgânica (nova definição):** Química dos compostos de carbono. (velha definição): estudo dos compostos dos organismos vivos e dos produtos naturais.

**quimiosselectividade:** Selectividade de um reagente para grupos funcionais diferentes. Ex: O boro-hidreto de sódio é um agente redutor quimiosselectivo, porque reduz o grupo funcional aldeído mas não reduz o grupo funcional éster.

**quiral:** É uma propriedade característica de uma substância em que a molécula e a respectiva imagem num espelho plano, não são sobreponíveis. Este termo é igualmente utilizado para referir que uma substância possui actividade óptica.

## R

**racemato:** Mistura 50:50 de enantiómeros; termos equivalentes: mistura racémica, modificação racémica, mistura-*d,l*, mistura-(±), mistura-D,L, ou mistura-(*R,S*). Esta mistura não apresenta actividade óptica, embora contenha substâncias quirais.

**racemização:** Processo em que a configuração de um centro estereogénico é rapidamente interconvertida na configuração correspondente à sua imagem no espelho, encontrando-se ambas em iguais quantidades no equilíbrio.

**radical livre:** Um átomo ou grupo de átomos que possui electrões desemparelhados.

**reação autocatalítica:** Processo no qual, um dos produtos (muitas vezes H-X) cataliza a reacção original. A halogenação na posição  $\alpha$  de uma cetona, é um exemplo de uma reacção autocatalítica.

**reação bimolecular:** É um termo que descreve a cinética de uma reacção em que a velocidade é proporcional à concentração dos dois reagentes.

**reação iónica:** Uma transformação na qual, uma espécie carregada positivamente reage com outra carregada negativamente, ou, na qual, um nucleófilo reage com um electrófilo. Também chamada reacção polar.

**reação polar:** Ver reacção iónica.

**região de impressão digital:** Porção do espectro de infra-vermelho que permite a identificação inequívoca de um composto por sobreposição das absorções específicas de uma substância desconhecida com uma amostra padrão.

**regioquímica:** É um termo que refere a orientação em que um reagente reage com um substrato. Para uma reacção de adição a um alceno, refere a direcção da adição de um reagente assimétrico à ligação  $\pi$ .

**regioisómero:** Qualquer um dos produtos isoméricos produzidos por adição de um composto assimétrico a uma ligação  $\pi$ .

**regiosselectivo:** É um termo que descreve um processo no qual, uma determinada regioquímica é produzida preferencialmente sobre outras possibilidades. Quando uma reacção pode potencialmente dar origem a dois ou mais isómeros de estrutura mas produz apenas um, diz-se que a reacção é **regioespecífica**. Ex: o nucleófilo  $\text{NCO}^-$ , produz normalmente apenas isocianatos,  $\text{RNCO}$ , e não cianatos,  $\text{ROCN}$ .

**regra do octeto:** Os átomos formam geralmente ligações, de modo a obterem o preenchimento das camadas de electrões que lhes dão uma configuração semelhante a um gás raro. Para os elementos da segunda linha da tabela periódica, esta configuração possui oito electrões de valência.

**regra de Hund:** Quando existem dois ou mais orbitais não preenchidos com a mesma energia (orbitais degenerados), a configuração de energia mais baixa, coloca os electrões em orbitais diferentes (com spins paralelos) em vez de os colocar em pares no mesmo orbital.

**resolução cinética:** Processo pelo qual um produto opticamente activo é formado a partir de uma mistura racémica devido a um dos enantiómeros reagir mais rapidamente do que o outro.

**rotação impedida, rotação restrita:** Inibição da rotação de grupos à volta de uma ligação devido à presença de barreiras de rotação suficientemente grandes, de modo que o fenómeno seja observável à escala de tempo experimental.

**rotação livre:** Num contexto estereoquímico, a rotação à volta de uma ligação é designada por “livre” quando a barreira rotacional é de tal modo pequena, que não é possível distinguir os isómeros conformacionais, como espécies químicas distintas, à escala de tempo experimental.

## S

**sacarídeo:** O mesmo que glúcido.

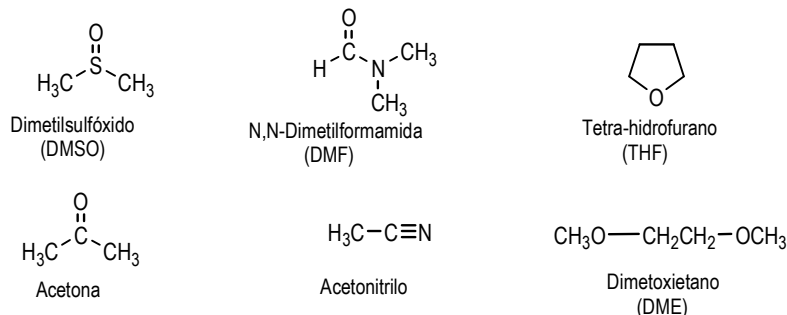
**saponificação:** Processo pelo qual um éster é hidrolisado em condições básicas.

**saturado:** Refere-se a um composto que não possui ligações duplas ou triplas e como tal não pode sofrer reacções de adição.

**secundário:** termo utilizado para especificar que um átomo de carbono está ligado a outros dois átomos de carbono.

**síntese assimétrica:** Procedimento para obter uma molécula quiral, a partir de uma substância aquiral, utilizando um reagente ou um catalizador quiral.

**solvente aprótico:** É um solvente que não possui protões ácidos. Ex:



**solvente prótico:** Um solvente que possui protões relativamente ácidos. A água e os álcoois são exemplos típicos de solventes próticos.

**solvólise:** Processo pelo qual um composto sofre a substituição de um grupo de saída apropriado, por uma molécula de solvente.

## T

**tautomerismo:** Processo pelo qual um enol rearranja a grupo carbonilo.



**tensão de anel de Baeyer:** Energia contida em anéis de três e quatro membros devido à compressão do ângulo de ligação tetraédrico dos átomos de carbono do anel. Também chamada **tensão torsional**.

**tensão torsional:** Ver tensão de anel de Baeyer.

**termodinâmica:** Estudo das alterações de energia que acompanham uma reacção química. Trata sobretudo de sistemas em equilíbrio.

**tosilato:** Um éster, *para*-toluenosulfonato (R-OSO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>).

**transesterificação:** Processo pelo qual um éster reage com um álcool para formar-se um novo éster, libertando o grupo álcool do qual o éster original é derivado.

**treo:** Termo que descreve a relação relativa entre grupos ligados a átomos de carbono adjacentes. Esta designação tem origem nos açúcares; a treose, quando representada segundo uma projecção de Fischer, apresenta os dois grupos OH em lados opostos.

## U

**unidade estereogénica:** É um agrupamento dentro de uma unidade molecular, que pode ser considerado como um foco de estereoisomerismo.

Todos os enantiómeros possuem um destes agrupamentos, no entanto, a presença de unidades estereogénicas nem sempre implica que a

respectiva espécie química seja quiral. Para entidades moleculares envolvendo átomos possuindo não mais de quatro ligações, são reconhecidos três tipos básicos de unidades estereogênicas:

- Um agrupamento de átomos constituído por um átomo central e diferentes substituintes, tais que a alternância de quaisquer dois substituintes produz um estereoisómero. Um exemplo tradicional deste tipo de unidade estereogênica, é: *um átomo assimétrico (centro quiral)*.
- Uma cadeia de quatro átomos não coplanares (ou grupos rígidos) numa conformação estável, tais que, uma rotação (restrita), real ou imaginária (com a mudança do sinal do ângulo de torção) à volta da ligação central, conduza a um estereoisómero.
- Um agrupamento de átomos consistindo numa ligação dupla com substituintes que dêem lugar a isomerismo *cis-trans*.

## V

**Valência:** O número de ligações que um átomo pode formar normalmente.

**Velocidade de uma reacção:** A quantidade de produto formado ou de reagente consumido por unidade de tempo, ou seja, é a derivada da concentração (reagentes ou produtos) em ordem ao tempo.

**velocidade (passo determinante da):** Passo mais lento de uma reacção que se processe através de uma sequência de vários passos.

**velocidade (equação da):** Lei da velocidade; relação entre as concentrações dos reagentes e a velocidade da reacção observada. A lei geral da velocidade para uma reacção:

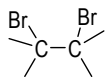


$$\text{velocidade} = K_r [A]^a [B]^b$$

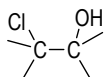
**ordem cinética:** É a potência no termo de concentração na equação da velocidade. A equação da velocidade acima, é de ordem *a* em relação a A e de ordem *b* em relação a B; a ordem total é (*a + b*).

**constante de velocidade:** É a constante  $K_r$ , na equação da velocidade.

**vicinal:** Um termo que indica que dois substituintes estão ligados a átomos de carbono adjacentes.



Dibrometo vicinal



Cloro-hidrina vicinal

## Z

**Z (zusammen):** Termo utilizado para descrever a estereoquímica de uma ligação dupla carbono-carbono, significando que os substituintes de igual prioridade se encontram do mesmo lado da dupla ligação.

**zwitterião:** Molécula neutra que apresenta centros de carga positiva e negativa. São exemplos de compostos zwitteriônicos as moléculas de aminoácidos e as betaínas.