

Estrutura Eletrônica e Ligação

Aula 2

Química Orgânica

- “Orgânica” – até meados de 1800 referia-se a compostos de fontes com vida (fontes minerais eram “inorgânicos”)
- **Wöhler** em 1828 mostrou que a uréia, um composto orgânico, poderia ser produzido partir de minerais
- Hoje, **compostos orgânicos** são aqueles baseados em estruturas com carbono e **química orgânica** estuda suas estruturas e reações
 - Inclui moléculas biológicas, drogas, solventes, corantes
 - Não inclui sais metálicos e materiais (inorgânicos)
 - Não inclui materiais de moléculas de grande repetição sem seqüências (polímeros)

Estrutura Atômica : Orbitais

- **Mecânica Quântica** : descreve as energias de elétrons e suas posições através de uma *equação de onda*
 - A solução da *equação de onda* pela equação de onda
 - Cada *função de onda* é um **orbital**, ψ
- Uma plotagem de ψ^2 descreve onde é maior a possibilidade do elétron se encontrar
- A nuvem eletrônica não tem limites externos definidos de modo que mostramos a área mais provável

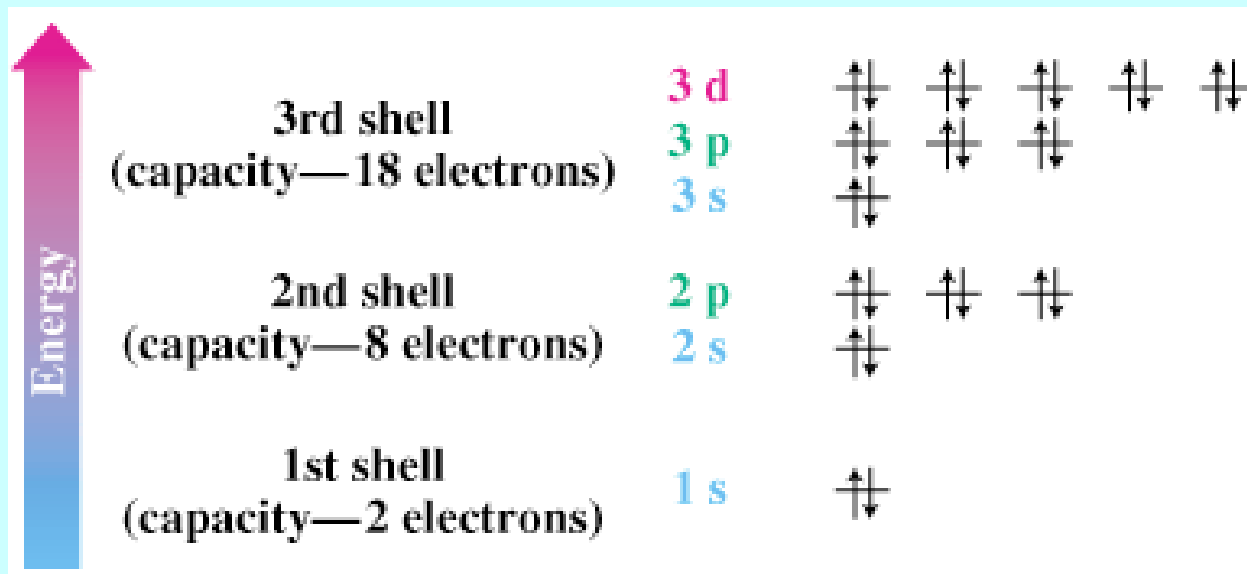
Formato dos Orbitais Atômicos para os Elétrons

- Quatro diferentes tipos de orbitais para elétrons baseados naqueles derivados para um átomo de hidrogênio
- Representados como s , p , d , e f
- orbitais s e p são mais importantes em química orgânica
- orbitais s : esféricos, núcleo no centro
- orbitais p : formato de alteres, núcleo no meio



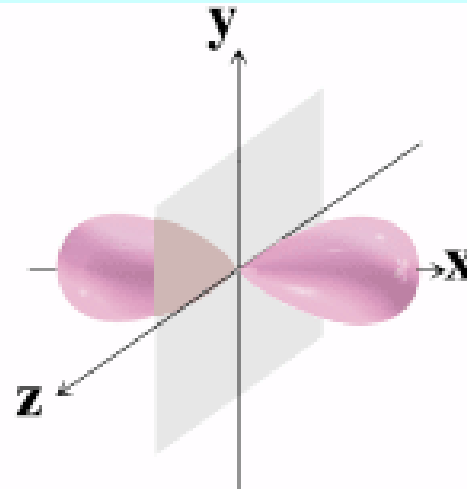
Orbitais e Camadas

- Orbitais são reunidos em camadas de crescente tamanho e energia
- Diferentes camadas contêm diferentes números e tipos de orbitais
- Cada orbital pode ser ocupado por dois elétrons
- Primeira camada contém um orbital s , representado $1s$, segura apenas dois elétrons
- Segunda camada contém um orbital s ($2s$) e três orbitais p ($2p$), oito elétrons
- Terceira camada contém um orbital s ($3s$), três orbitais p ($3p$), e cinco orbitais d ($3d$), 18 elétrons

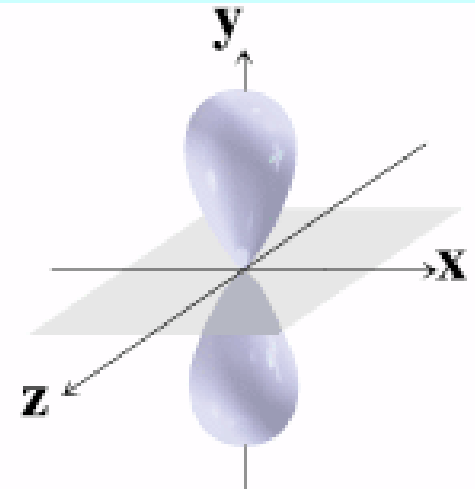


Orbitais-p

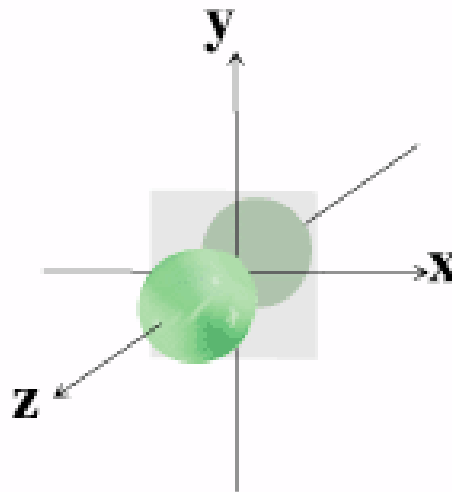
- Em cada nível p existem três orbitais perpendiculares, p_x , p_y , e p_z , de igual energia
- Lobos de um orbital p estão separados por região de densidade eletrônica zero, um **nodo**



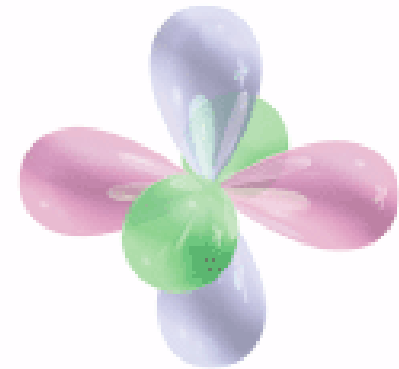
A $2p_x$ orbital



A $2p_y$ orbital



A $2p_z$ orbital



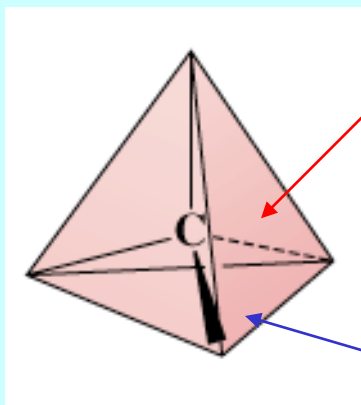
Three $2p$ orbitals

Estrutura Atômica : Configuração dos Elétons

- **Configuração eletrônica do estado fundamental** de um átomo estabelece os orbitais ocupados pelos seus elétrons. Regras:
- 1. Orbitais de energia inferior são preenchidos primeiramente: $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d$ (princípio *Aufbau* (*preenchimento*))
- 2. Spin dos elétrons podem ter apenas duas orientações, para cima \uparrow e baixo \downarrow . Apenas dois elétrons podem ocupar um orbital, e eles devem ser de spin opostos (*princípio de exclusão de Pauli*) para terem únicas equações de onda
- 3. Se dois ou mais orbitais vazios de energia iguais são disponíveis, elétrons ocupam cada um com spins paralelos até que todos os orbitais possuam um elétron (Regra de *Hund*).

Desenvolvimento da Teoria da Ligação Química

- Kekulé e Couper independentemente observaram que o carbono sempre tem quatro ligações
- van't Hoff e Le Bel propuseram que as ligações possuem direções espaciais específicas
 - Átomos envolvem o carbono como vértices de um tetraedro



Observe que uma linha pontilhada indica que uma ligação está para atrás da página

Note que uma cunha indica que uma ligação está para frente

A Natureza da Ligação Química

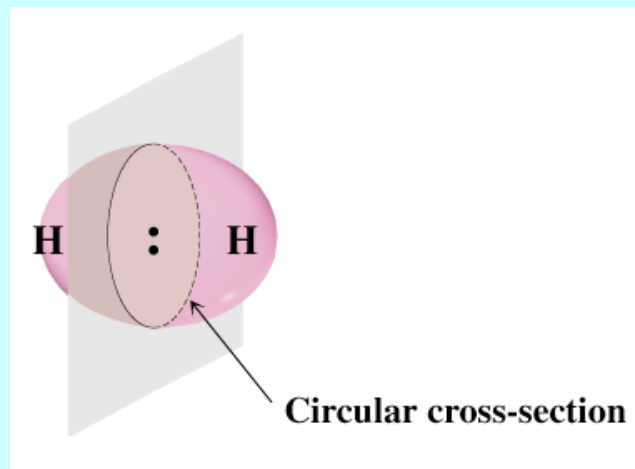
- Átomos formam ligações porque os compostos que resultam são mais estáveis do que os átomos separados
- Ligações iônicas nos sais se formam como resultado da transferência de elétrons
- Compostos orgânicos possuem ligações covalentes formadas por compartilhamento de elétrons (G. N. Lewis, 1916)
- **Estruturas de Lewis** mostram elétrons de valência de um átomo como pontos
 - Hidrogênio possui um ponto, representando seu elétron $1s$
 - Carbono tem quatro pontos ($2s^2 2p^2$)
- Moléculas estáveis resultam camada completa, octeto (oito pontos) para os átomos do grupo principal (dois para hidrogênio)

Numero Ligações Covalentes para um Átomo

- Átomos com um, dois, ou três elétrons de valência formam uma, duas, ou três ligações
- Átomos com quatro ou mais elétrons de valência formam tantas ligações quantos elétrons necessitam para preencher os níveis *s* e *p* de suas camadas de valência para atingir um octeto estável

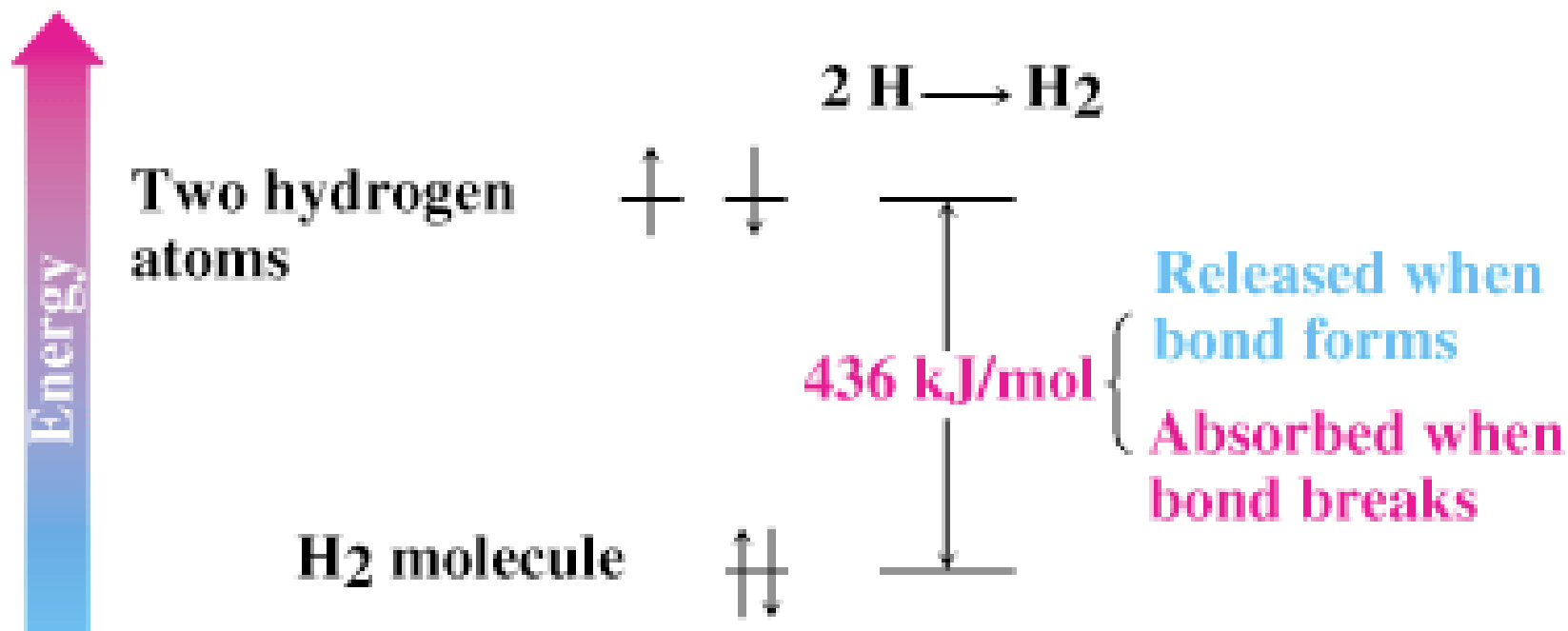
Teoria da Ligação de Valência

- Ligação covalente forma-se quando dois átomos se aproximam muito perto entre si de modo que um único orbital de um átomo se sobrepõe (*overlaps*) com um único orbital ocupado do outro átomo
- Elétrons estão em pares nos orbitais e são atraídos para o núcleo de ambos os átomos
 - ligações H–H resultam do entrosamento (*overlap*) de dois separados orbitais 1s de hidrogênio
 - Ligação H-H é *cilindricamente simétrica*, **ligação sigma (σ)**



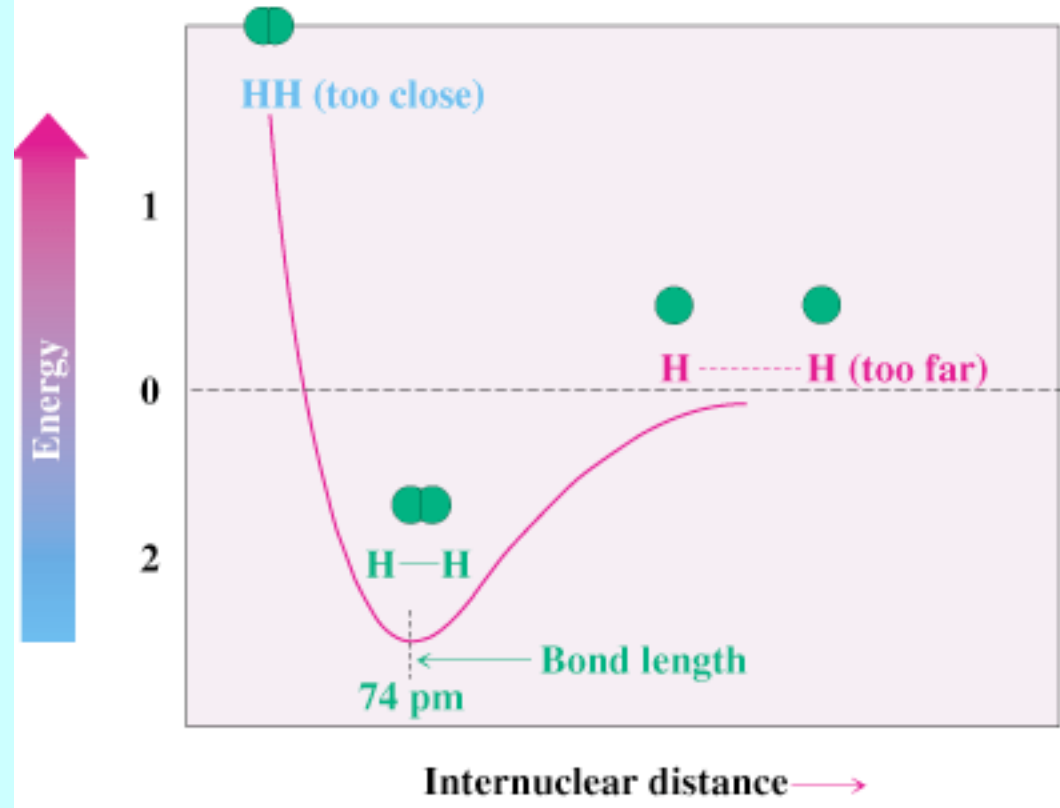
Energia de Ligação

- Reação $2 \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$ libera 436 kJ/mol
- O produto possui 436 kJ/mol menos energia do que dois isolados átomos: H–H em **energia de ligação** de 436 kJ/mol. (1 kJ = 0,2390 kcal; 1 kcal = 4,184 kJ)



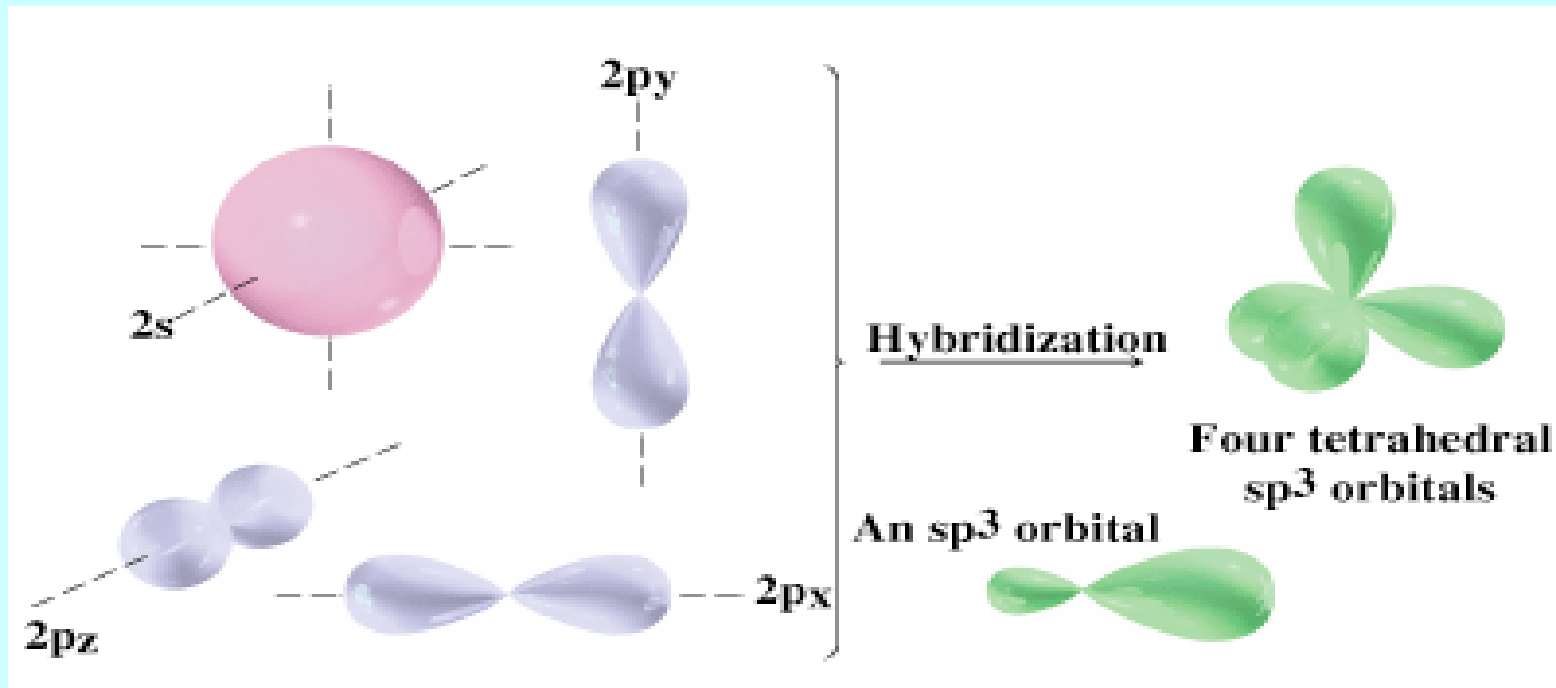
Comprimento de ligação

- Distância entre núcleos que conduzem à máxima estabilidade
- Quando muito perto, eles se repelem porque ambos estão positivamente carregados
- Se muito distantes, a ligação é fraca



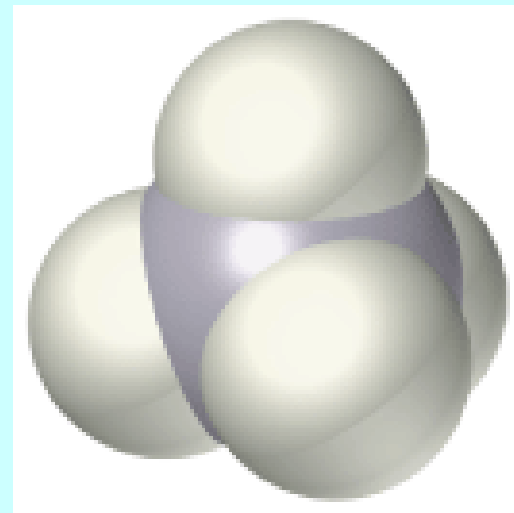
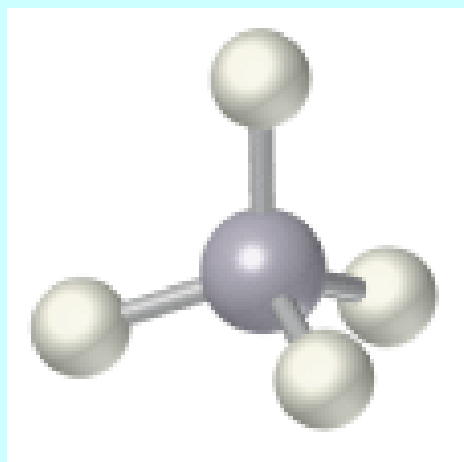
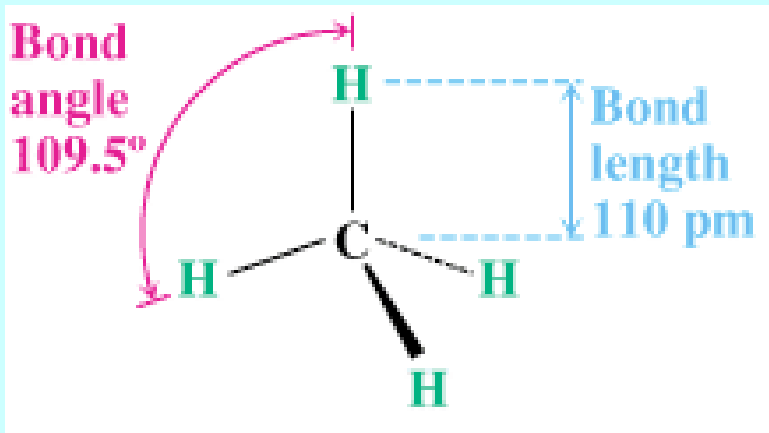
Hibridização: Orbitais sp^3 e a Estrutura do Metano

- Carbono tem 4 elétrons de valência ($2s^2 2p^2$)
- No CH_4 , todas as ligações C–H são idênticas (tetraédricas)
- **Orbitais híbridos sp^3** : orbital s e três orbitais p se combinam para formar quatro orbitais equivalentes, não simétricos, orbitais tetraédricos ($sppp = sp^3$), Pauling (1931)



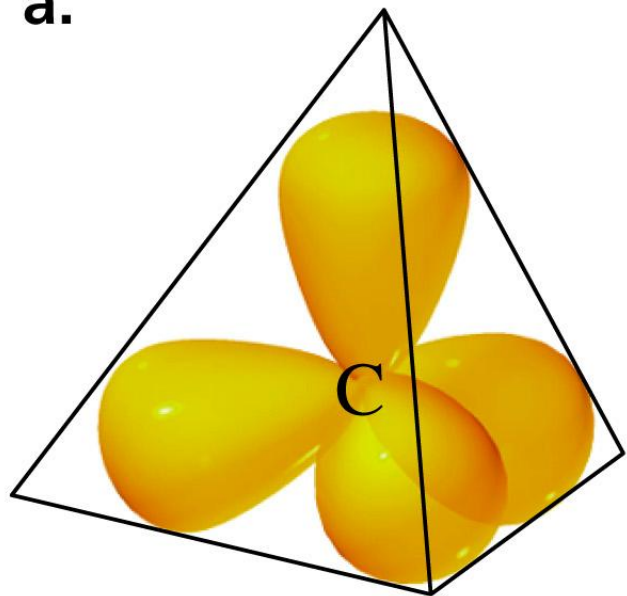
Estrutura Tetraédrica do Metano

- Orbitais sp^3 no C se entrelaçam com orbitais $1s$ nos 4 H átomos para formar quatro ligações C-H idênticas
- Cada ligação C-H tem uma energia de 438 kJ/mol e comprimento de 110 pm
- **Angulo de ligação:** cada H-C-H possui $109,5^\circ$, o *angulo tetraédrico*.

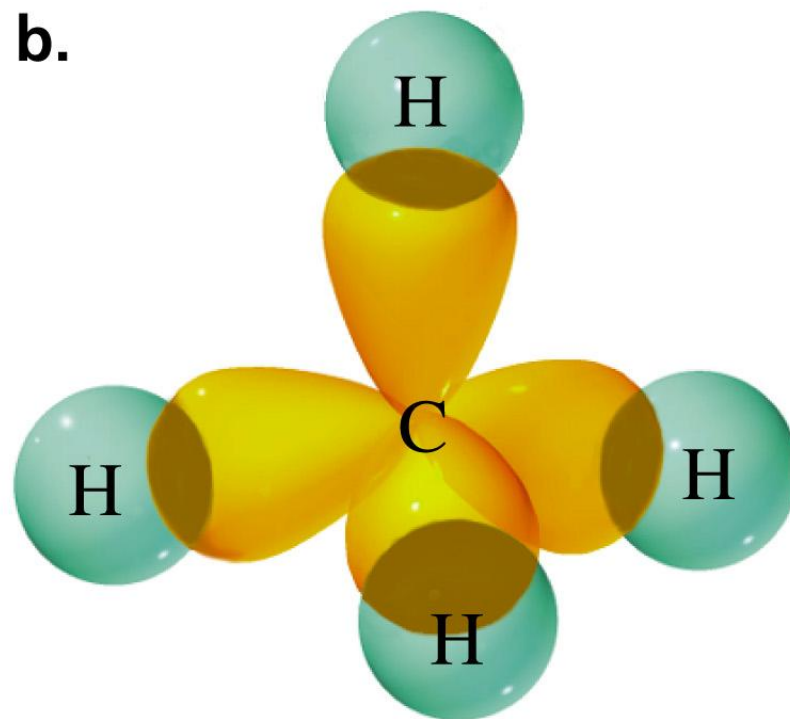


Os orbitais usados na formação de ligação determina os ângulos de ligação

a.



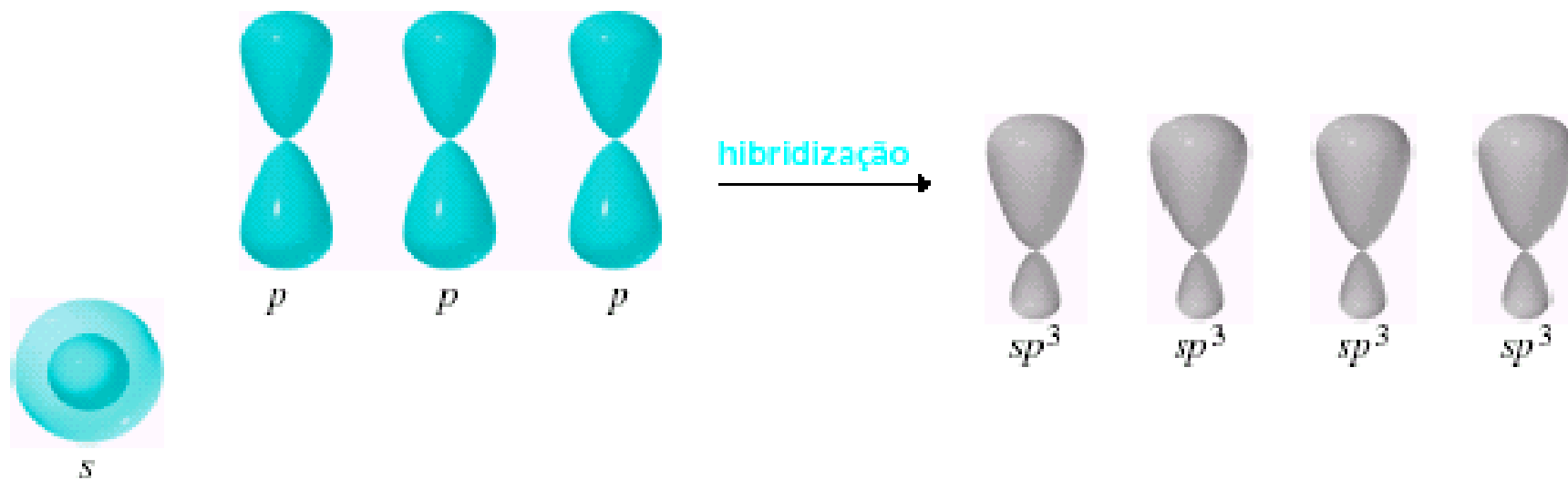
b.



- Ângulos de ligação tetraédrico: $109,5^\circ$
- Os pares de elétrons se distribuem no espaço o mais distante possível um do outro

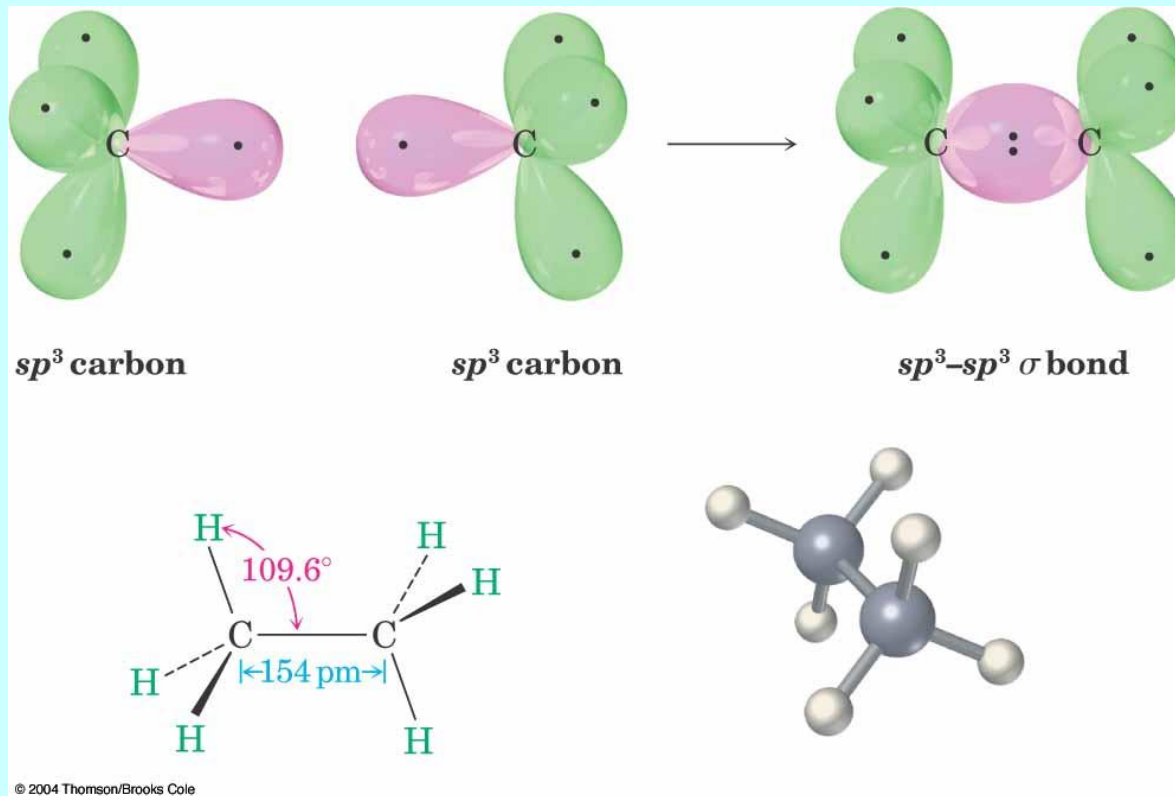
Ligação em Metano e Etano: Ligações Simples

Hibridização de orbitais:



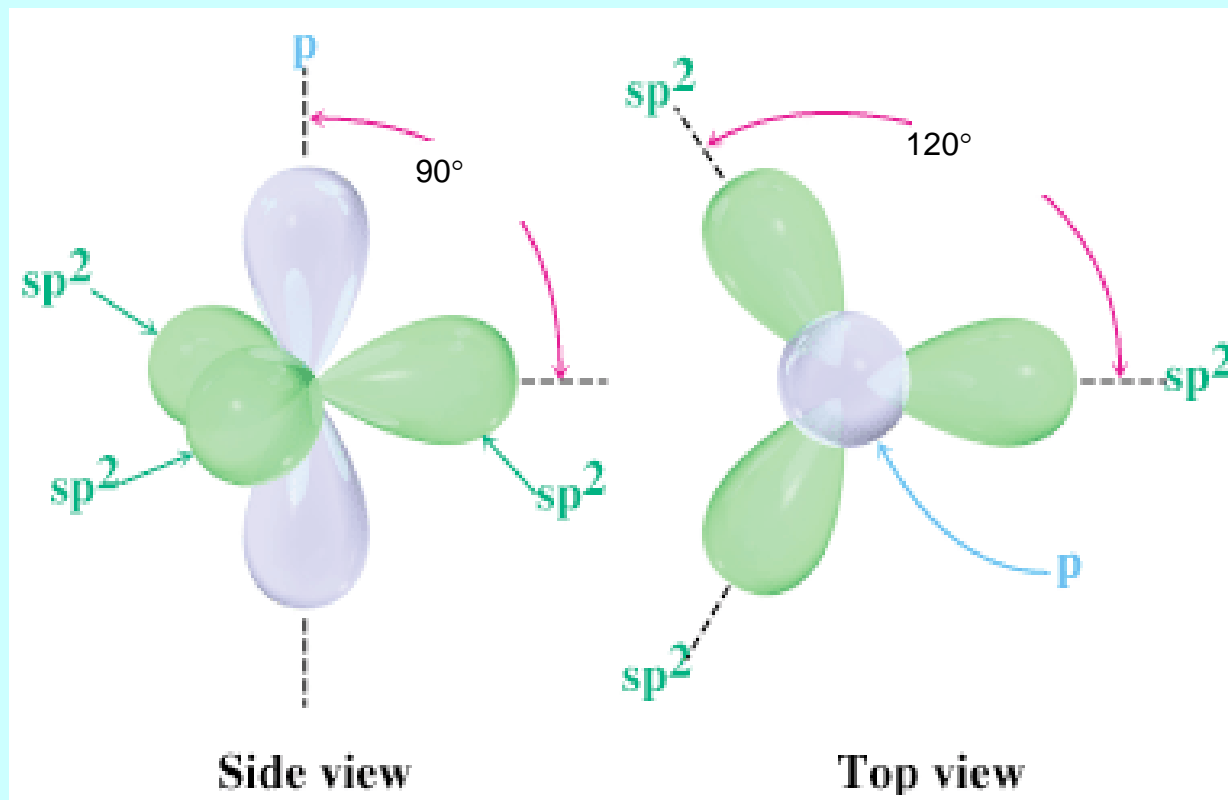
Hibridização: Orbitais sp^3 e a Estrutura do Etano

- Dois C's se ligam entre si por *overlap* σ de um orbital sp^3 de cada C
- Três orbitais sp^3 em cada C se entrelaçam com orbitais 1s de H para formar seis ligações C–H
- C–H energia de ligação no etano 420 kJ/mol
- C–C ligação é 154 pm longa e sua energia é 376 kJ/mol
- Todos os ângulos de ligação do etano são tetraédricos



Hibridização: Orbitais sp^2 e a Estrutura do Etileno

- **Orbitais híbridos sp^2 :** orbital $2s$ combina com *dois* orbitais $2p$, dando 3 orbitais ($spp = sp^2$)
- Orbitais sp^2 estão num plano com ângulos 120°
- Orbital p remanescente fica perpendicular ao plano

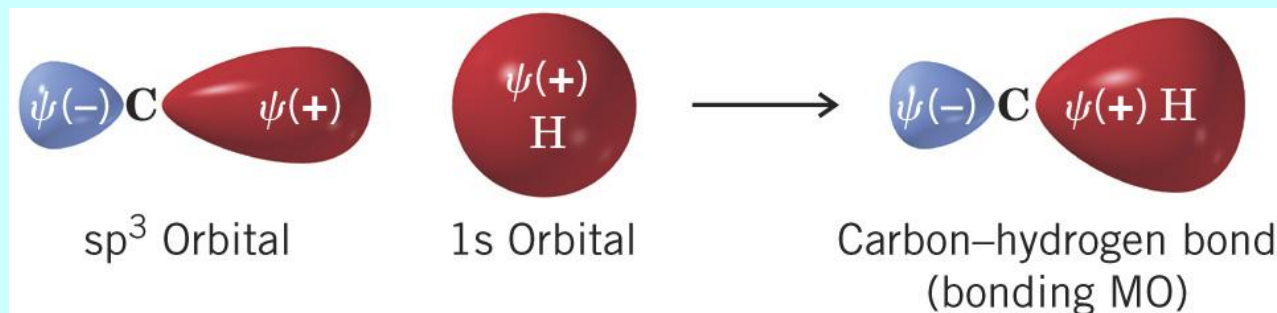


Um orbital sp^3 se parece com um orbital p tendo um lóbulo muito esticado

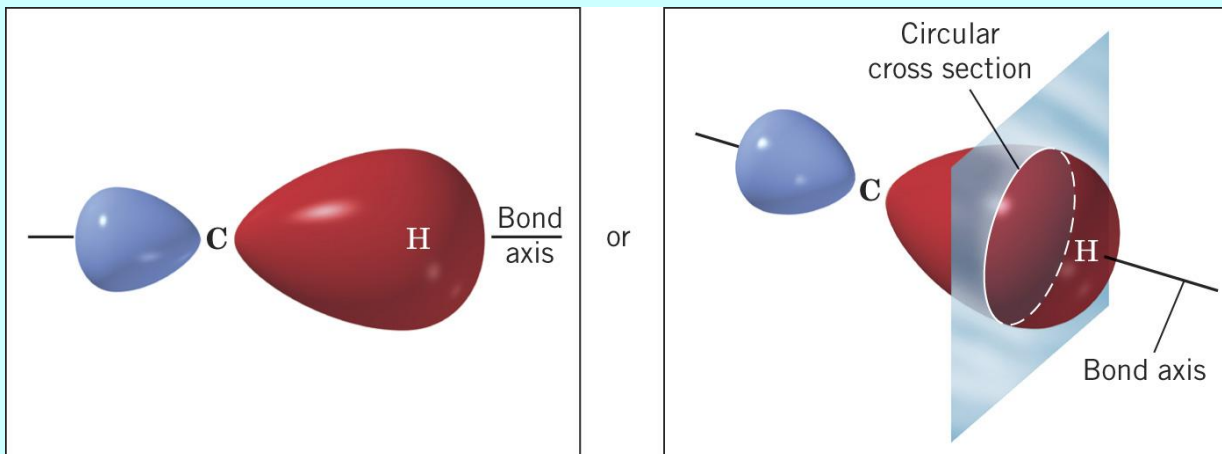
- Muitas vezes o lóbulo menor não é representado



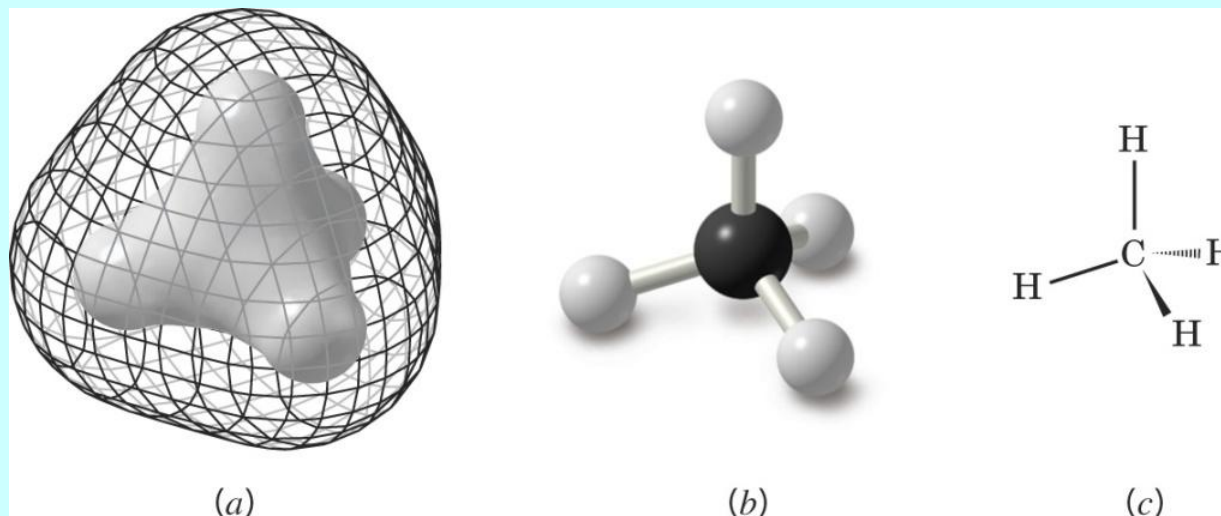
- O lóbulo sp^3 esticado pode interagir bem com o hidrogênio $1s$ para formar um ligação forte



- A ligação formada é chamada de ligação sigma (σ) por que é circulamente simétrica ao longo do eixo da ligação

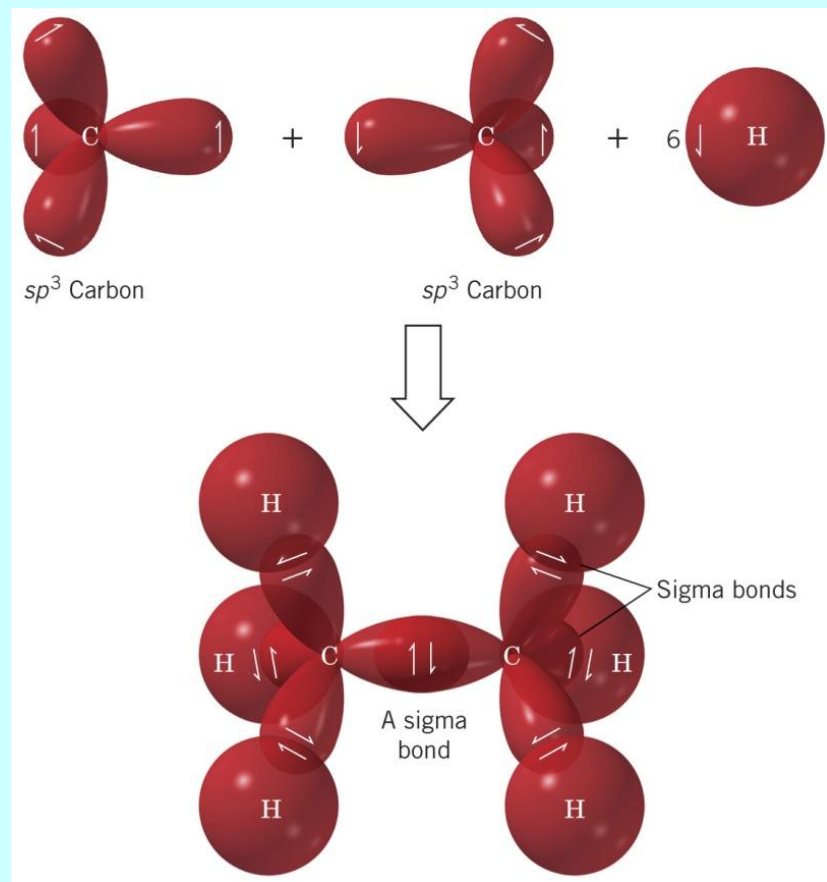


- As representações do metano mostram sua natureza tetraédrica e sua distribuição eletrônica
 - a. superfície de densidade eletrônica calculada b. modelo e bola e palito c. uma representação 3-dimensional

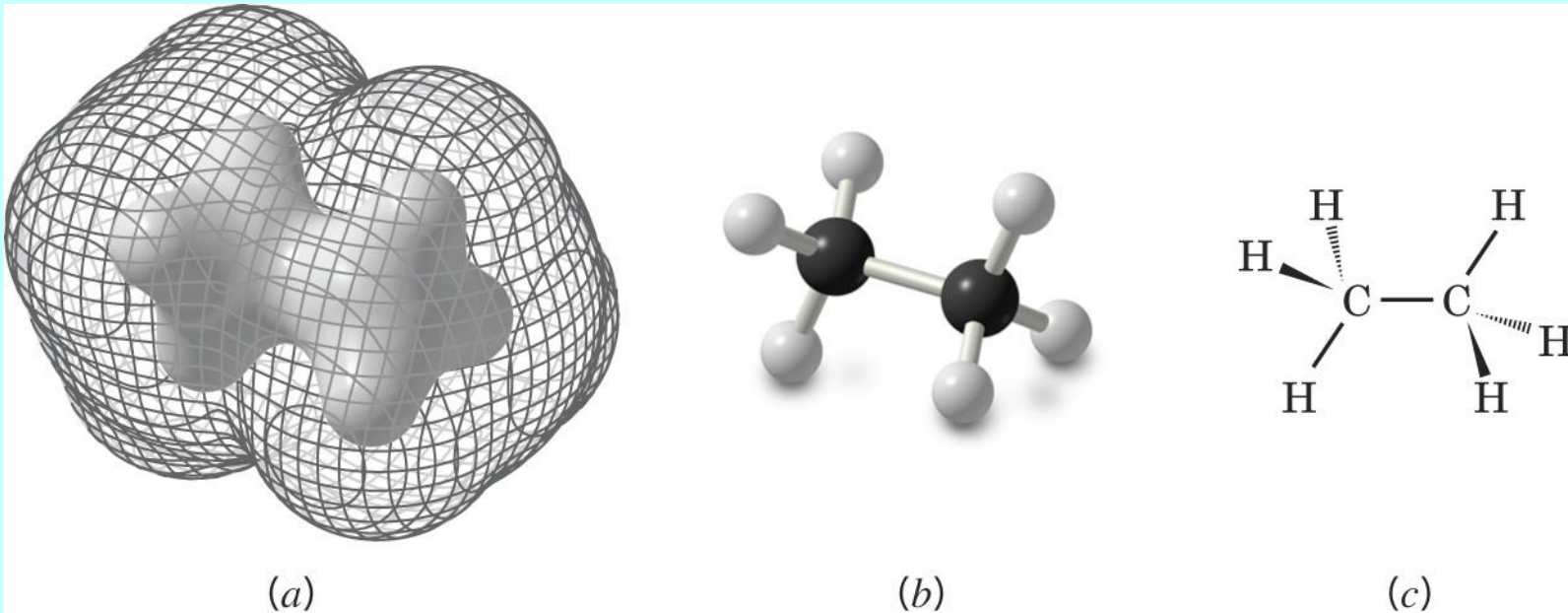


– Etano (C_2H_6)

- A ligação carbono-carbono é feita pelo entrelaçamento (overlap) de dois orbitais sp^3 para formar uma ligação σ
- A molécula é aproximadamente tetraédrica em torno de cada carbono



- As representações do etano mostram o arranjo tetraédrico em torno de cada carbono
 - a. superfície de densidade eletrônica b. modelo bola e palito c. representação típica 3-dimensional

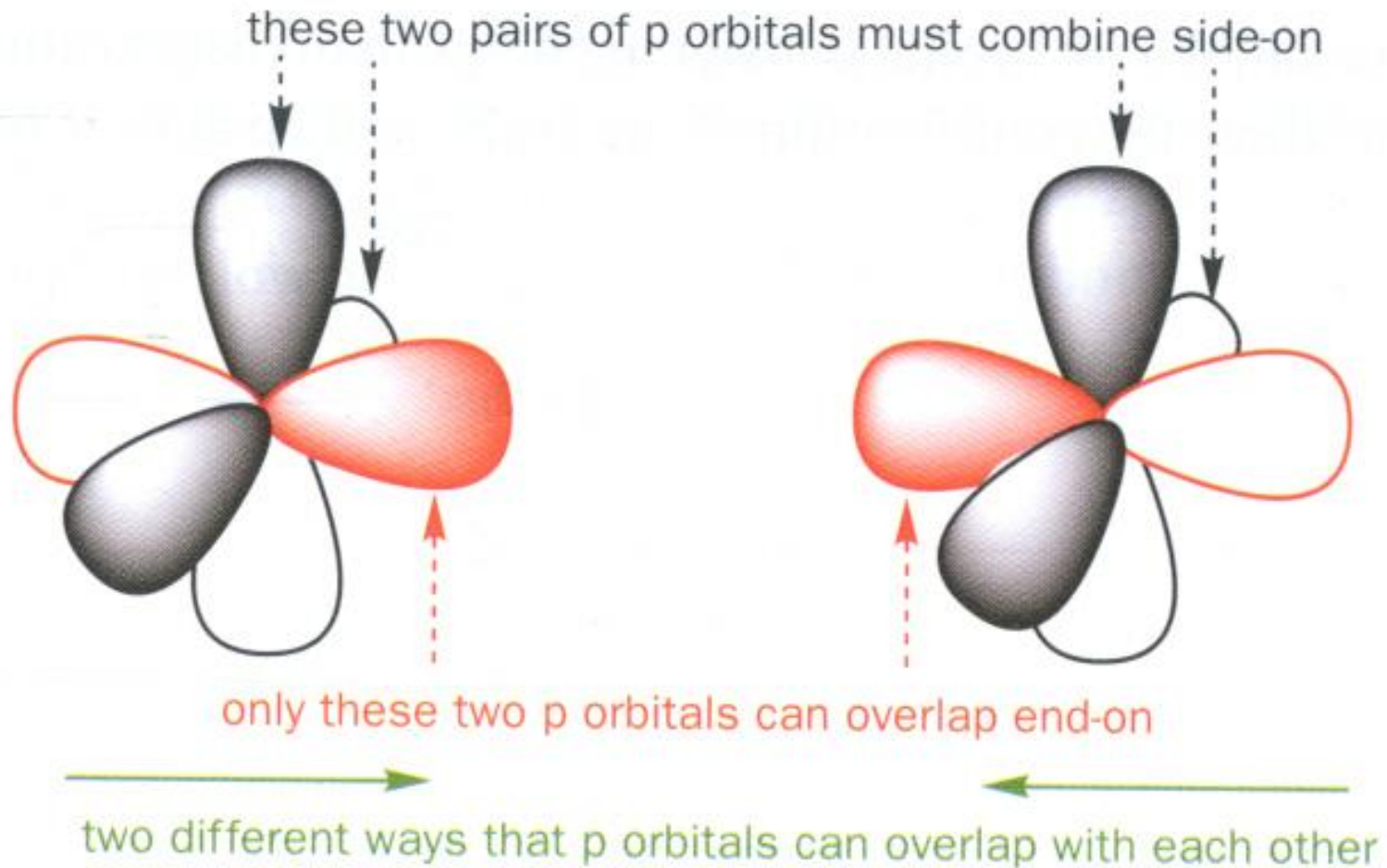


- Geralmente existe livre rotação em torno de ligações σ
- Muito pouca energia (13-26 kcal/mol) é requerida para girar a ligação carbono-carbono do etano

Ligações de Orbitais Híbridos sp^2

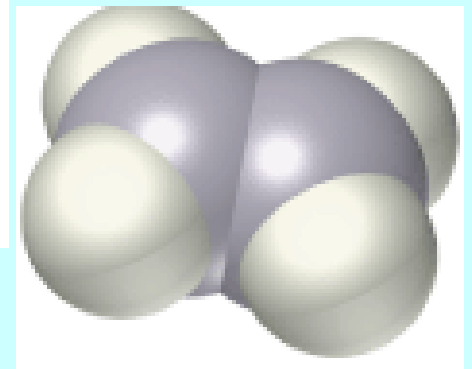
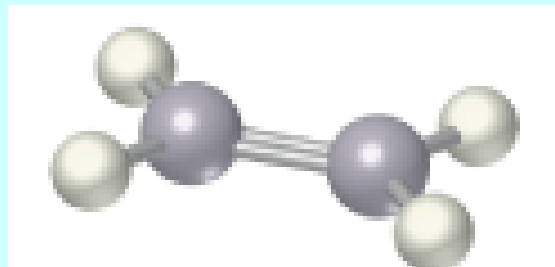
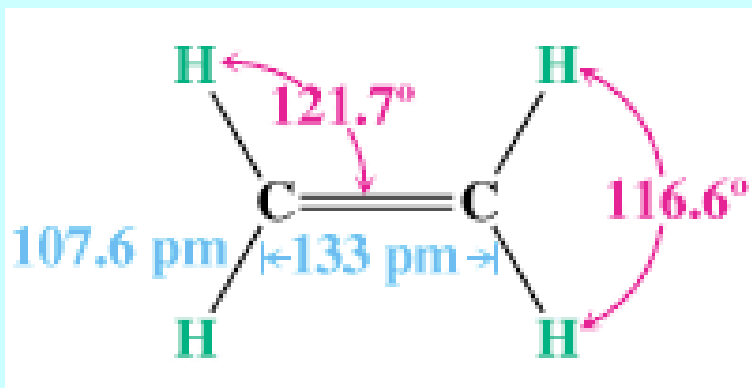
- Dois orbitais sp^2 -hibridizados se entrelaçam para formar uma ligação σ
- Orbitais p se entrelaçam *lado a lado* para formar uma ligação **π (π)**
- *Ligação σ , sp^2-sp^2 e ligação π , $2p-2p$ resulta no compartilhando quatro elétrons e formação de ligação dupla C-C*
- Elétrons na ligação σ estão centrados entre os núcleos
- Elétrons na ligação π ocupam regiões em ambos os lados de uma linha entre os núcleos

Formação da ligação σ e de ligações π .

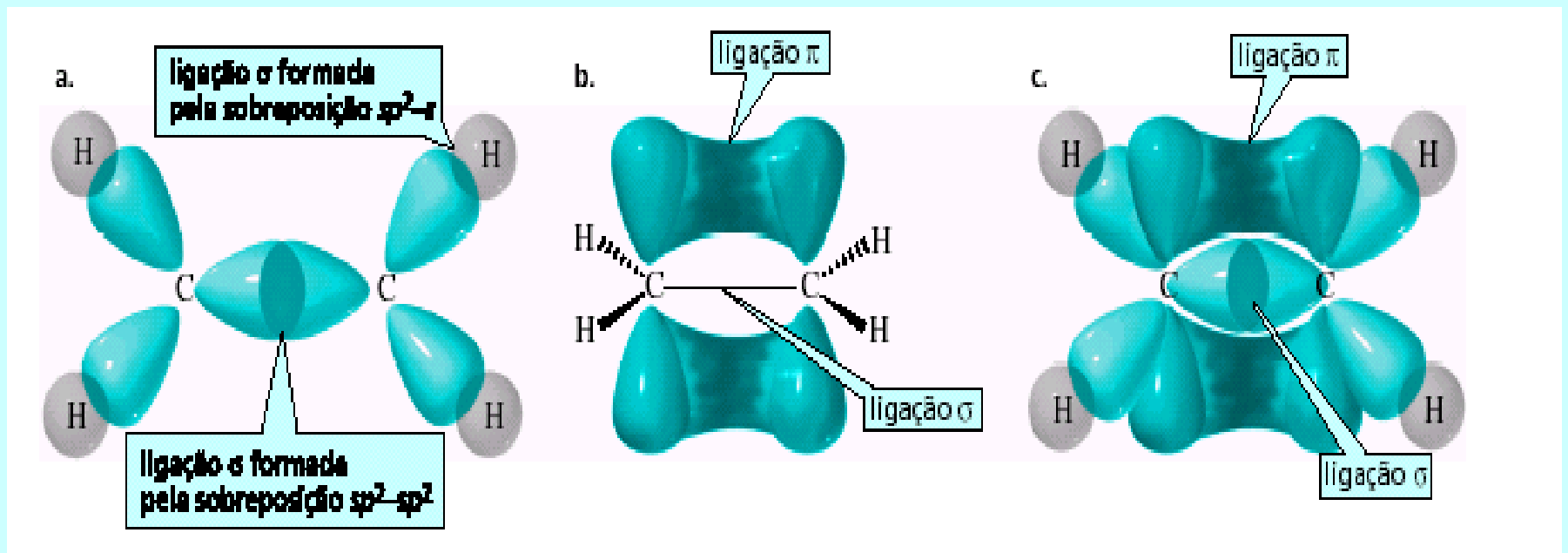


Estrutura do Etileno

- Átomos de H formam ligações σ com quatro orbitais sp^2
- H–C–H e H–C–C formam ângulos de cerca de 120°
- Ligação dupla C–C no etileno são menores e mais fortes do que as ligações simples no etano
- Ligação etileno C=C tem comprimento de 133 pm (C–C 154 pm)

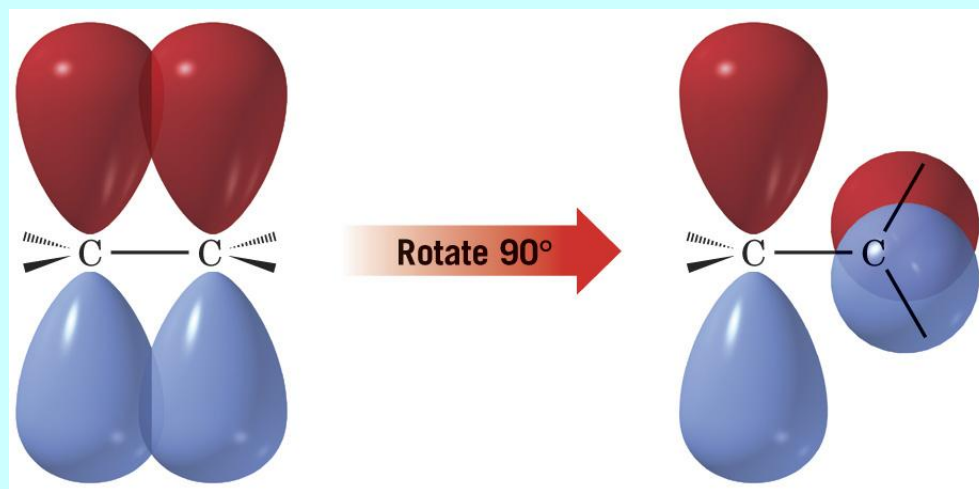


Ligação no Eteno: Uma Ligação Dupla



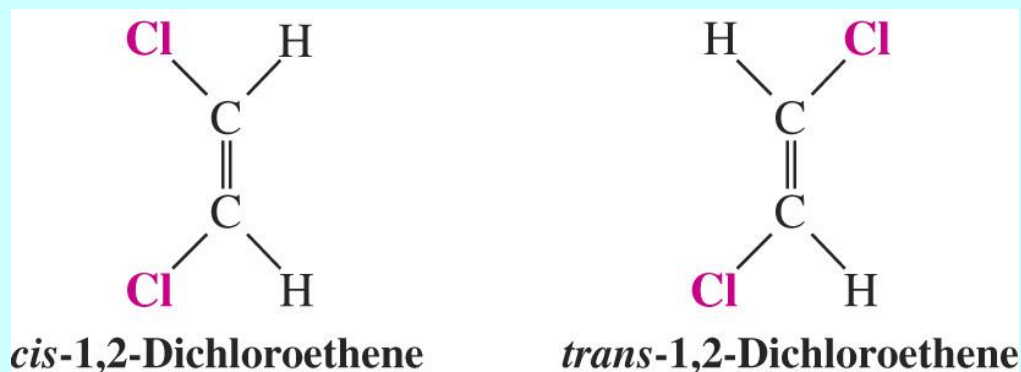
• Rotação Restrita e Ligação Dupla

- Existe uma grande barreira de energia para girar (cerca de 264 kJ/mol) em torno da ligação dupla
 - Isto corresponde à força de uma ligação π
 - A barreira rotacional de uma ligação simples é 13-26 kJ/mol
- Esta barreira rotacional resulta devido aos orbitais p deverem estar bem alinhados para ocorrer o máximo entrosamento e formar a ligação π
- Rotação de 90° dos orbitais p quebra totalmente a ligação π



Isômeros *cis-trans*

Isômeros *cis-trans* resultam da rotação restrita em torno de ligações duplas. Estes isômeros possuem a mesma conectividade de átomos e diferem apenas no arranjo dos átomos no espaço. Isto os coloca na ampla classe dos estereoisômeros. As moléculas abaixo não se sobrepõem uma sobre a outra. Uma molécula designada *cis* (grupos do mesmo lado) e a outra é *trans* (grupos em lados opostos)

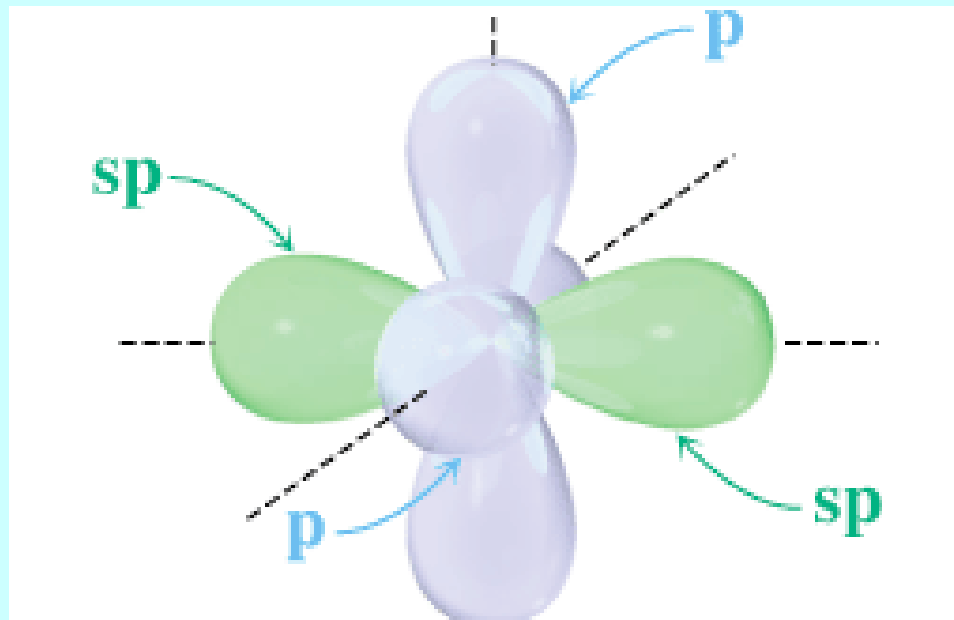


Isomerismo *cis-trans* não é possível se um carbono da dupla tiver dois grupos idênticos.



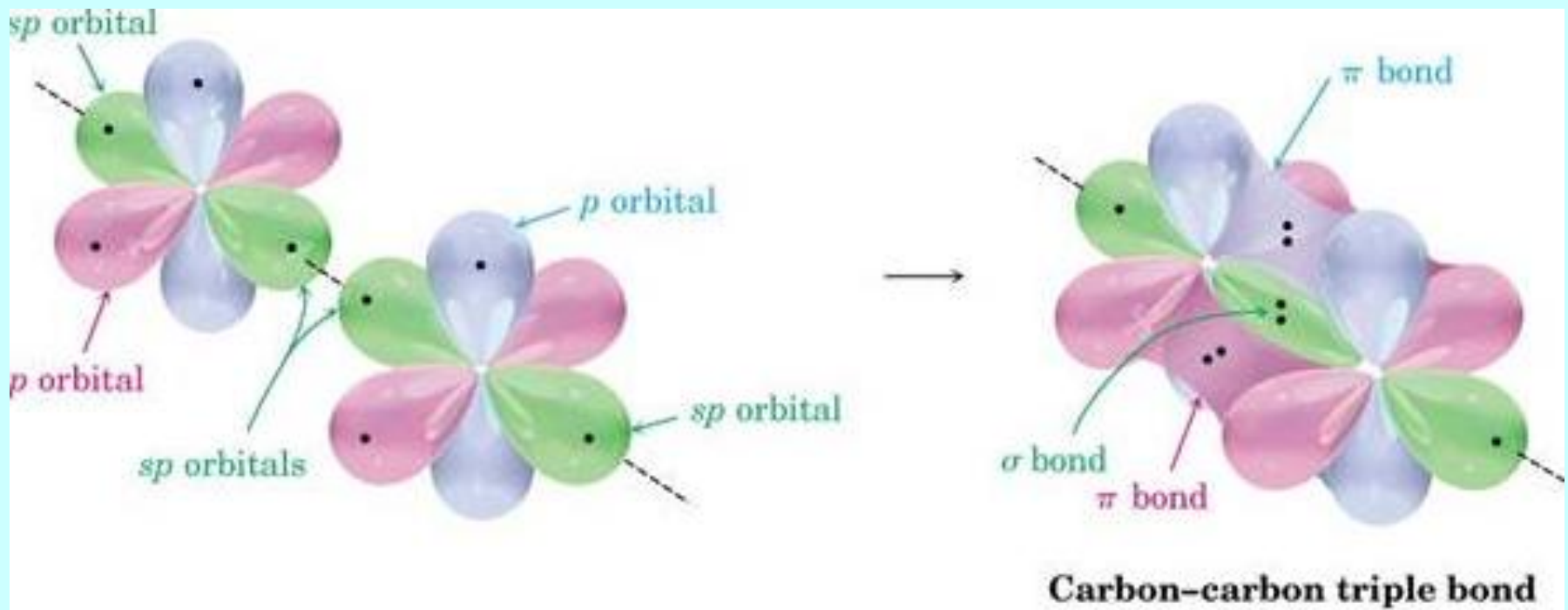
Hibridização: Orbitais sp e a Estrutura do Acetileno

- Uma *tripla* ligação C-C compartilha seis elétrons
- Orbital $2s$ do carbono hibridiza com um único orbital p dando dois orbitais híbridos sp
 - dois orbitais p remanescentes não se alteram
- Orbitais sp são lineares, 180° separados pelo eixo-x
- Dois orbitais p são perpendiculares ao eixo-y e ao eixo-z

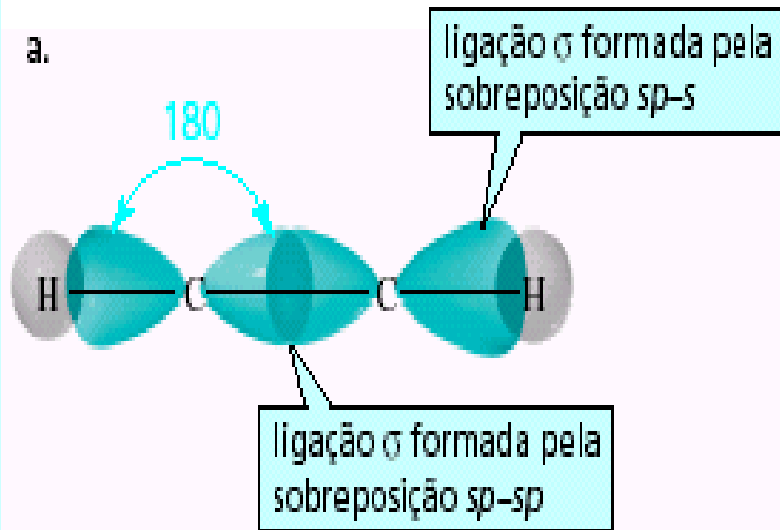


Orbitais do Acetileno

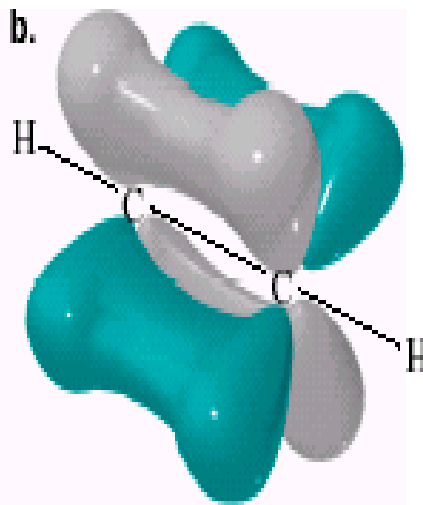
- Dois orbitais híbridos sp de cada C formam ligação σ $sp-sp$
- Orbitais p_z de cada C formam uma ligação π p_z-p_z por *overlap* lateral e um *overlap* de orbitais p_y



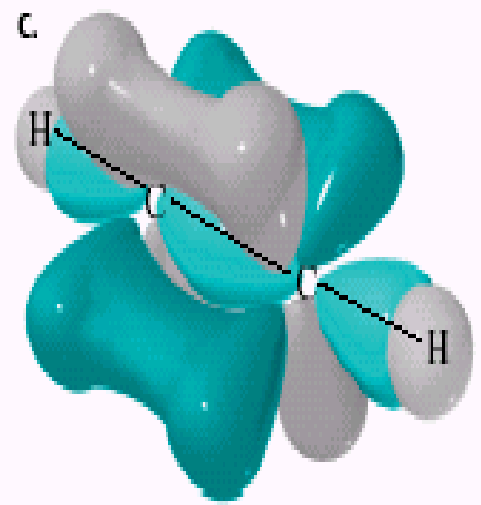
a.



b.

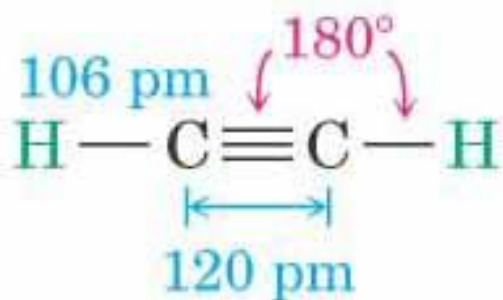


c.

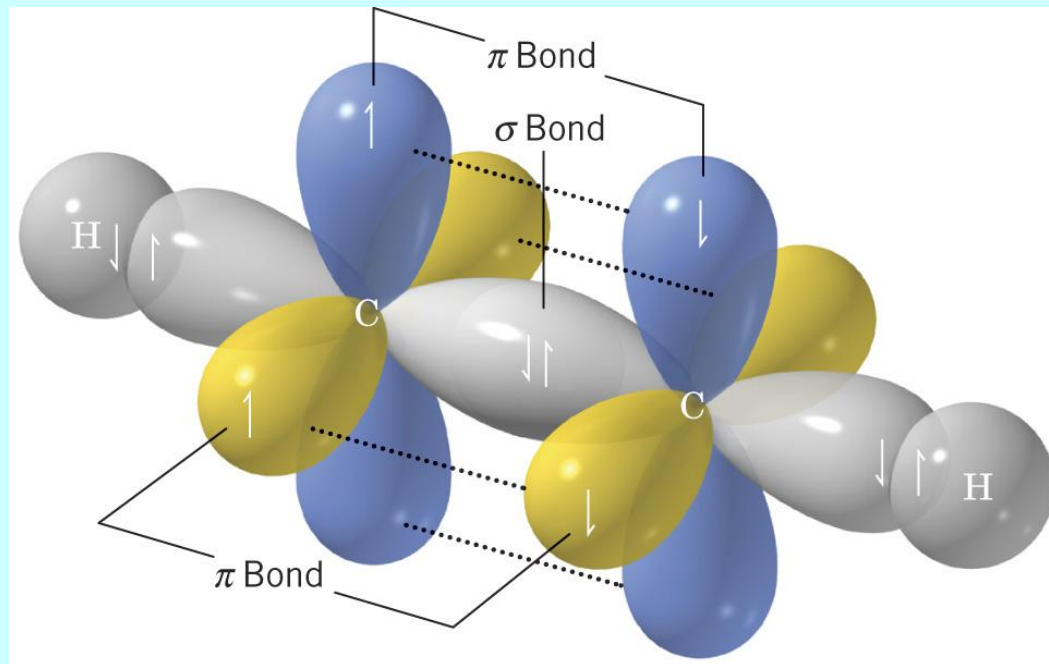


Ligação no Acetileno

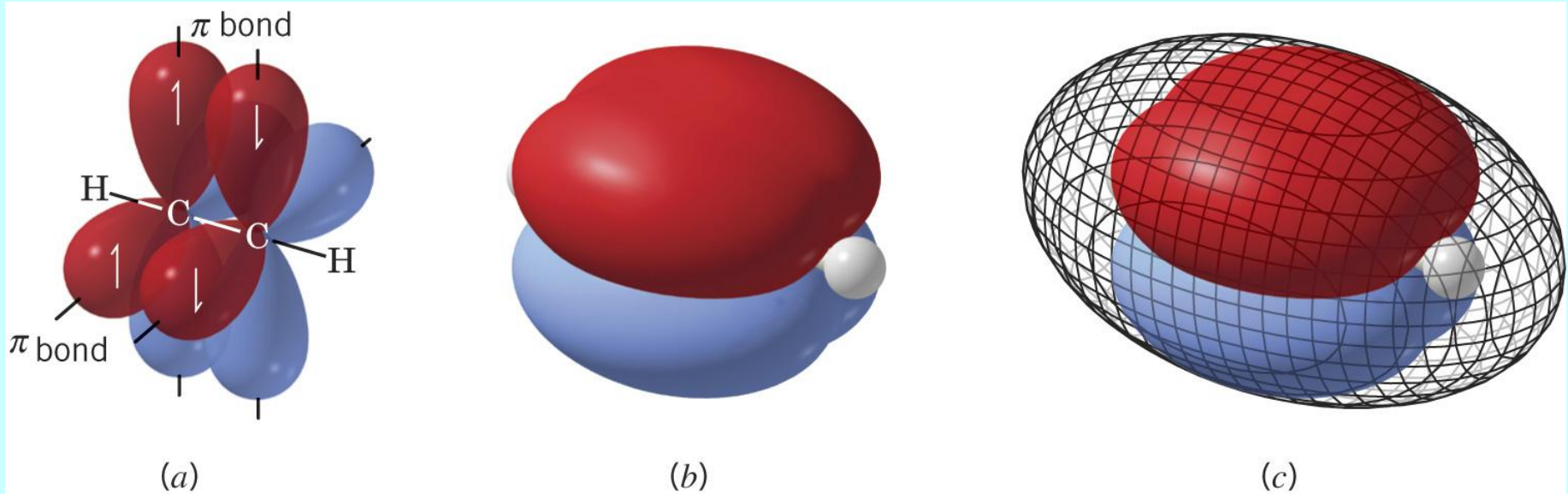
- Compartilhamento de seis elétrons formam $C \equiv C$
- Dois orbitais sp formam ligações σ entre hidrogênios



- No etino os orbitais sp sobre os dois carbonos se entrelaçam para formar uma ligação σ
 - Os orbitais sp remanescentes se entrelaçam com orbitais $1s$ do hidrogênio
- Os orbitais p sobre cada carbono se entrelaçam para formar duas ligações π
- A ligação tripla consiste de uma ligação σ e duas π



- Representações do etino mostram que a densidade eletrônica em torno da ligação carbono-carbono tem simetria circular
 - Mesmo que ocorra a rotação em torno da ligação carbono-carbono, não resultaria um composto diferente



Ligações do Etano, Eteno e Etino

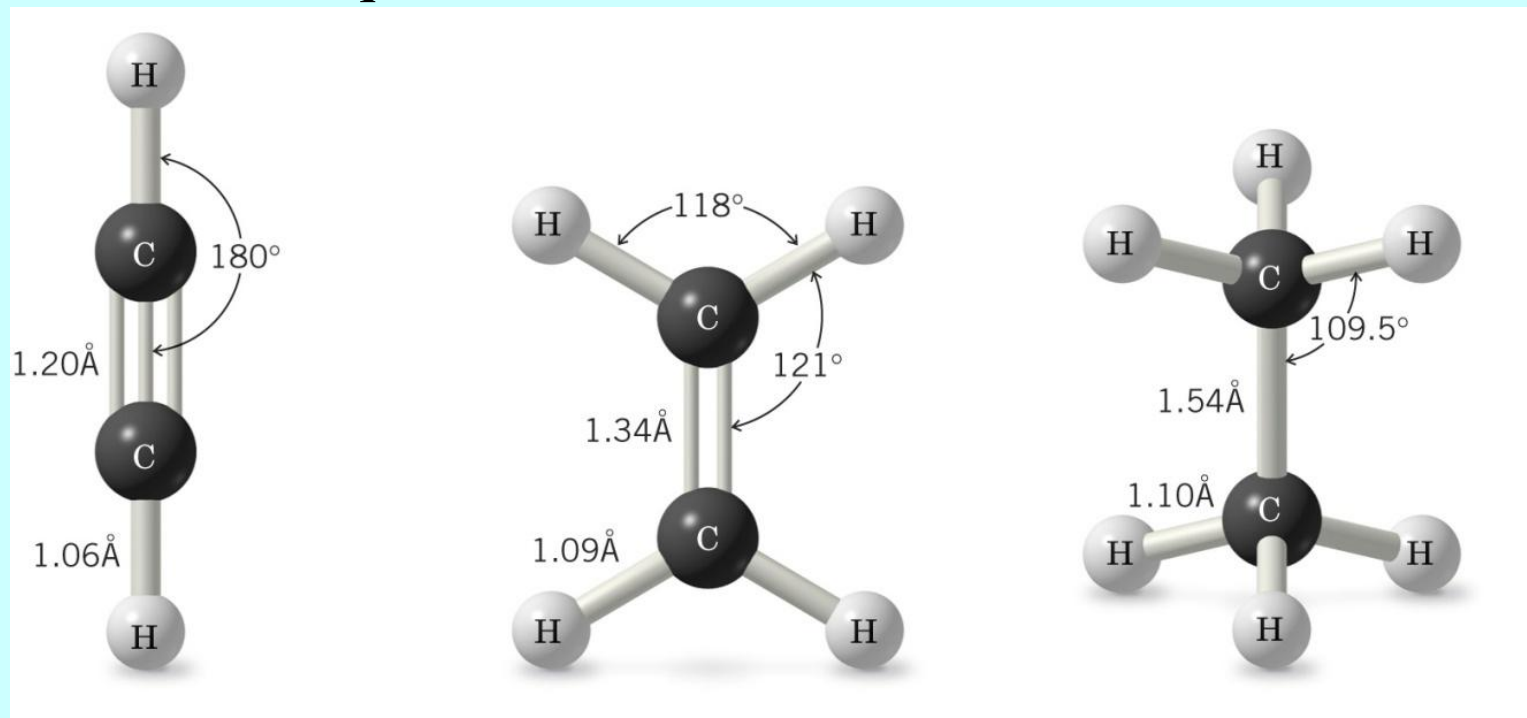
Com o aumento do caráter s a ligação C-H torna-se menor.

Os orbitais $2s$ ficam mais perto do núcleo do que os orbitais $2p$.

Um orbital hidridizado com maior percentagem de caráter s fica mais perto do núcleo do que um orbital com menor caráter s .

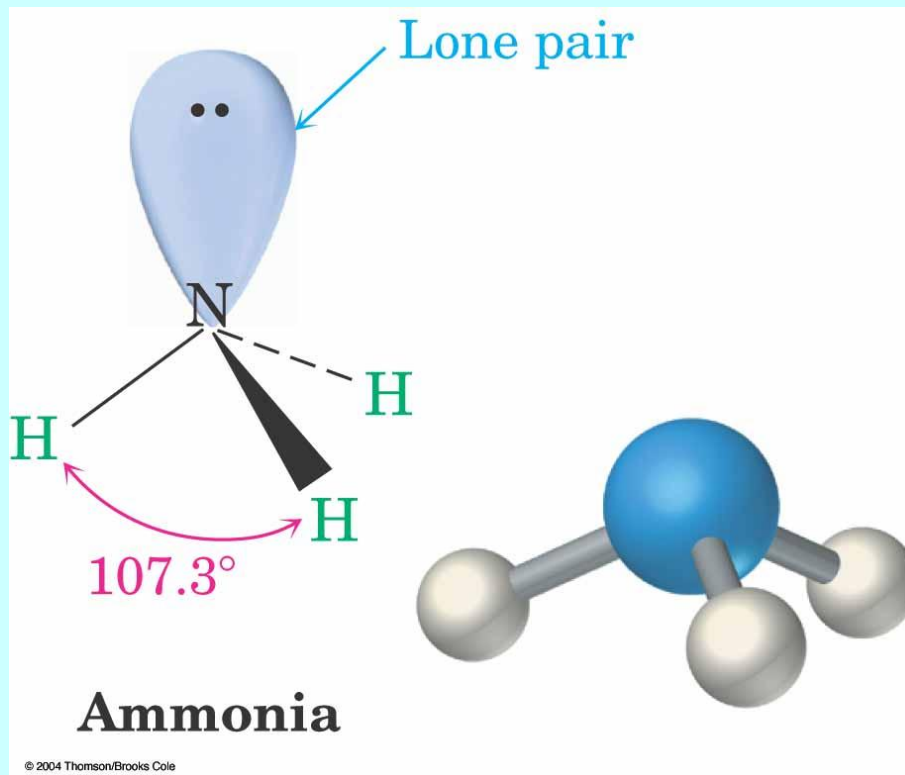
O orbital sp do etino tem 50% de caráter s e sua ligação C-H é mais curta.

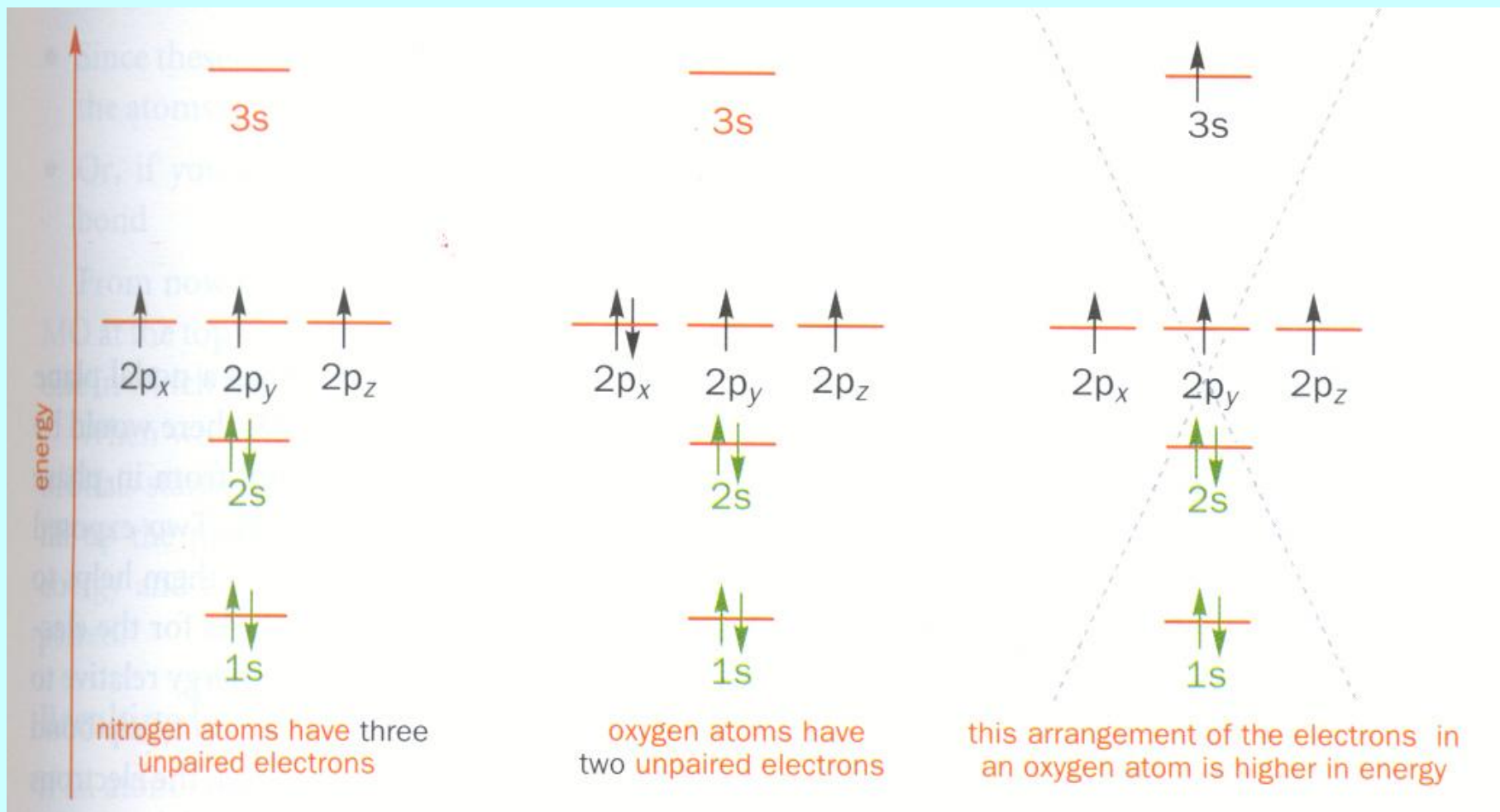
O orbital sp^3 do etano tem apenas 25% de caráter s e sua ligação C-H é maior do que a do eteno e do etino.



Hibridização do Nitrogênio e Oxigênio

- Outros elementos além do C podem ter orbitais hibridizados
- Angulo de ligação H–N–H na amônia (NH₃) 107.3°
- Orbitais de N's (sppp) hibridizam para formar quatro orbitais sp^3
- Um orbital sp^3 está ocupado por dois elétrons não-ligantes, e três orbitais sp^3 possuem um elétron cada, formando ligações com H

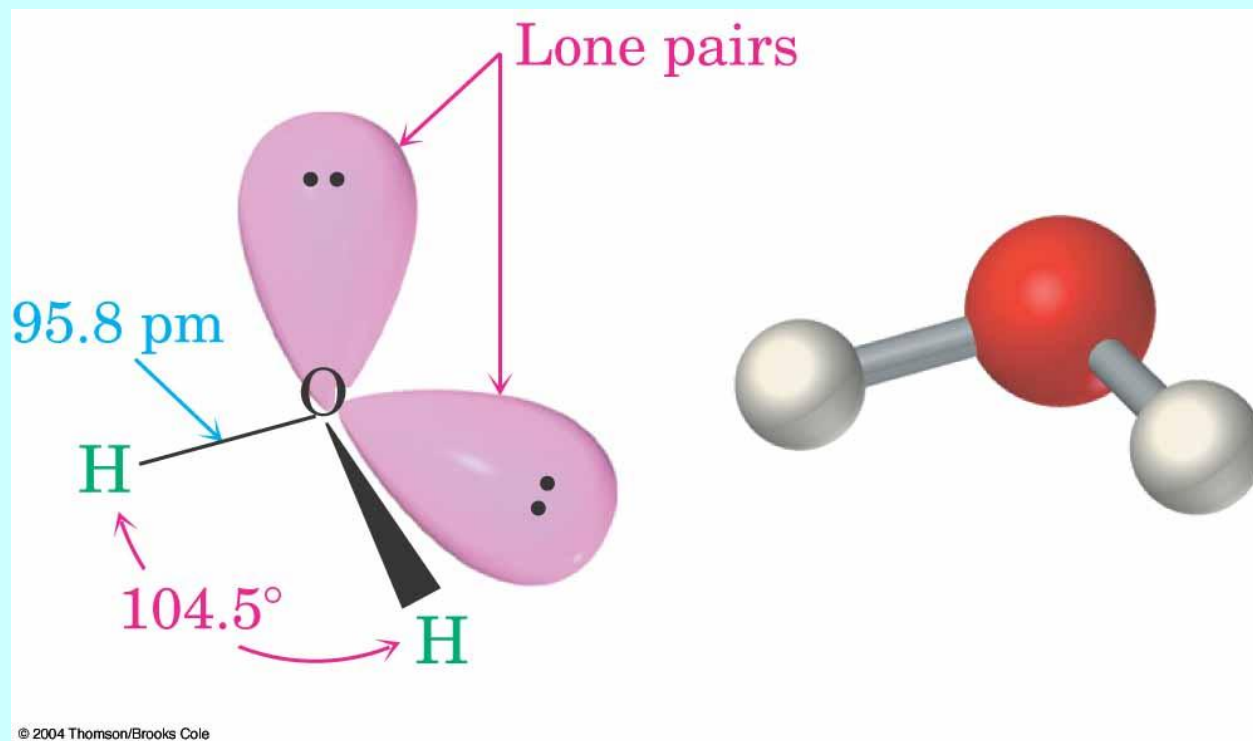




Preenchimento da última camada de elétrons para o átomo de nitrogênio, de oxigênio e oxigênio de alta energia.

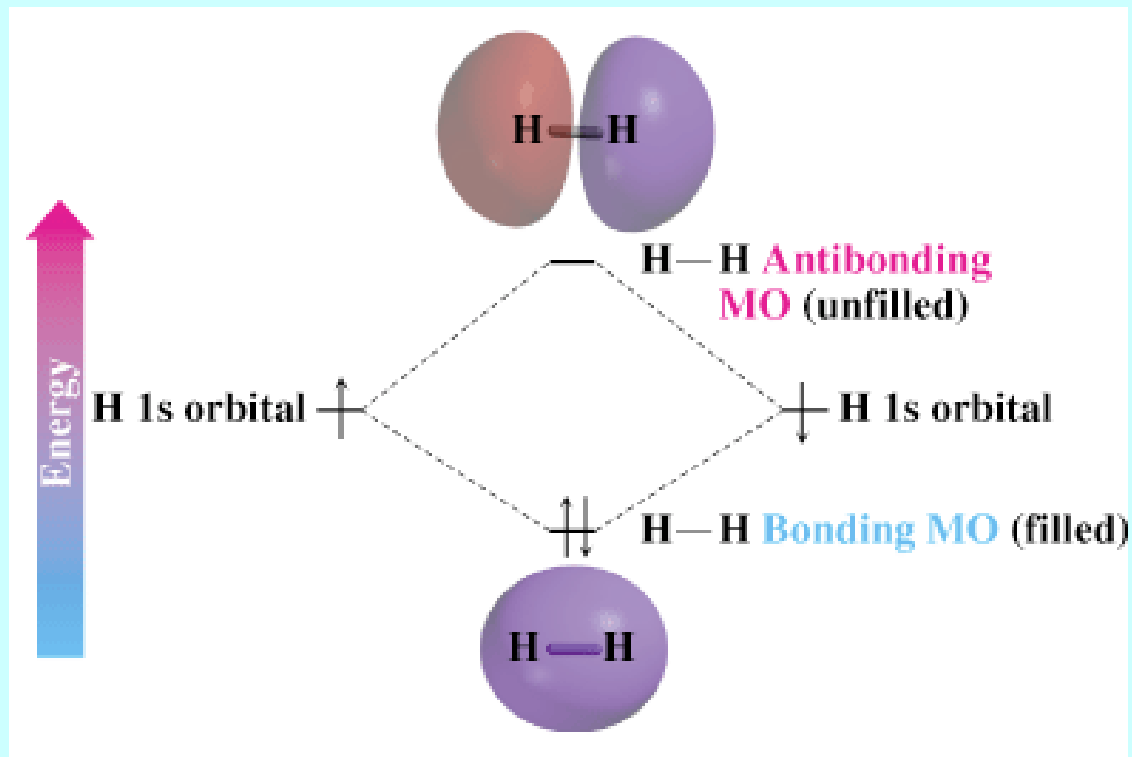
Hibridização do Oxigênio na Água

- O átomo de oxigênio tem hibridização sp^3
- Oxigênio tem seis elétrons na camada de valência mas forma apenas duas ligações covalentes, deixando dois pares isolados
- O ângulo de ligação H–O–H tem $104,5^\circ$

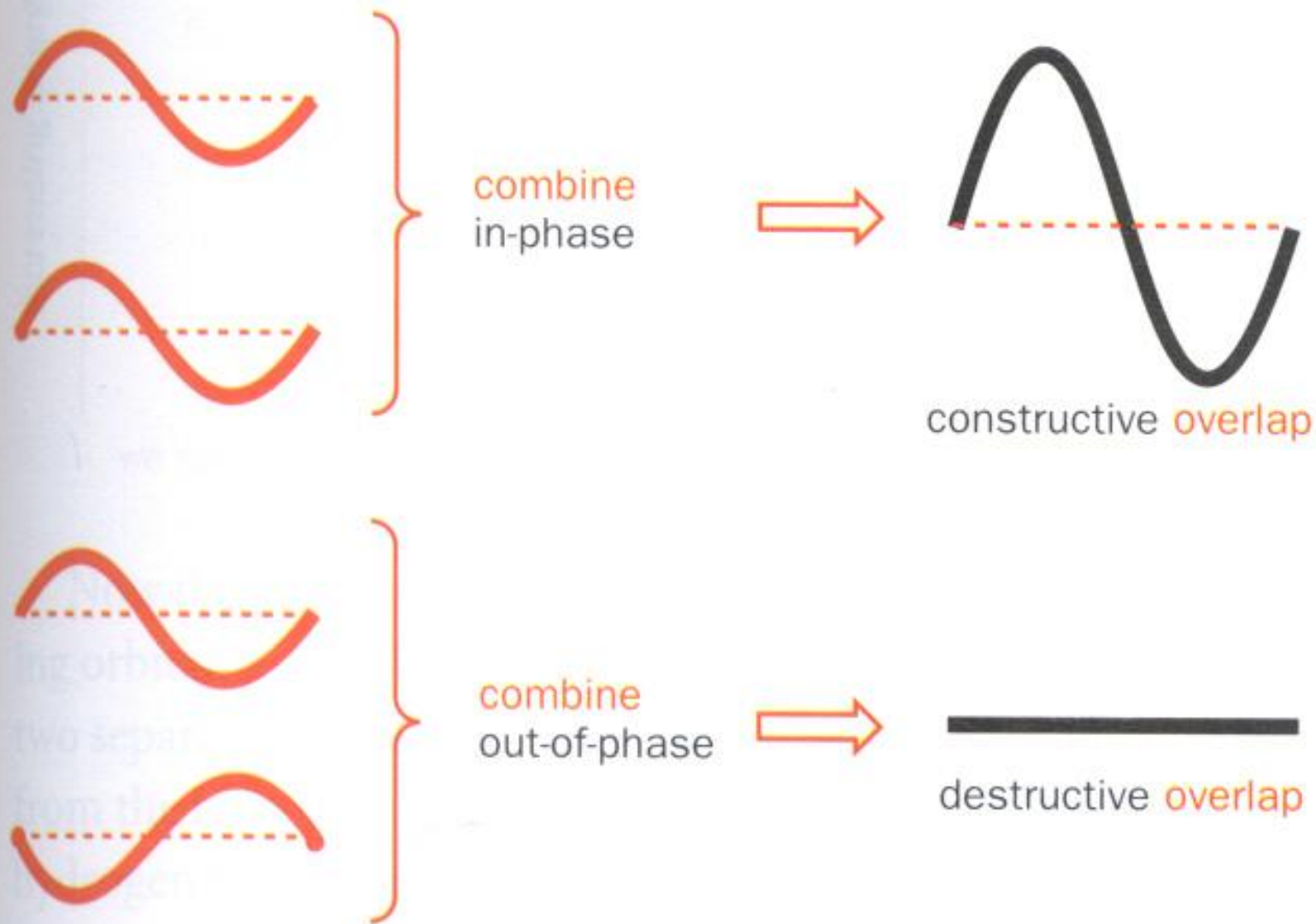


Teoria do Orbital Molecular

- Um orbital *molecular* (OM): local onde elétrons tem maior possibilidade de serem encontrados (energia específica e forma geral) na *molécula*
- Combinação aditiva (ligante) OM tem menor energia
- Combinação subtrativa (anti-ligante) forma OM mais elevado

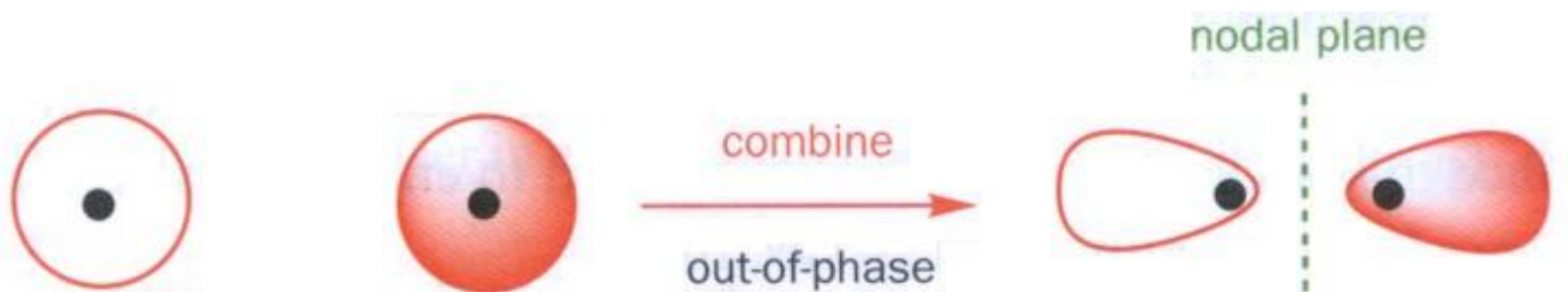


Construção do orbital ligante e do antiligante

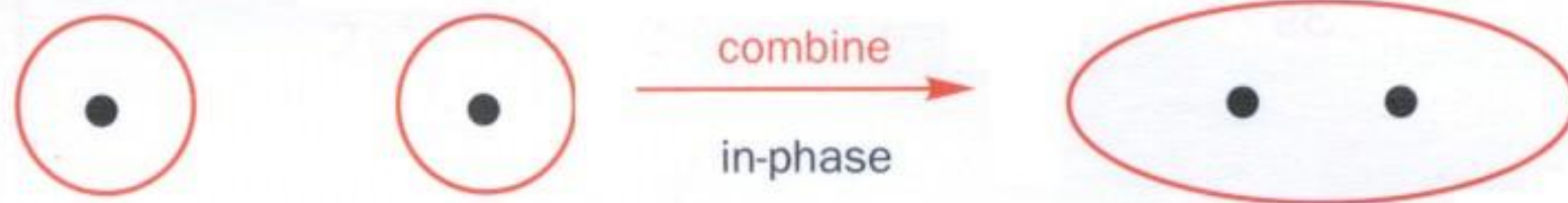


the two ways of combining a simple wave – in-phase and out-of-phase

Combinação linear de dois átomos de hidrogênio

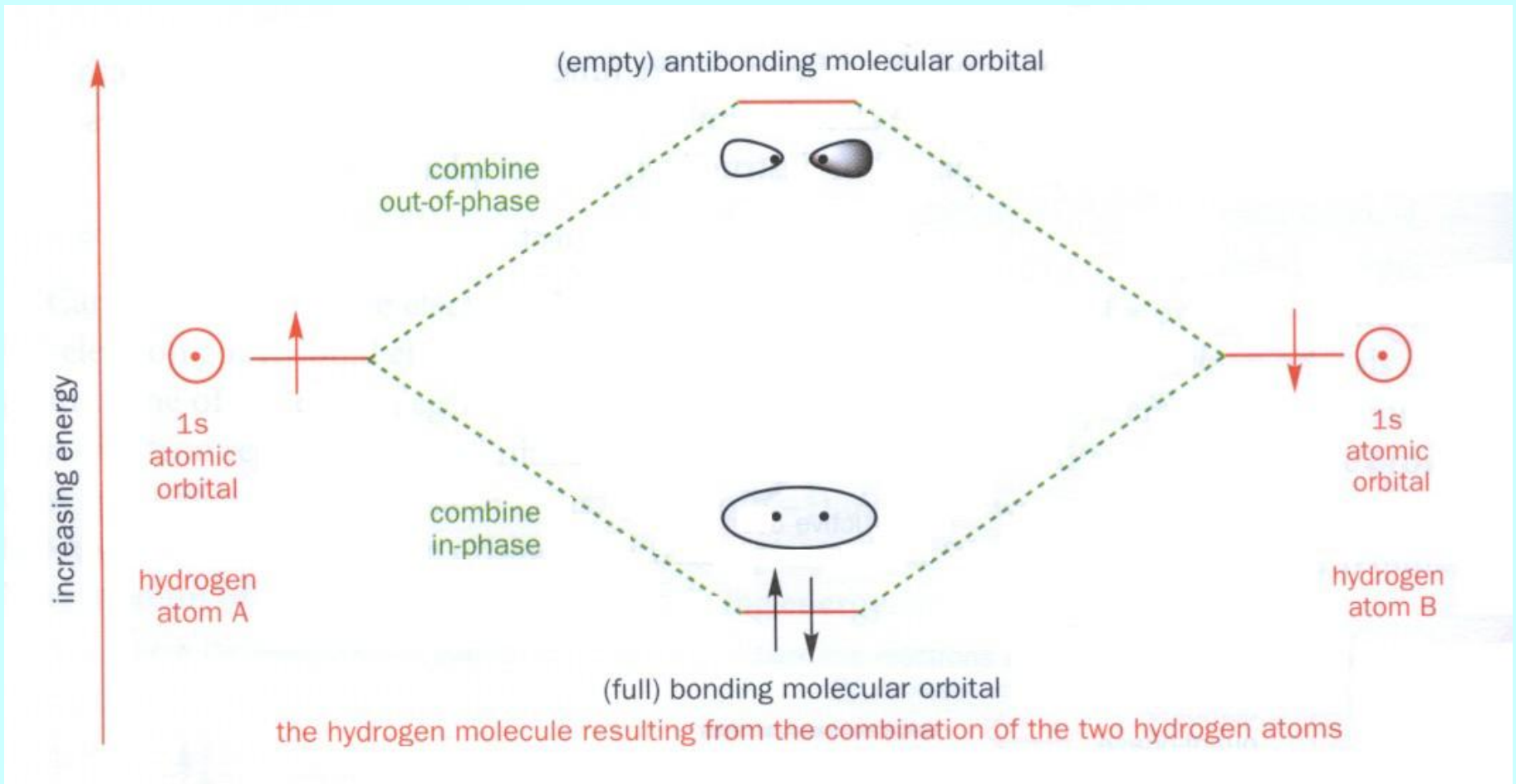


the two 1s orbitals combining out-of-phase to give an **antibonding orbital**

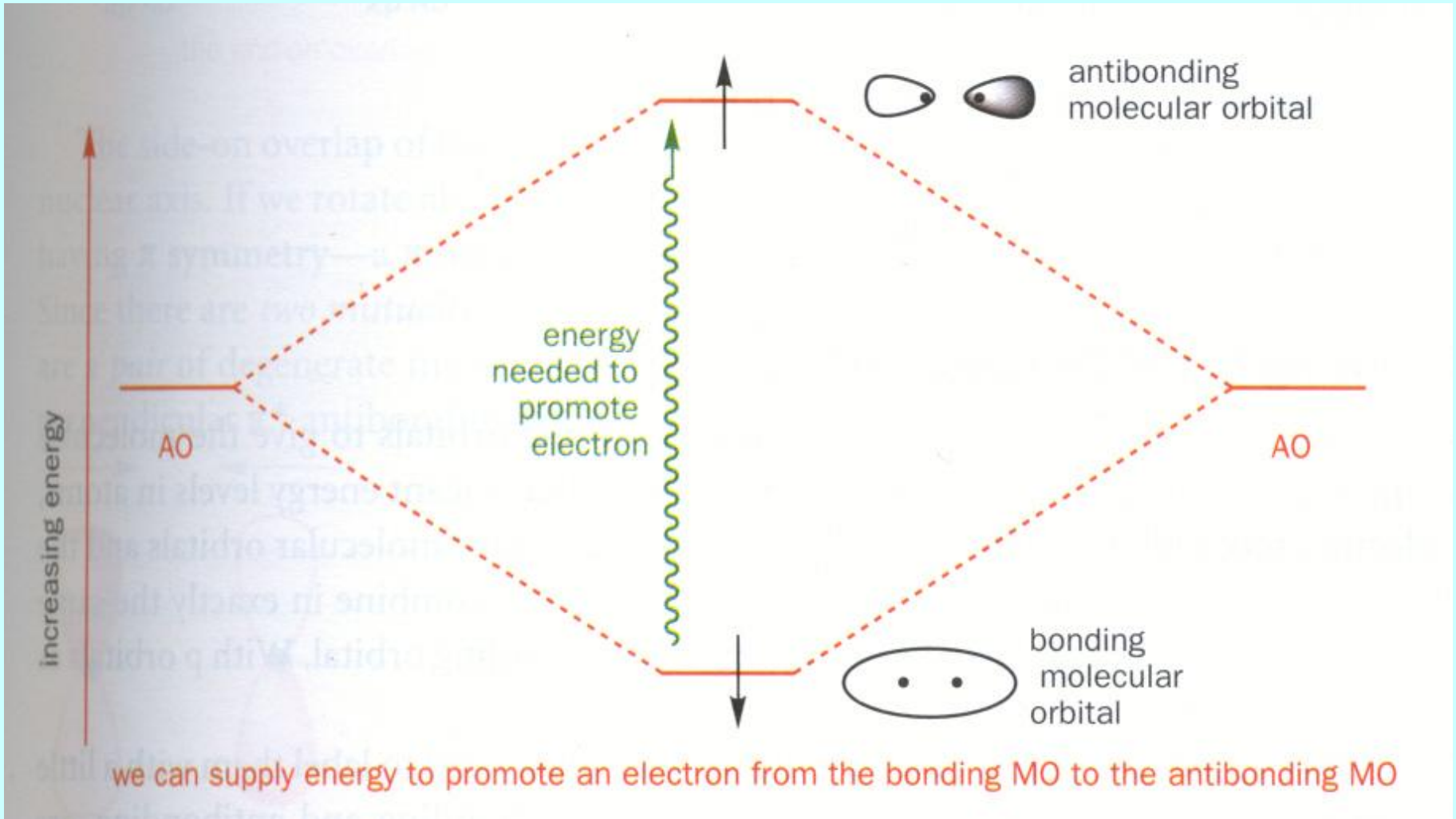


the two 1s orbitals combining in-phase to give a **bonding orbital**

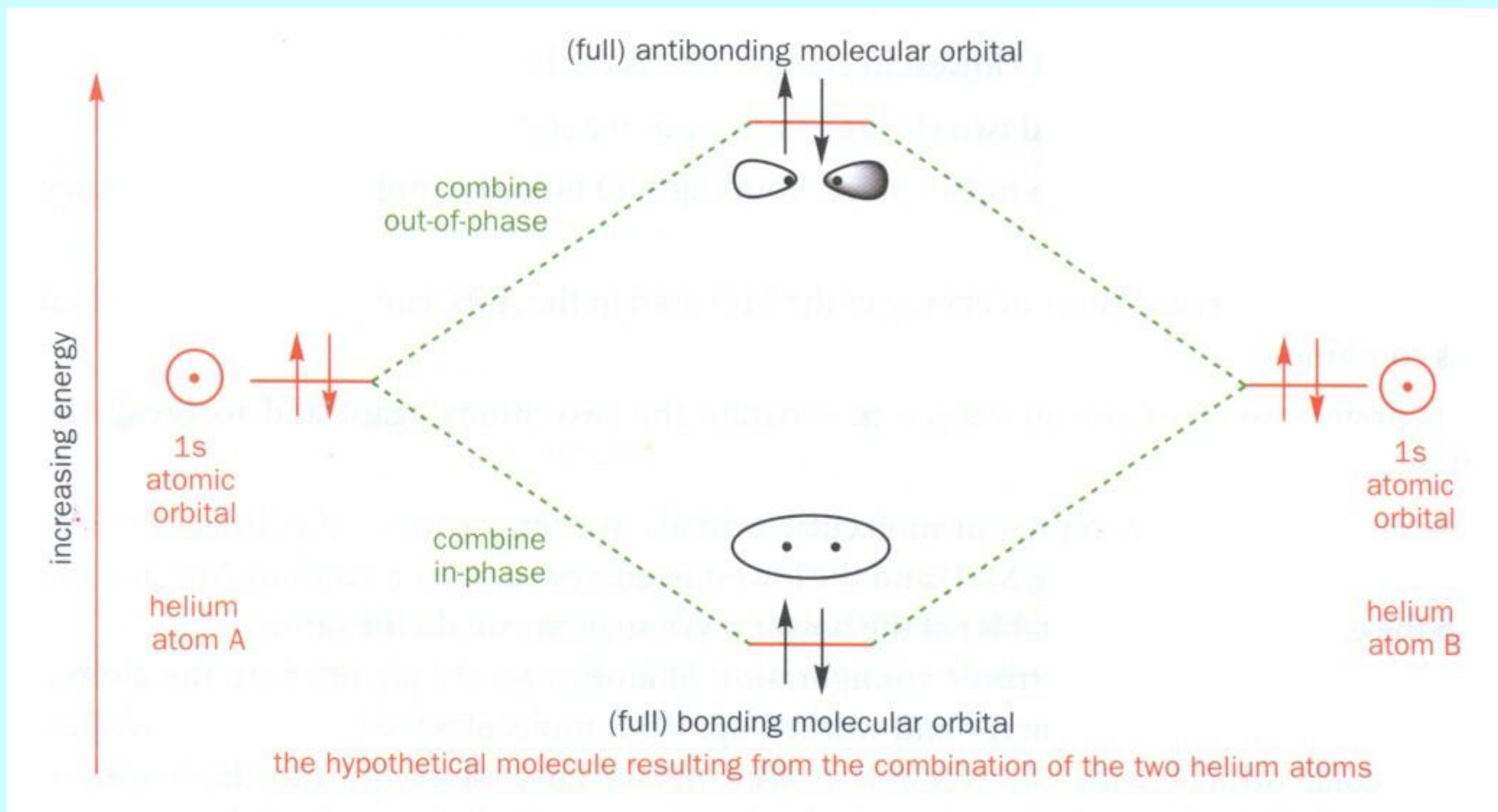
Preenchimento eletrônico dos OM para a molécula de hidrogênio.



Promoção de um elétron do orbital ligante para o OM antiligante do hidrogênio.

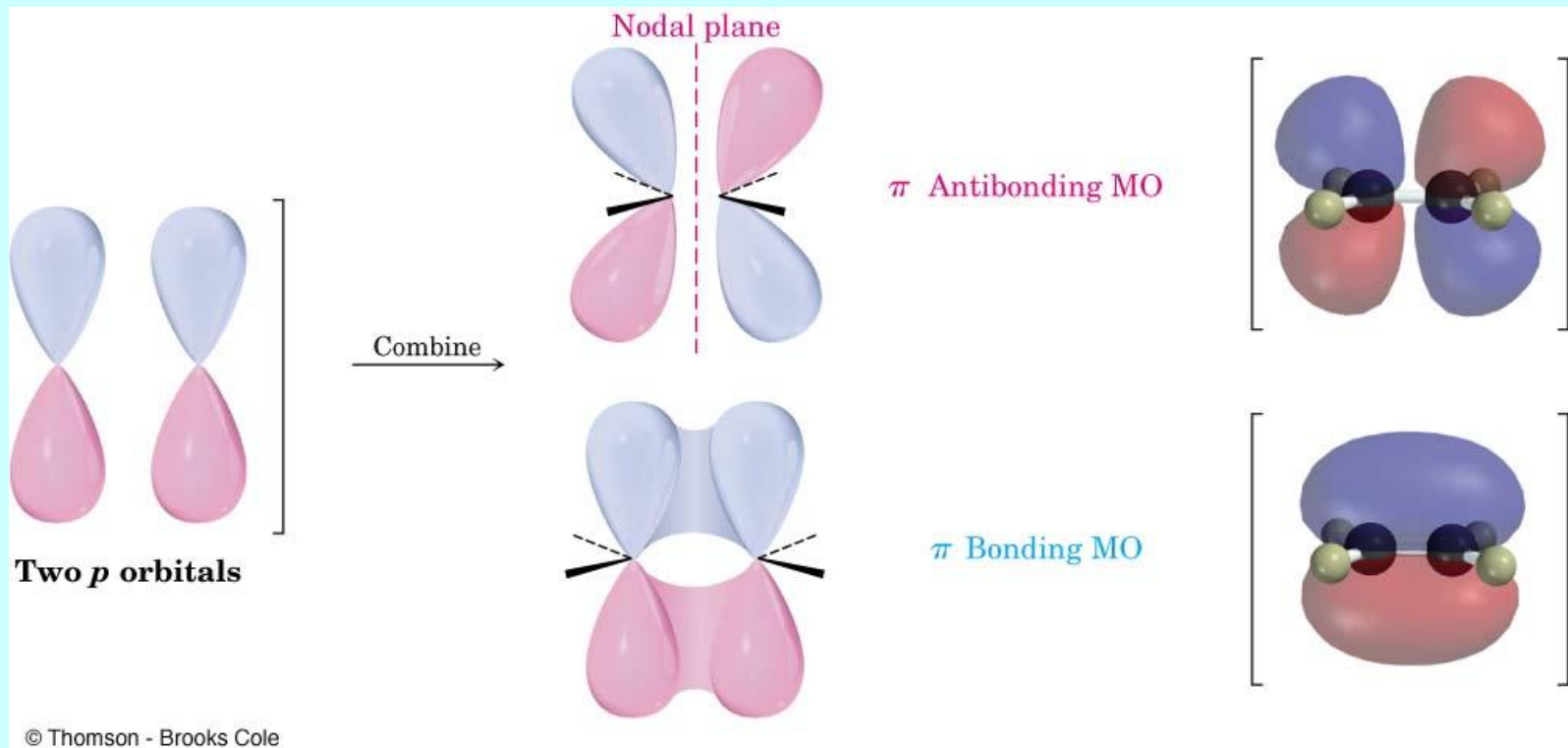


Formação de uma hipotética molécula de He₂ empregando OM.

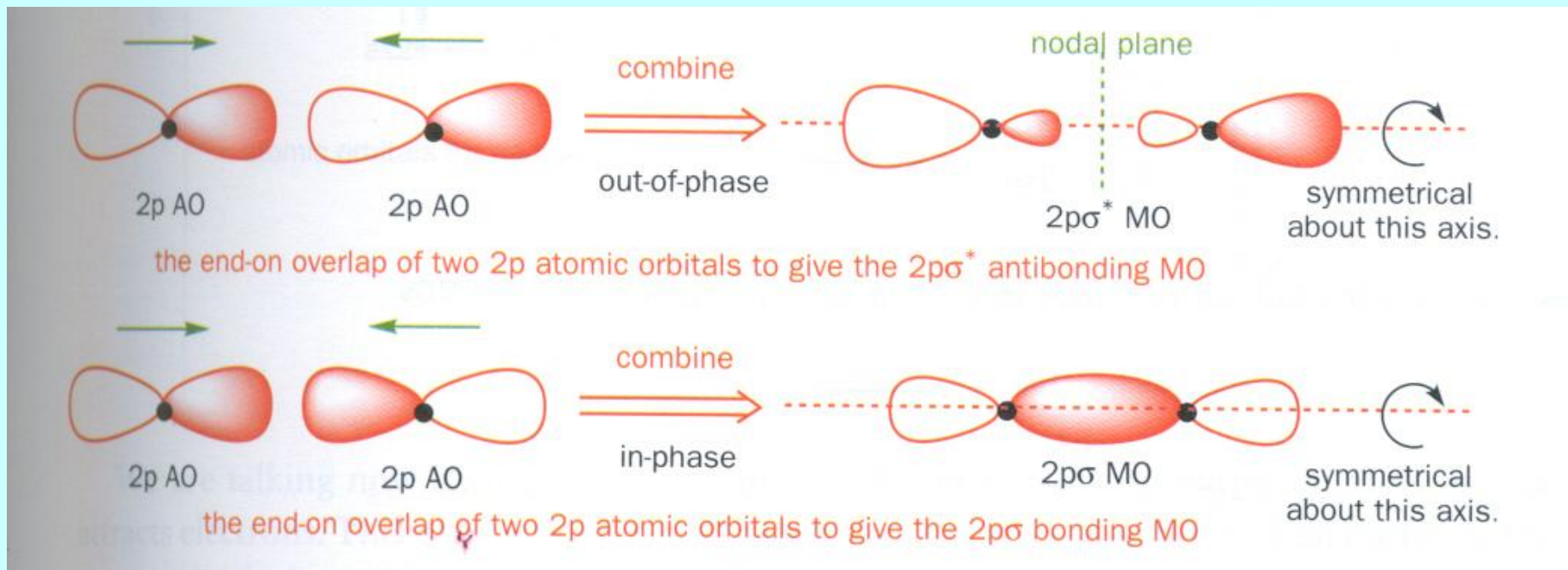


Orbitais Moleculares do Etileno

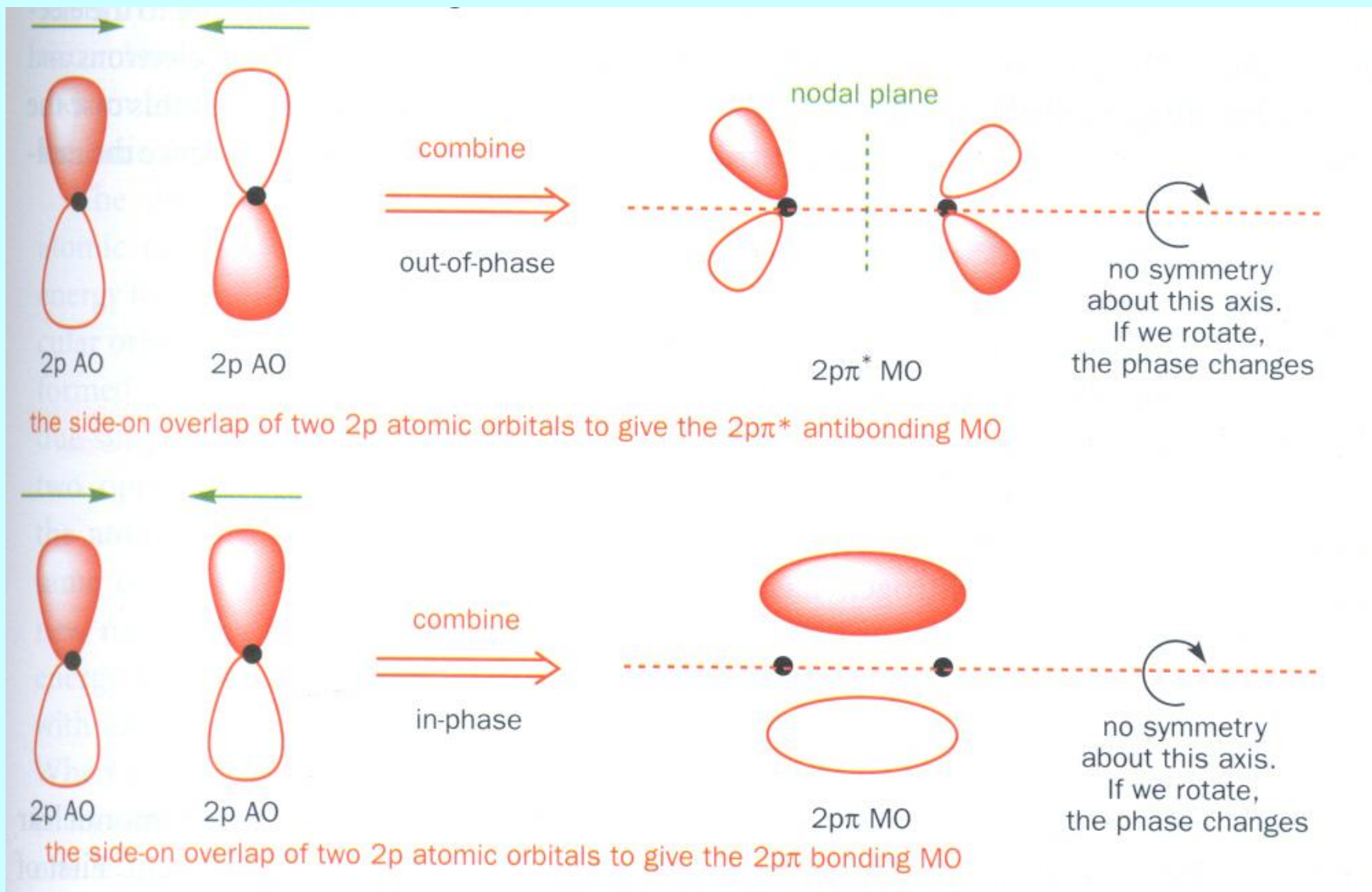
- O OM ligante π é formado pela combinação dos lóbulos do orbital p tendo o mesmo sinal algébrico
- O OM π antiligante provem da combinação dos lóbulos de sinais opostos
- Apenas OM ligante é ocupado



Interação de orbitais p para formar ligações σ ligante e antiligante.

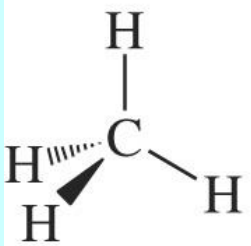


Interações de orbitais p para formar orbitais π ligante e antiligante.

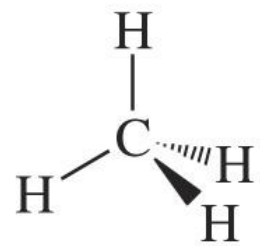


– Fórmulas Tri-Dimensional

- Desde que virtualmente todas as moléculas orgânicas tenham uma forma 3-dimensional é frequentemente importante ser capaz representar suas formas
- As convenções para isto são:
 - Ligações que estão no plano do papel são indicadas por uma linha simples
 - Ligações que venham para fora do plano do papel são indicadas por uma cunha sólida
 - Ligações que vão para traz do plano do papel são indicadas por uma cunha pontilhada
- Geralmente para representar um átomo tetraédrico:
 - Duas ligações são desenhadas no plano do papel separadas por cerca de 109°
 - As outras duas ligações são representadas em direções opostas no plano do papel mas num ângulo reto entre elas

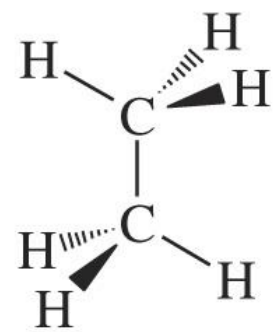


or

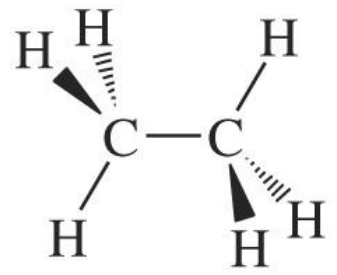


etc.

Methane

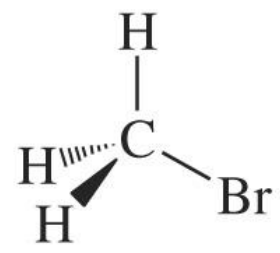


or

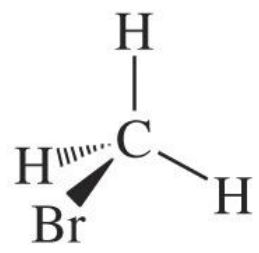


etc.

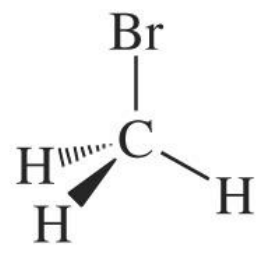
Ethane



or



or



etc.

Bromomethane

Sumario

- **Química orgânica** – química dos compostos de carbono
- **Átomo:** núcleo positivamente carregado envolvido por elétrons negativamente carregados
- Estrutura eletrônica de um átomo é descrito pela equação de onda
 - Elétrons ocupam **orbitais** em torno do núcleo.
 - Orbitais diferentes tem níveis de energia diferentes e forma diferentes
 - orbitais *s* são esféricos, orbitais *p* are tem formato de alteres
- **Ligação covalente** - par elétron é compartilhado entre átomos
- **Teoria ligação de valência** – compartilhamento de elétrons ocorre pelo *overlap* de dois orbitais atômicos
- **Teoria do orbital molecular (OM)**, - ligações resultam da combinação de orbitais atômicos para dar orbitais moleculares, que pertencem à molécula inteira
- **Ligação sigma (σ)** - Formada pela interação cabeça-cabeça e circular em torno do eixo que liga os dois núcleos
- **Ligação pi (π)** – formada pela interação de orbitais *p* fora do eixo que une os núcleos
- Carbono usa orbitais híbridos para forma ligações nas moléculas orgânicas.
 - Nas ligações simples com geometria tetraédrica, carbono tem quatro **orbitais híbridos sp^3**
 - Nas ligações duplas com geometria plana, carbono usas três **orbitais híbridos sp^2** equivalentes e um orbital *p* não-hibridizado
 - Carbono *p* usa dois **orbitais híbridos sp** equivalentes para formar uma ligação tripla com geometria linear, com dois orbitais *p* não-hibridizados
- Átomos tais como nitrogênio e oxigênio hibridizam para formar ligações fortes, fortemente orientadas
- O átomo de nitrogênio na amônia e átomo de oxigênio na água são hibridizados- sp^3