

## 2. Ligações Químicas Localizadas

### 2.1. Molécula de Hidrogênio

### 2.2. Orbitais Híbridos $sp^3$

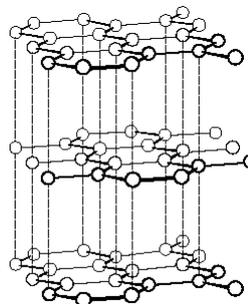
### 2.3. Orbitais Híbridos $sp^2$

### 2.4. Orbitais Híbridos $sp$

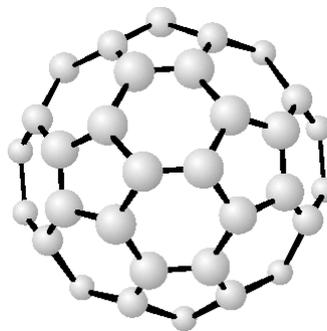
Leitura Recomendada:

- ✓ Organic Chemistry, J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Oxford, Oxford, 2001, cap. 4.
- ✓ Organic Chemistry, J. M. Hornback, Thomson, Belmont, USA, 2006, cap. 1 a 3.

"All molecules are simply groups of atoms held together by electrons to give a definite three-dimensional shape. What exactly a compound might be is determined not only by the atoms it contains, but also by the arrangement of these atoms in space—the shape of the molecule. Both graphite and buckminsterfullerene are composed of carbon atoms only and yet their properties, both chemical and physical, are completely different."



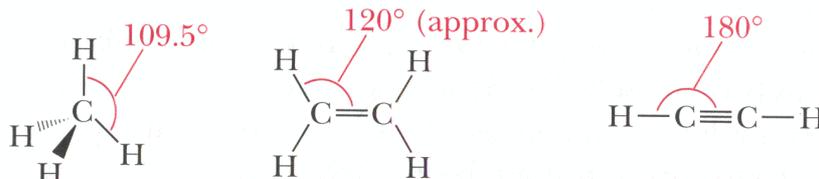
graphite



Organic Chemistry, J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Oxford, 2001.

- ✓ Para entender a estrutura das moléculas orgânicas e como estas moléculas reagem é necessário um modelo das ligações que mantém os átomos juntos.

Exemplos de Moléculas Orgânicas



O modelo de ligação química deve explicar as informações acima!

**Ligações Químicas Localizadas**

- ✓ Ligação química localizada é uma ligação na qual os elétrons são compartilhados por dois e somente dois núcleos.
- ✓ Ligação química deslocalizada é aquela na qual os elétrons são compartilhados por mais do que dois núcleos.

### Ligações Químicas Localizadas

✓ Ligação química localizada:

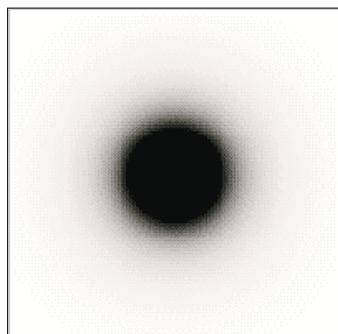
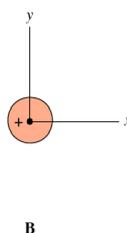
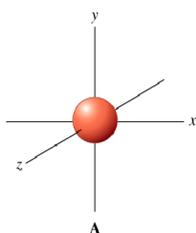
Dois orbitais atômicos se sobrepõe (cada um contendo um elétron), gerando dois orbitais moleculares:

a) Orbital ligante: tem uma energia menor do que a dos dois orbitais atômicos.

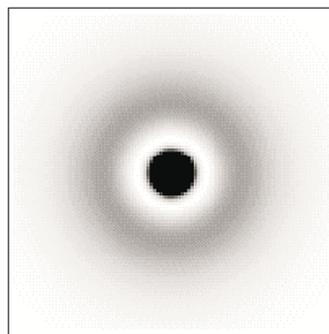
b) Orbital anti-ligante: tem uma energia maior. Permanece vazio no estado fundamental.

#### 1.2.1. Molécula de Hidrogênio

Orbital 1s:



density plot of 1s orbital



density plot of 2s orbital

- ✓ Orbitais moleculares formados pela sobreposição de dois orbitais atômicos quando os centros de densidade eletrônica estão no eixo comum dos dois núcleos são chamados de orbitais  $\sigma$  e as ligações de ligações  $\sigma$ .
- ✓ Os orbitais anti-ligantes são chamados de  $\sigma^*$ .
- ✓ O orbital anti-ligante possui um nodo entre os núcleos, o que significa que não existe densidade eletrônica naquela região.

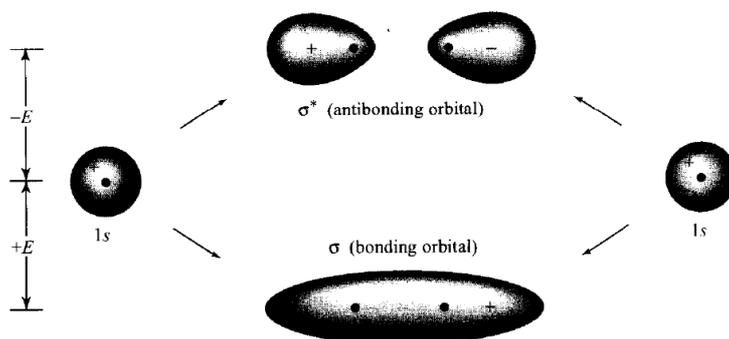
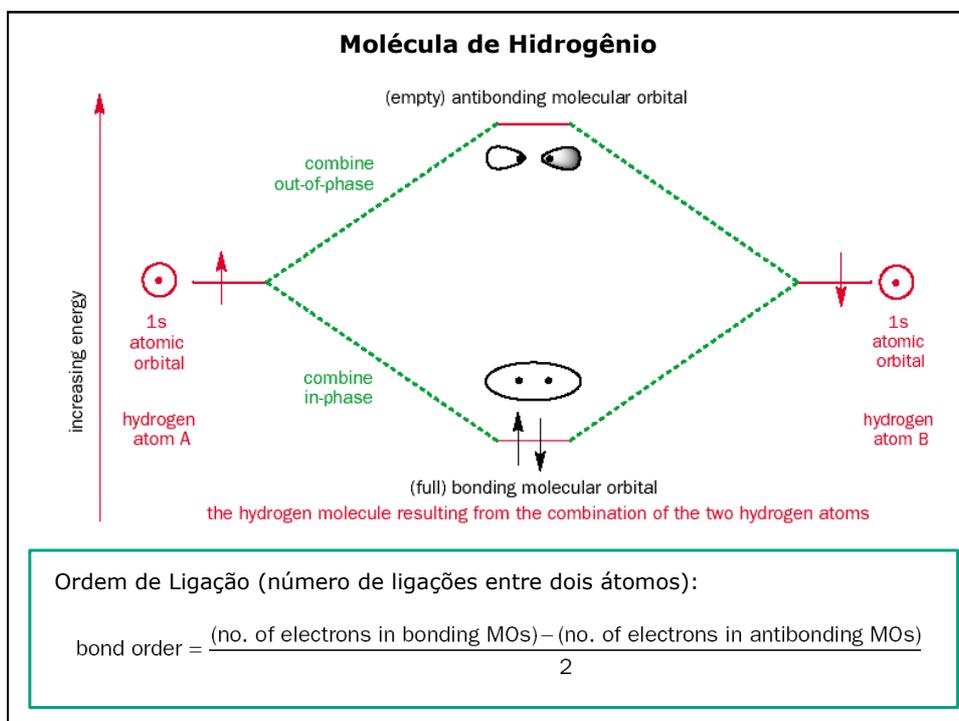
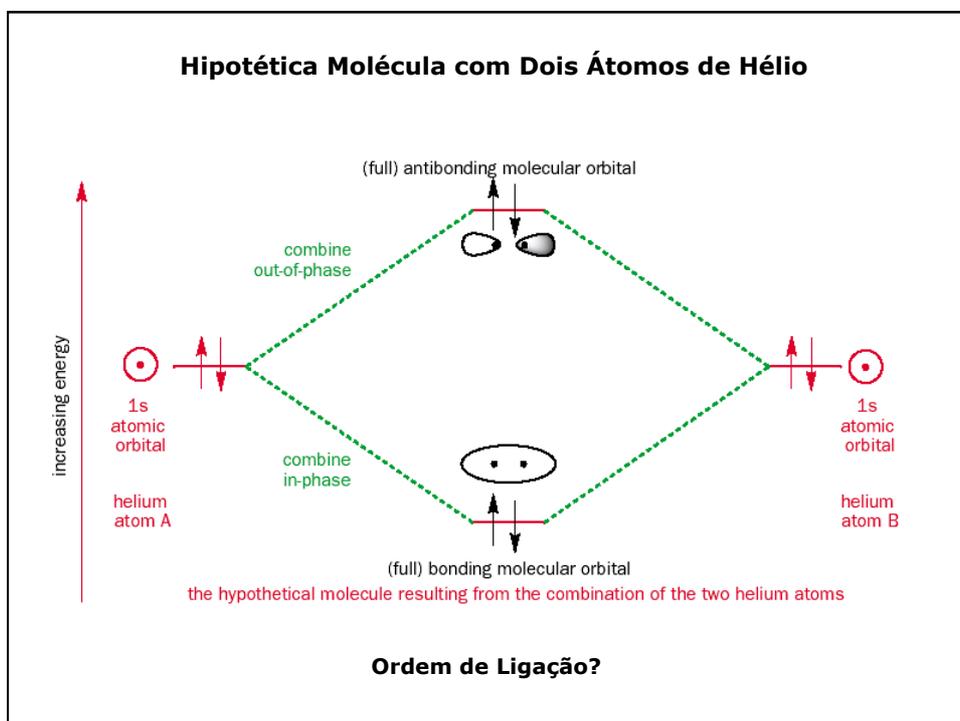
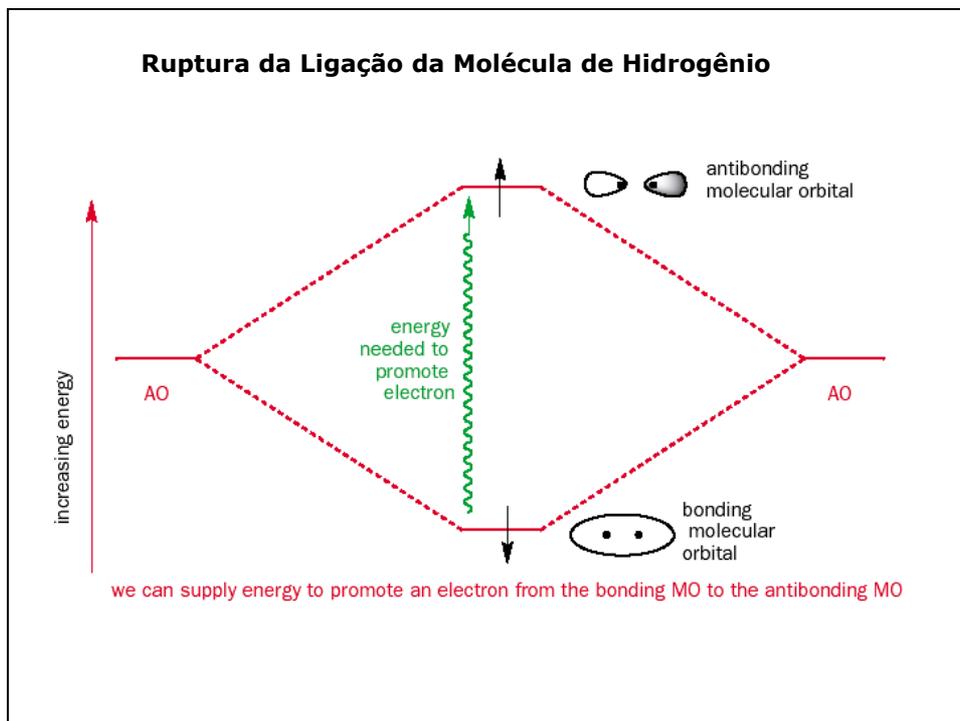


FIGURE 1.2 Overlap of two 1s orbitals gives rise to a  $\sigma$  and a  $\sigma^*$  orbital.



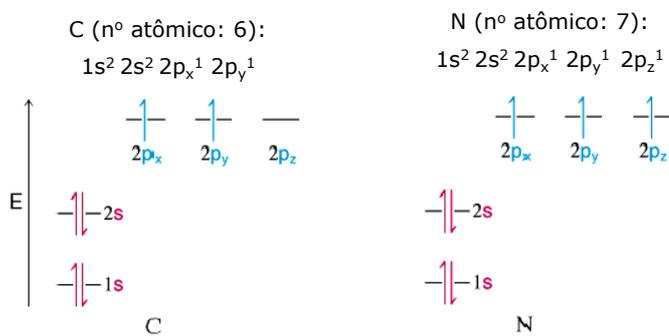


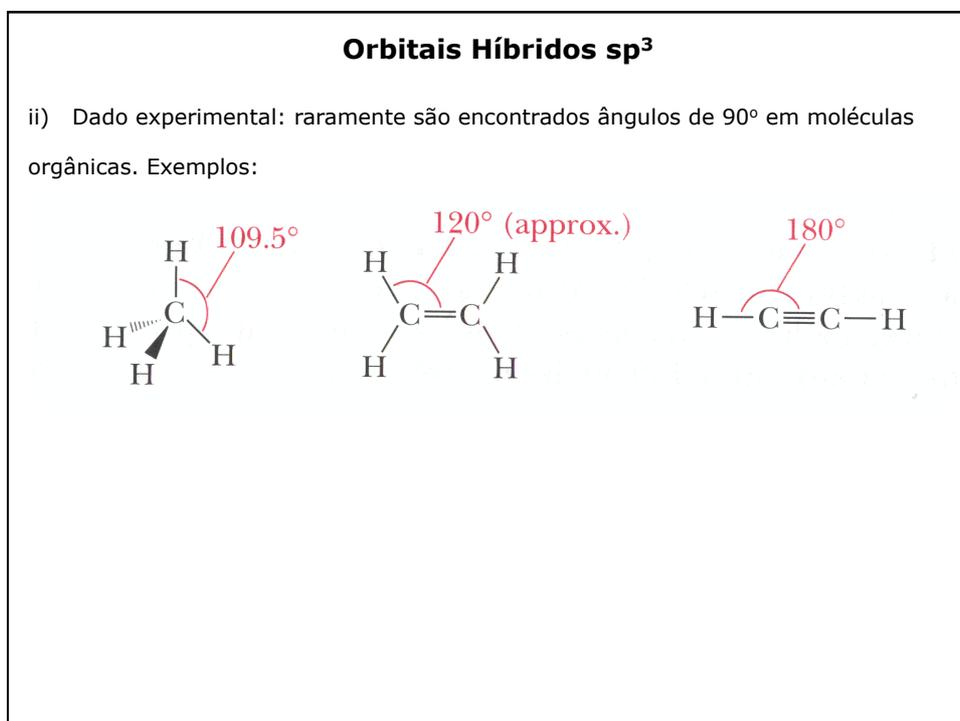
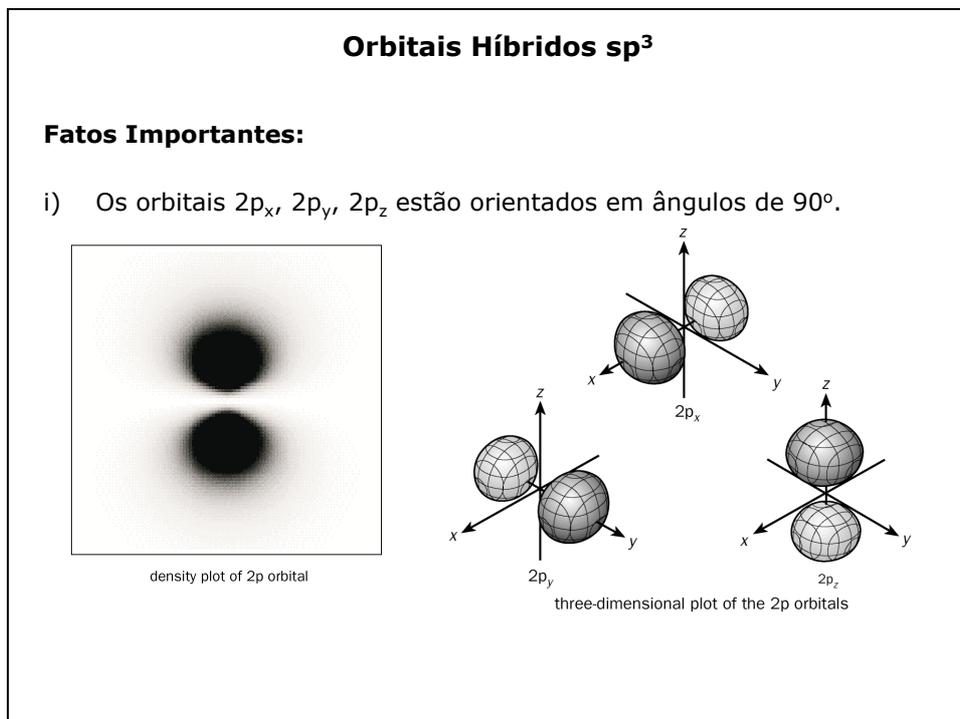
### Exercício

Qual deve ser a ordem de ligação do íon  $\text{He}_2^+$ ? Você esperaria que este íon fosse mais estável relativamente ao átomo de He e o íon  $\text{He}^+$  separados? Explique. Inclua na resposta um diagrama dos níveis de energia dos orbitais moleculares do  $\text{He}_2^+$ .

### 2.2. Orbitais Híbridos $sp^3$

#### Configuração Eletrônica dos Átomos no Estado Fundamental





### Orbitais Híbridos $sp^3$

Assim, um novo modelo foi proposto por Pauling:

- ✓ Hibridização é um modo de misturar orbitais atômicos de um átomo quando este interage com um outro átomo;
- ✓ Orbitais atômicos diferentes podem se combinar formando novos orbitais atômicos que são equivalentes. Estes novos orbitais são uma mistura dos dois orbitais originais, sendo chamados de orbitais híbridos. Este modelo é útil para explicar a relação entre a estrutura molecular e a reatividade química;
- ✓ Para o carbono: três tipos de orbitais híbridos:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ .

### Orbitais Híbridos $sp^3$

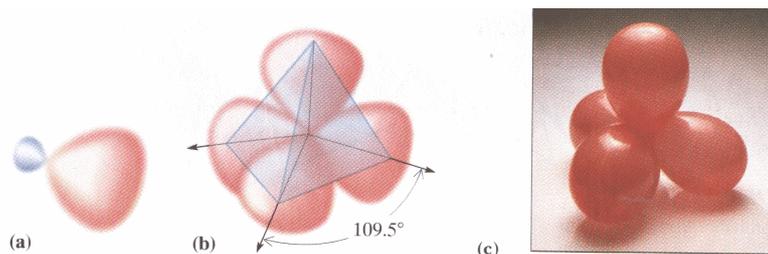
Elétrons de valência:

- a) elétrons envolvidos na formação das ligações químicas e nas reações químicas.
  - b) elétrons da camada mais externa.
- 
- ✓ No caso do carbono, podemos desconsiderar o orbital  $1s$  na contribuição da ligação, pois os dois elétrons estão ligados tão fortemente ao núcleo que não há possibilidade de sobreposição significativa com este orbital.

### Moléculas com Orbitais Híbridos $sp^3$

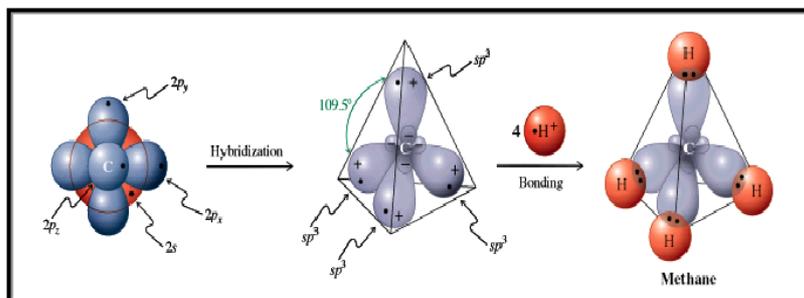
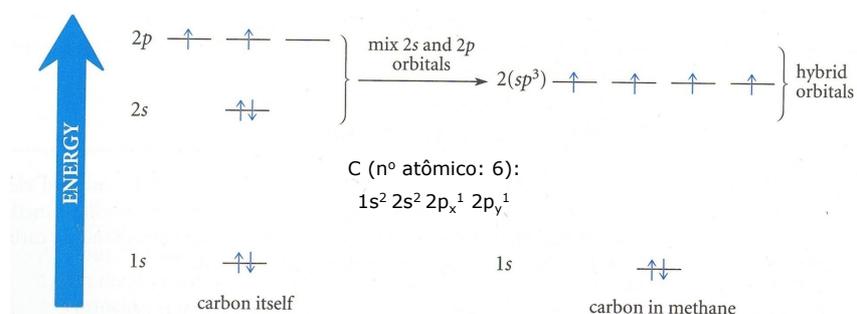
Orbitais  $sp^3$ :

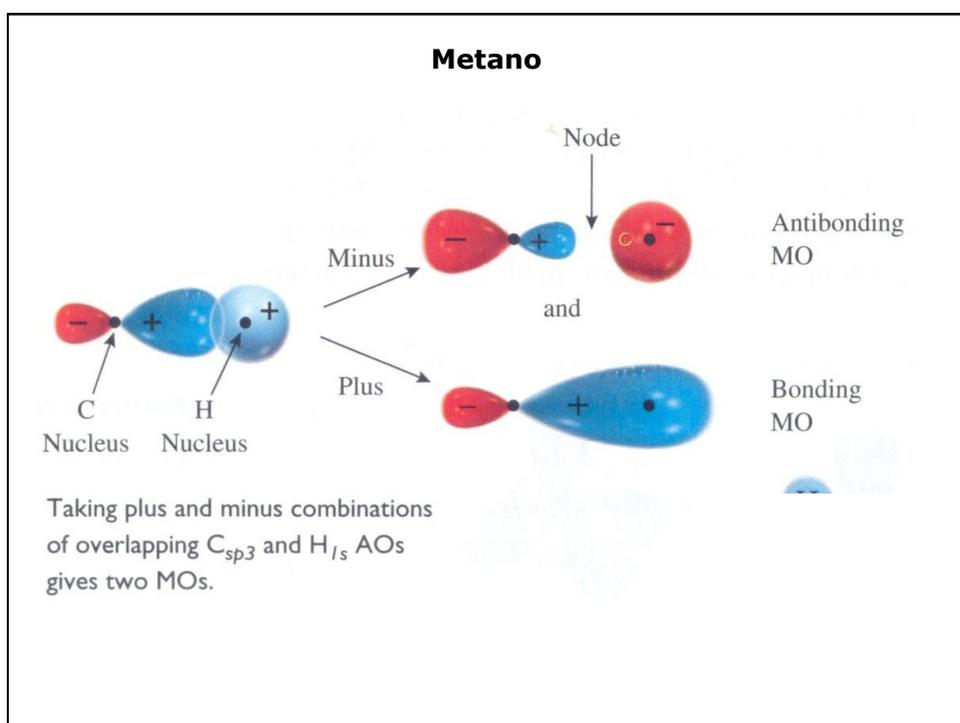
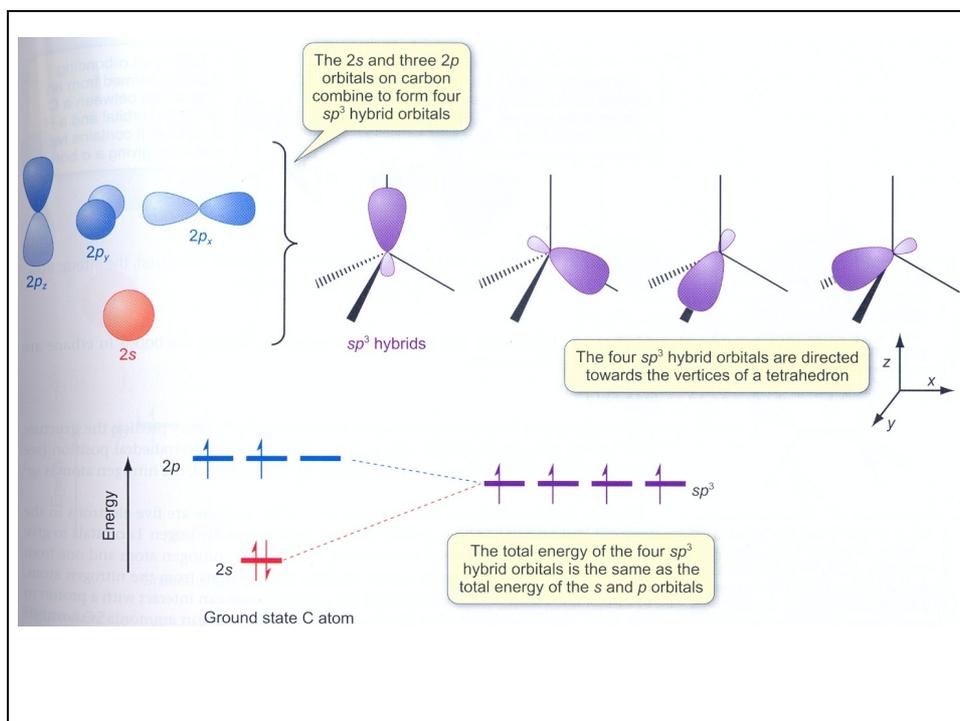
- i) Combinação de um orbital atômico s e de três orbitais atômicos p formam quatro orbitais  $sp^3$ .
- ii) Os quatro orbitais  $sp^3$  têm energia equivalente.
- iii) ângulos de ligação de aproximadamente  $109.5^\circ$ .

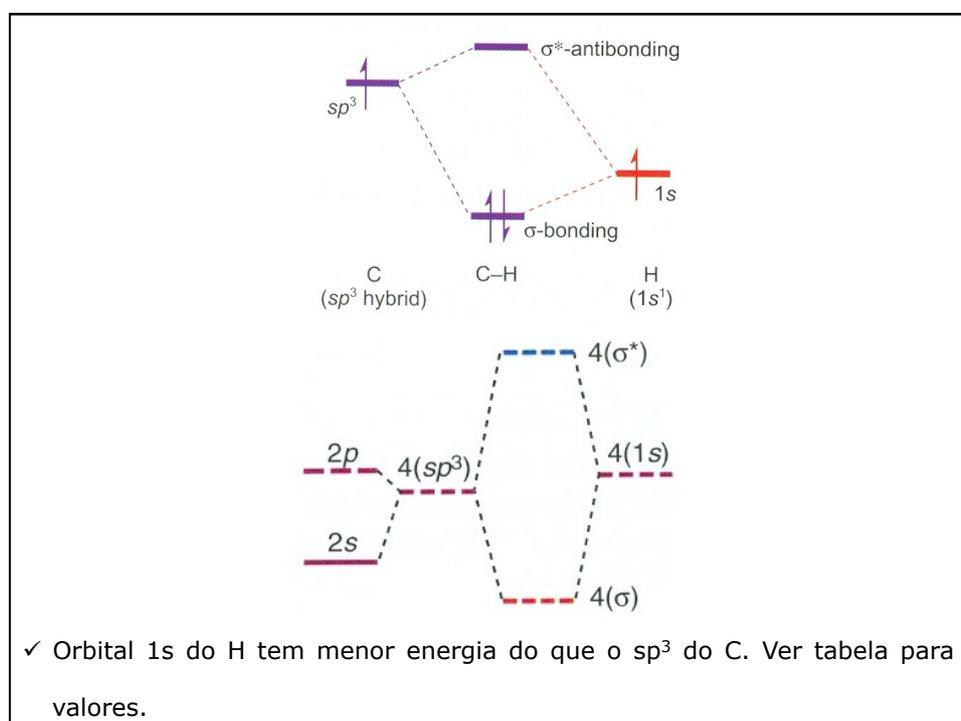
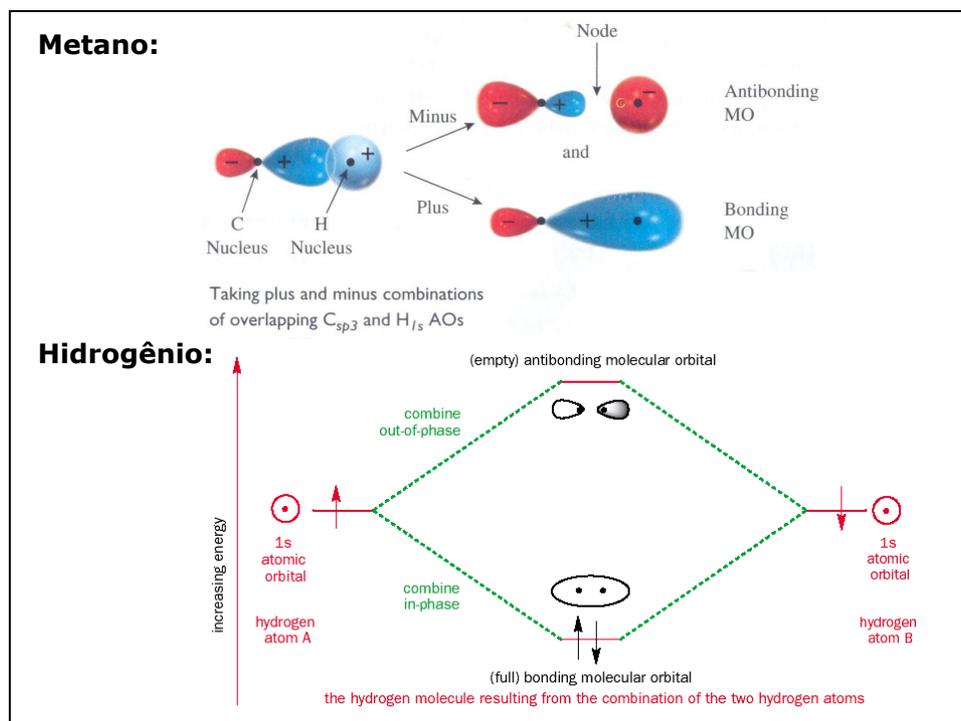


De modo geral, por causa da repulsão mútua, os orbitais equivalentes se encontram o mais distante possível um do outro.

### Metano







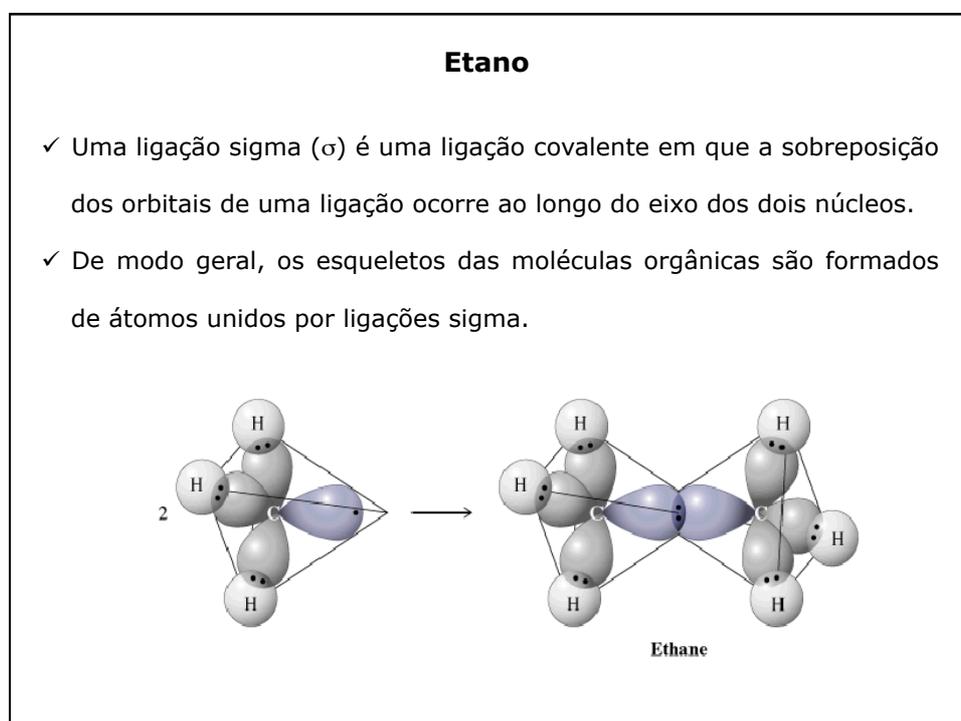
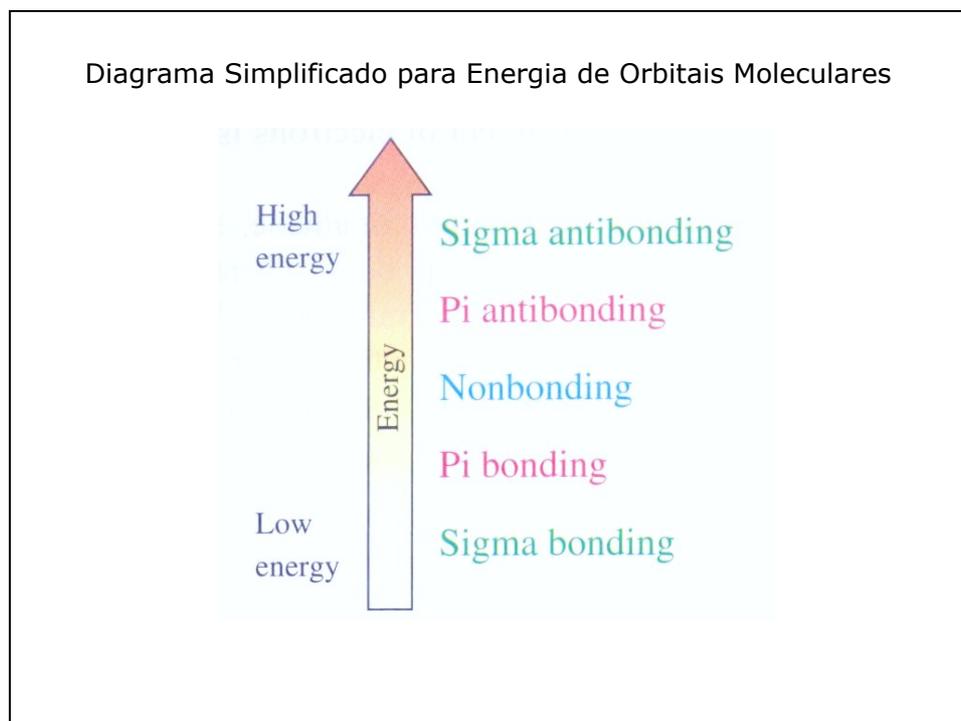
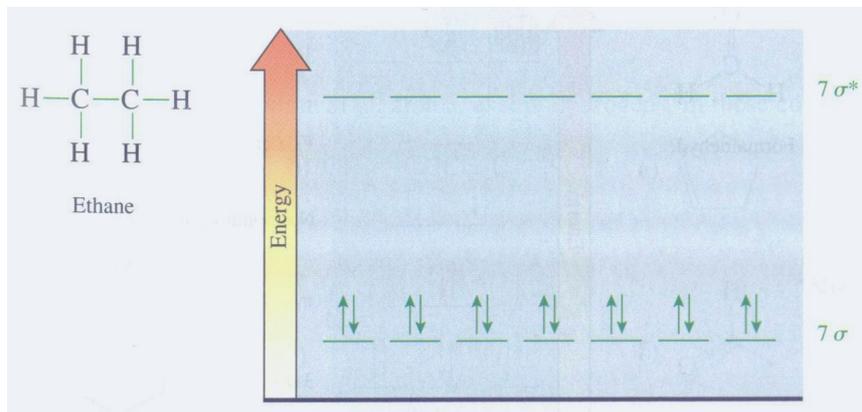


Diagrama Simplificado para Energia dos Orbitais Moleculares do Etano



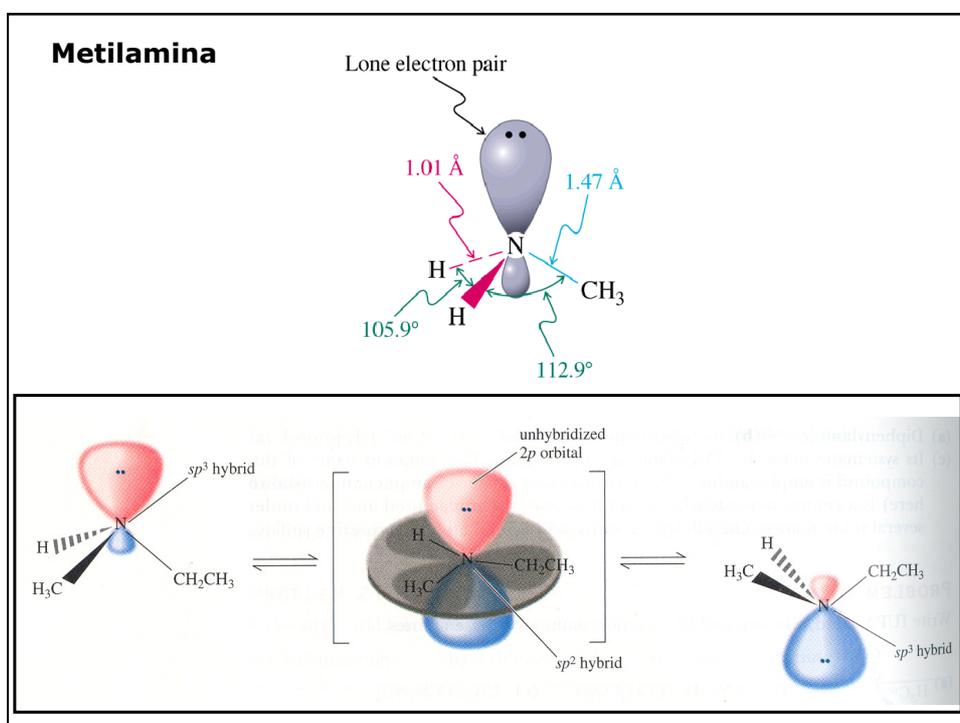
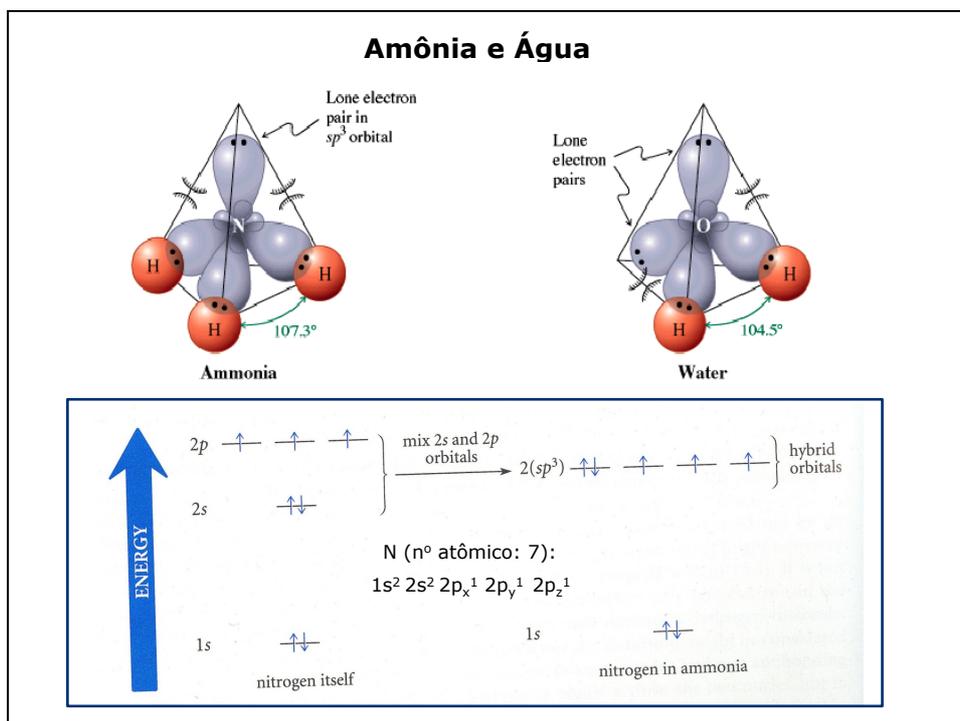
There doesn't have to be someone standing on a stair for it to exist!

**Ligações C-C**

- ✓ O carbono forma ligações fortes com ele mesmo e com outros elementos, ao contrário do oxigênio, nitrogênio e silício:

Ligação O-O: 34 Kcal mol<sup>-1</sup>

Ligação N-O: 39 Kcal mol<sup>-1</sup>



### Amina

✓ Para a amônia ocorrem  $2 \cdot 10^{11}$  inversões por segundo!

✓ Animação para a inversão de uma amina:

<http://www.youtube.com/watch?v=13MBKYHI7mQ>

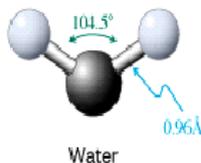
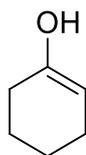
### Álcoois

✓ Grupo funcional: Hidroxila (-OH) ligada a um átomo de carbono saturado (com hibridização  $sp^3$ ).

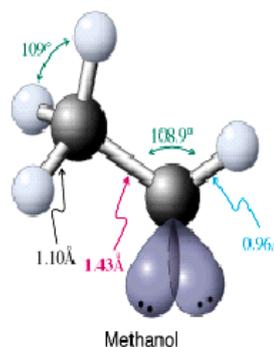
✓ Um álcool pode ser considerado como tendo propriedades intermediárias entre um alcano e a água:

|            |             |             |
|------------|-------------|-------------|
| <b>R-H</b> | <b>H-OH</b> | <b>R-OH</b> |
| um alcano  | água        | um álcool   |

Forma enólica da ciclo-hexanona:

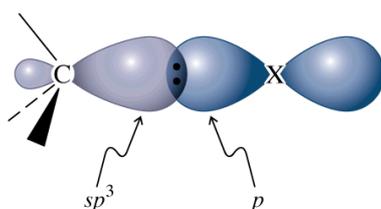


Water



Methanol

### Haleto de Alquila



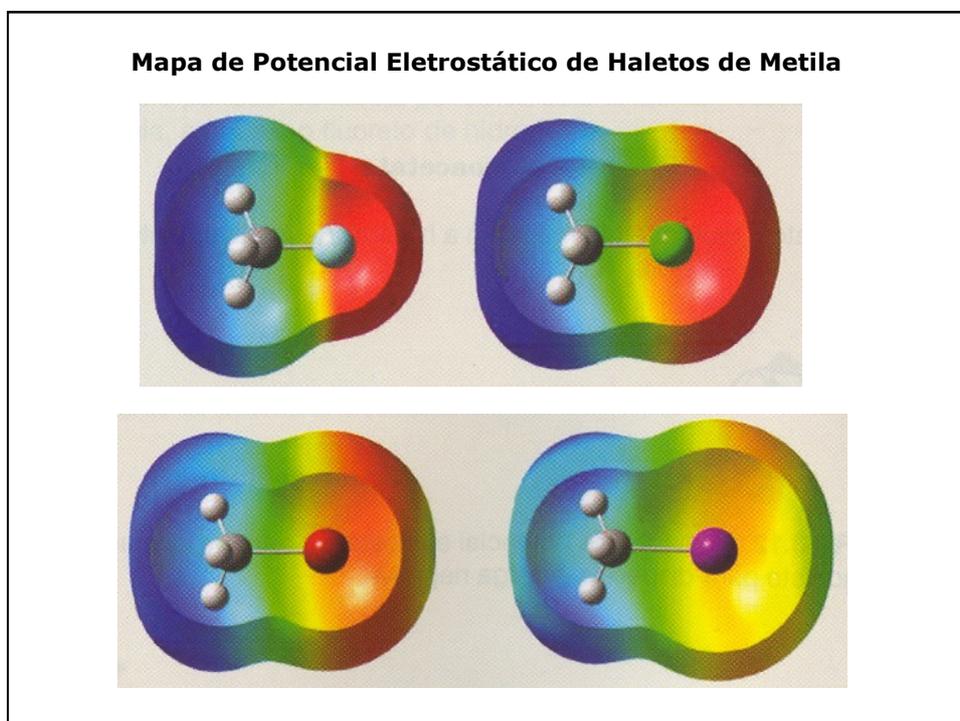
### Haleto de Alquila

- ✓ Ligações tornam-se mais fracas conforme descemos na tabela periódica
- ✓ Um exemplo típico é a energia da ligação entre C-O e C-S ou entre os halogênios
- ✓ O comprimento da ligação aumenta conforme aumentamos o número de camadas, já que o número de elétrons internos aumenta

| Bond | Bond Length (Å) | Bond Dissociation Energy [kcal/mol (kJ/mol)] |
|------|-----------------|--|
| C—H  | 1.09            | 90–100 (377–418)                             |
| C—F  | 1.42            | 105 (439)                                    |
| C—Cl | 1.78            | 80 (345)                                     |
| C—Br | 1.93            | 65 (272)                                     |
| C—I  | 2.14            | 50 (209)                                     |

**Valores de Eletronegatividade**

| H and First Row | Hybrids on C | Second Row | Third Row | Fourth Row |
|-----------------|--------------|------------|-----------|------------|
| 0.91 — Li       |              | 0.87 — Na  | 0.73 — K  | 0.71 — Rb  |
|                 |              | 1.29 — Mg  | 1.03 — Ca | 0.96 — Sr  |
| 1.58 — Be       |              | 1.61 — Al  | 1.76 — Ga | 1.66 — In  |
|                 |              | 1.92 — Si  | 1.99 — Ge | 1.82 — Sn  |
| 2.05 — B        | 2.3 — $sp^3$ | 2.25 — P   | 2.21 — As | 1.98 — Sb  |
| 2.30 — H        | 2.6 — $sp^2$ | 2.59 — S   | 2.42 — Se | 2.16 — Te  |
| 2.54 — C        | 3.1 — $sp$   | 2.87 — Cl  | 2.69 — Br | 2.36 — I   |
| 3.07 — N        |              |            |           |            |
| 3.61 — O        |              |            |           |            |
| 4.19 — F        |              |            |           |            |

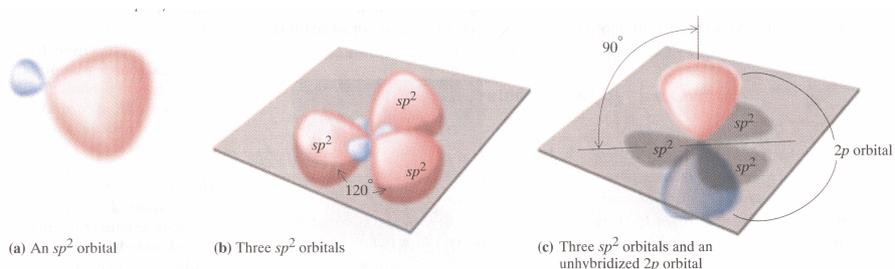


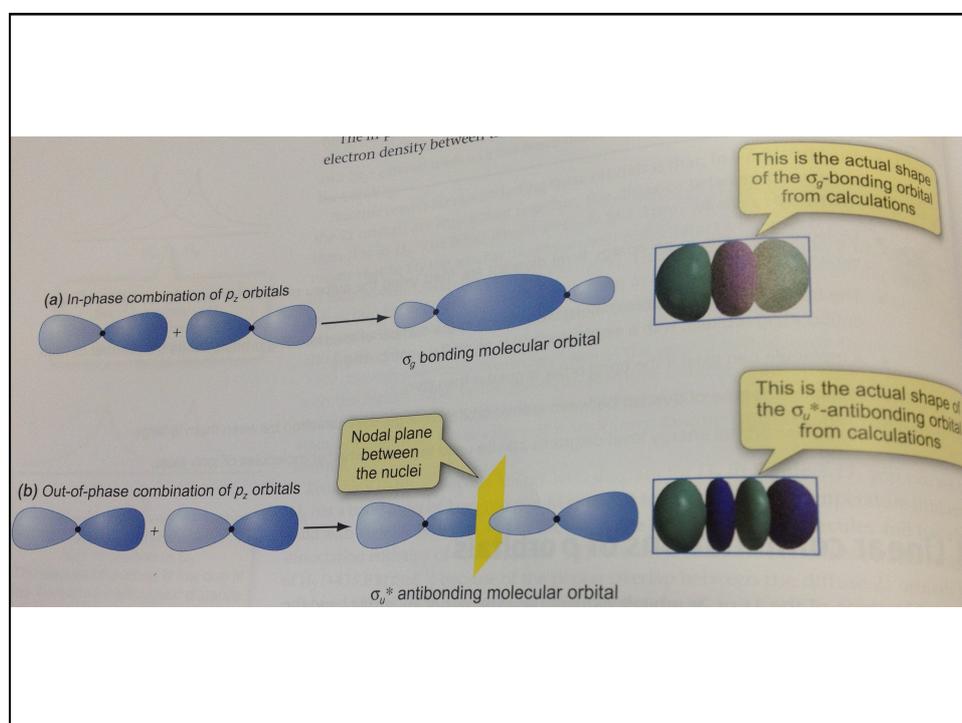
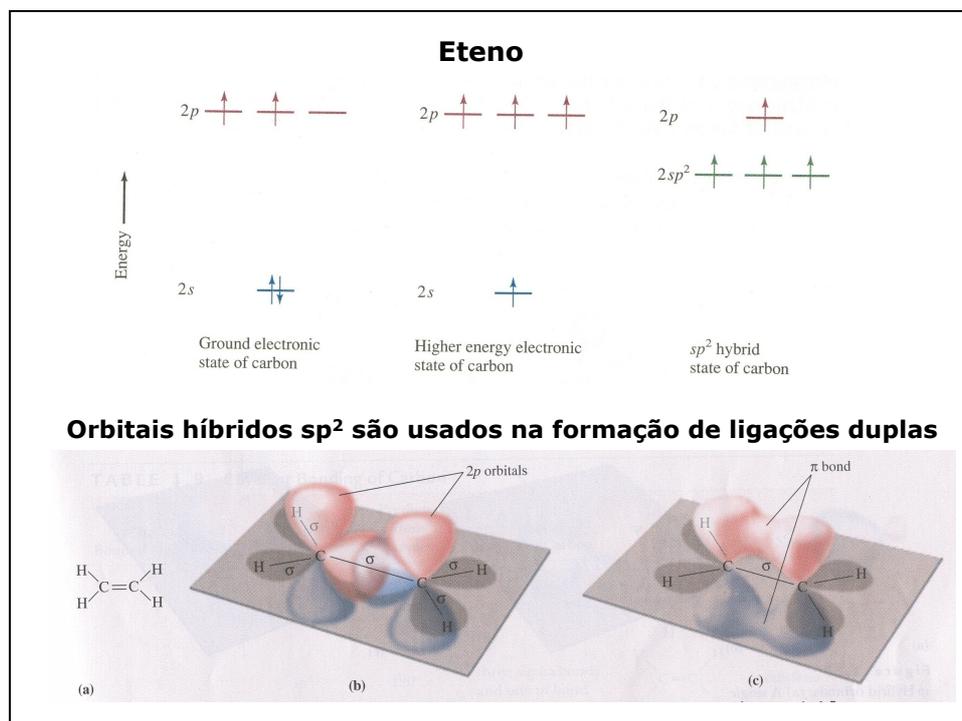
| Hydrogen halide  | Bond length (Å) | Bond strength |        |
|--|-----------------|---------------|--------|
|  |                 | kcal/mol      | kJ/mol |
| H—F   | 0.917           | 136           | 571    |
| H—Cl  | 1.2746          | 103           | 432    |
| H—Br  | 1.4145          | 87            | 366    |
| H—I   | 1.6090          | 71            | 298    |

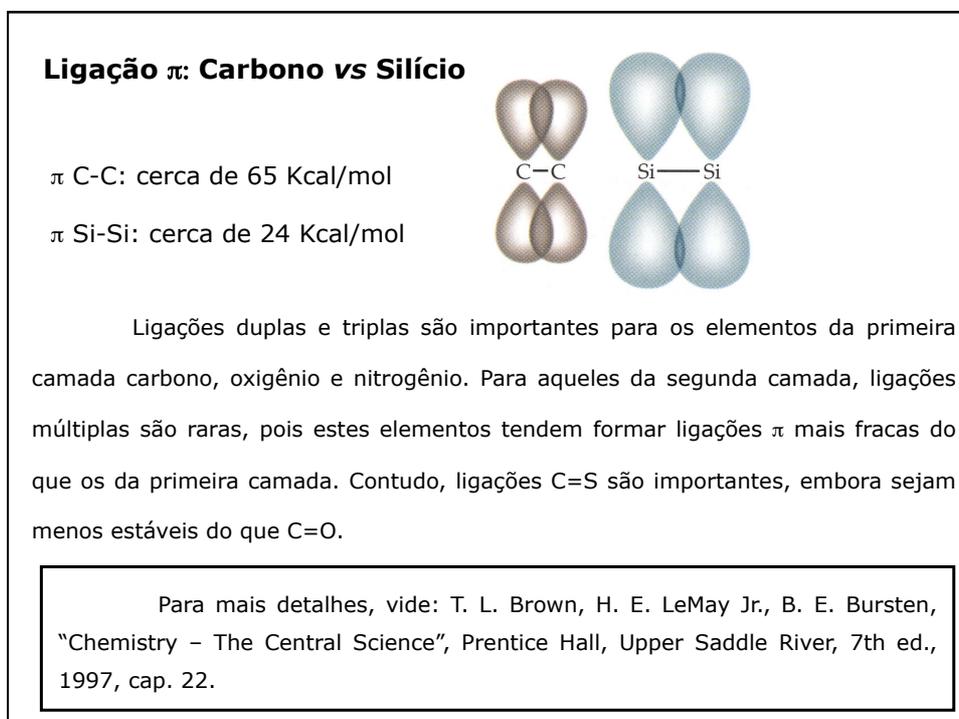
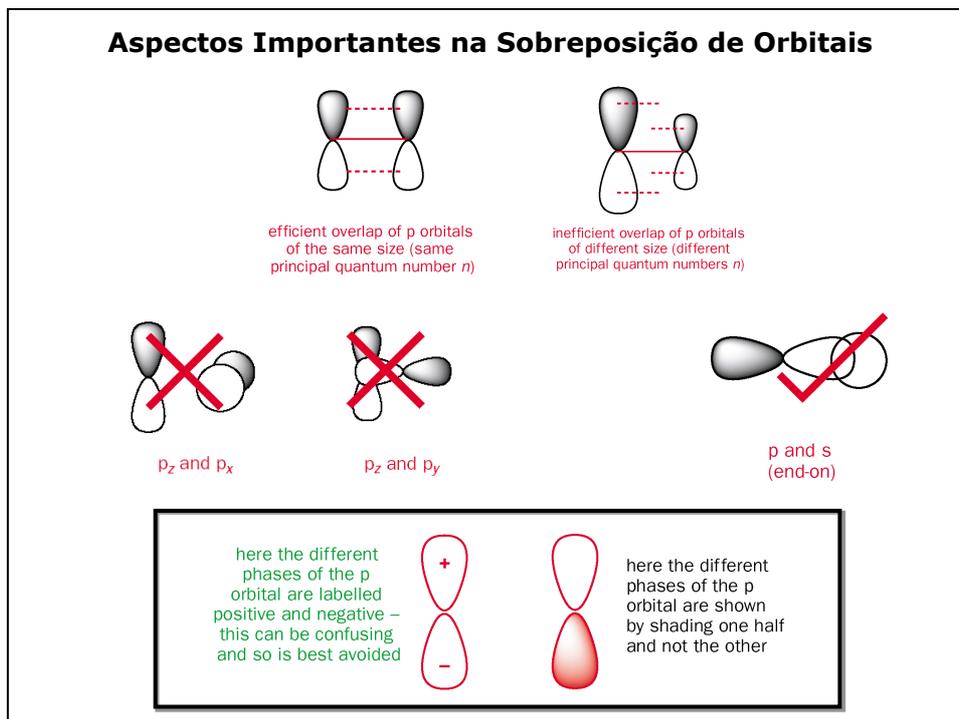
### 2.3. Orbitais Híbridos $sp^2$

Orbitais  $sp^2$ :

- i) Combinação de um orbital atômico s e de dois orbitais atômicos p formam três orbitais  $sp^2$ .
- ii) Os três orbitais  $sp^2$  têm energia equivalente.
- iii) Ângulos de ligação de aproximadamente  $120^\circ$ .

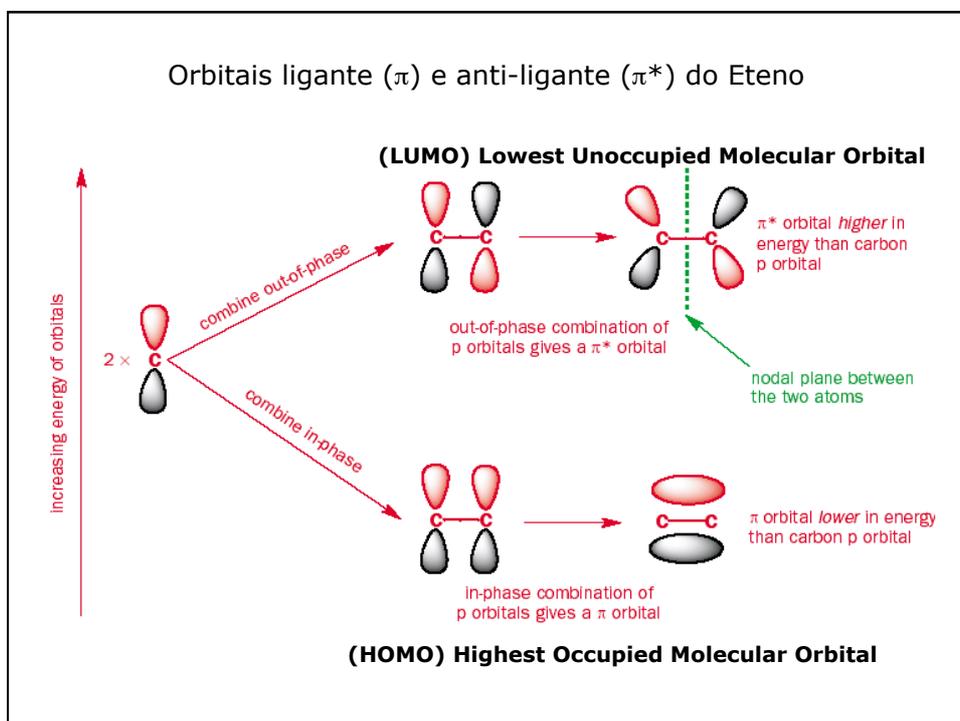


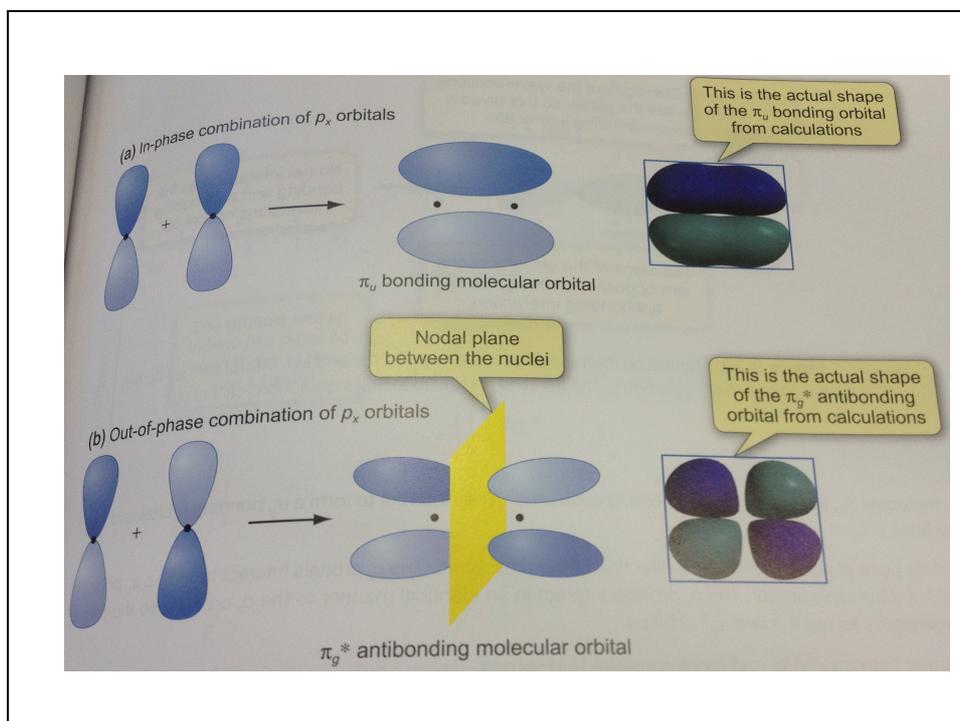




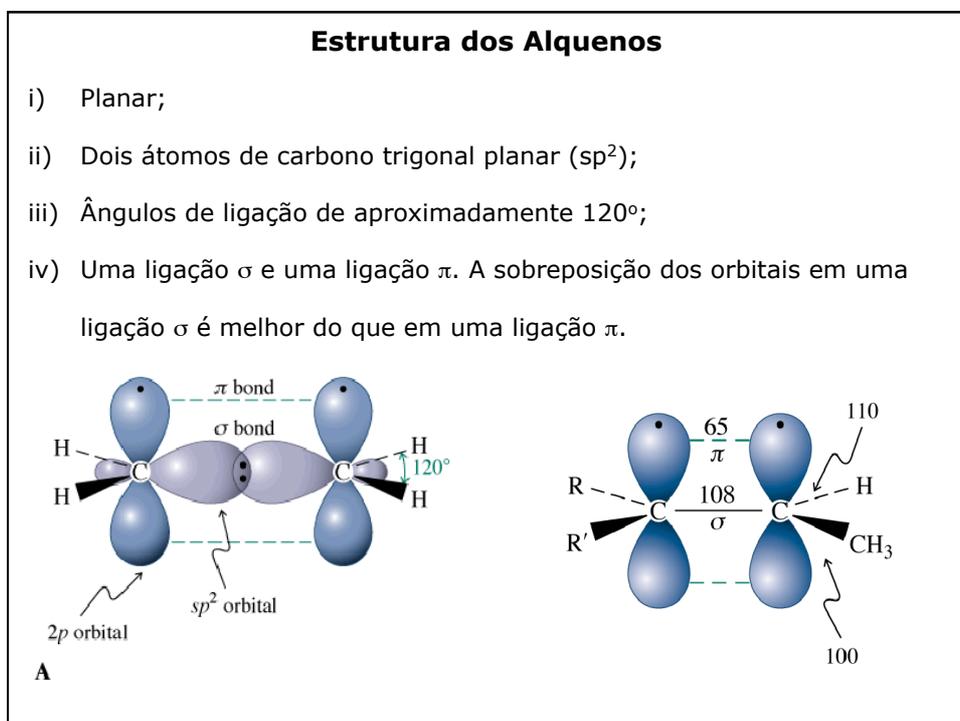
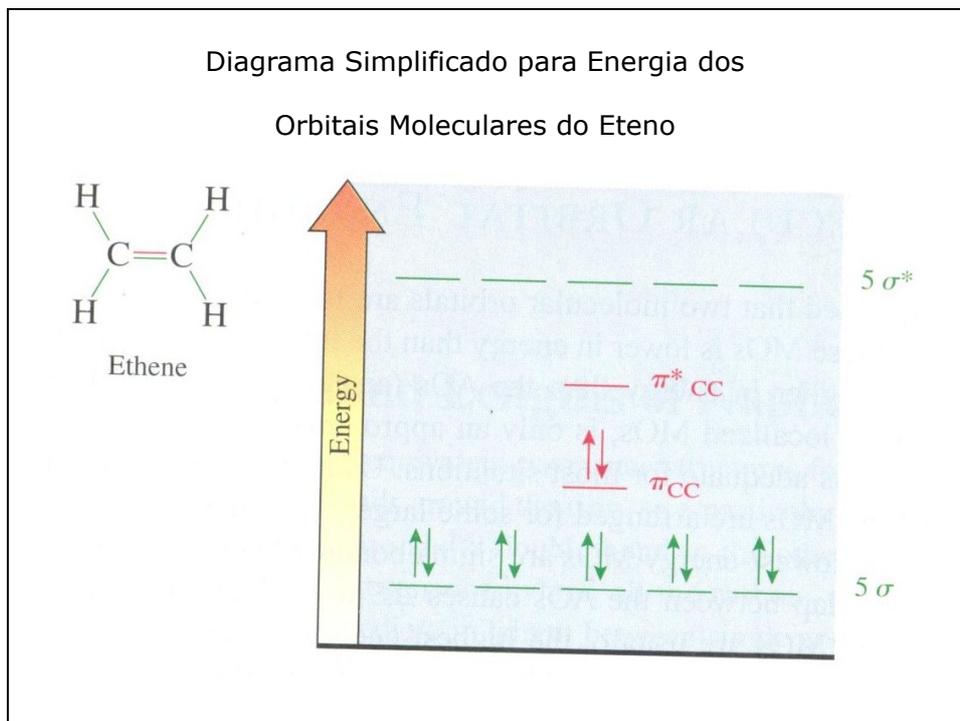
### Ligação $\pi$

- ✓ Ligação covalente formada pela sobreposição de orbitais paralelos  $2p_z$ : formam um orbital ligante e outro anti-ligante.
- ✓ No estado fundamental, ambos os elétrons estão no orbital ligante ( $\pi$ ) e o orbital anti-ligante ( $\pi^*$ ) fica vazio.
- ✓ A rotação não é livre para uma ligação dupla.
- ✓ Os seis átomos de uma ligação dupla estão no mesmo plano, com ângulos próximos a  $120^\circ$ .
- ✓ Ligações duplas são menores do que as correspondentes simples, pois a estabilidade máxima é obtida quando os orbitais p se sobrepõem o máximo possível.
- ✓ A ligação  $\pi$  C-C é mais fraca do que a ligação  $\sigma$ .





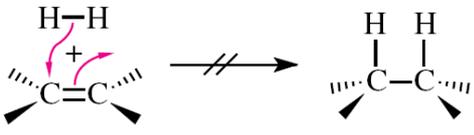
Como deve ser o Diagrama Simplificado para  
Energia dos  
Orbitais Moleculares do Eteno?



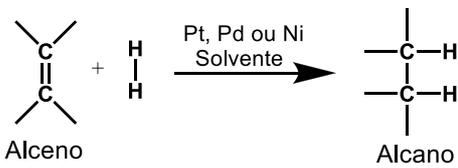


**Hidrogenação Catalítica**

✓ A reação de adição de H<sub>2</sub> a um alqueno em uma única etapa não é conhecida!



✓ Reações de hidrogenação são realizadas na presença de um catalisador.

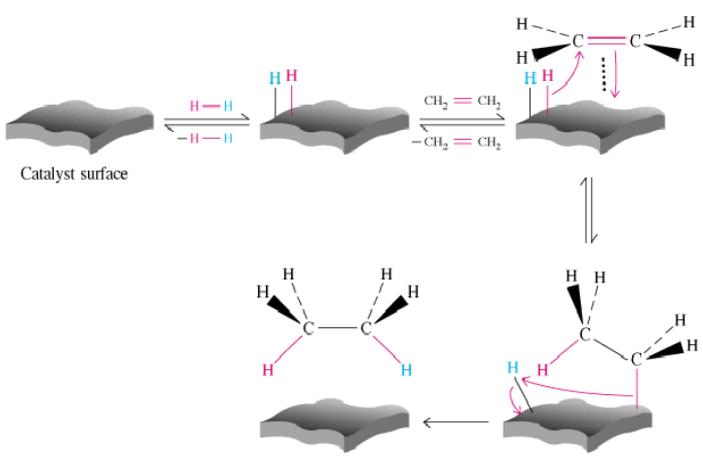


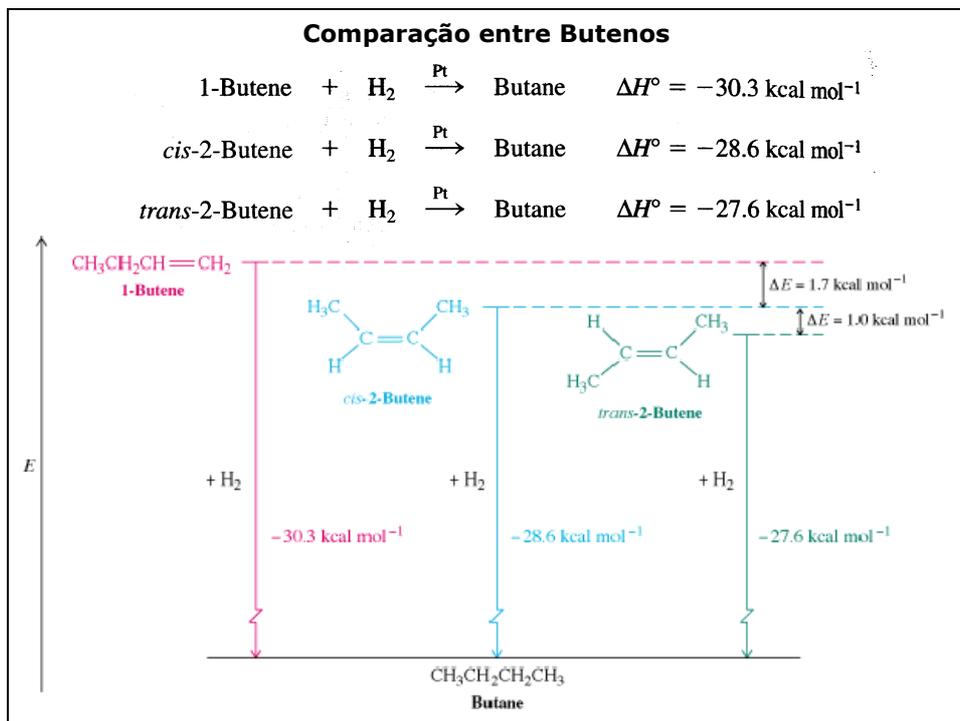
✓ Solventes mais utilizados em hidrogenações: MeOH, EtOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e AcOEt.

**Hidrogenação Catalítica**

✓ A principal função do catalisador é a ativação do hidrogênio para gerar uma ligação metal-hidrogênio na superfície do catalisador.

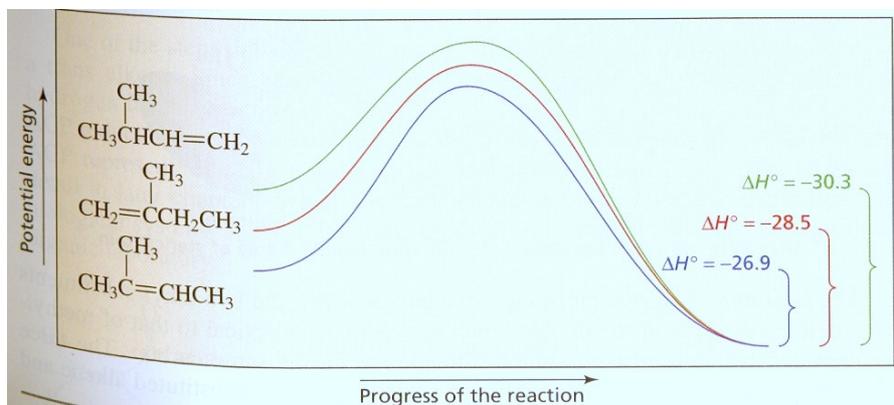
✓ Sem o metal, a clivagem da ligação H-H seria energeticamente proibitiva.





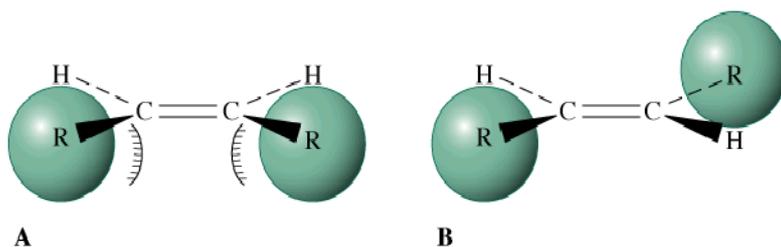
**Estabilidade Relativa de Alquenos: Generalizações Importantes**

- ✓ A estabilidade relativa dos alquenos aumenta com o aumento da substituição. Motivo: Os orbitais p de uma ligação  $\pi$  podem ser estabilizados por grupos alquila através de hiperconjugação.

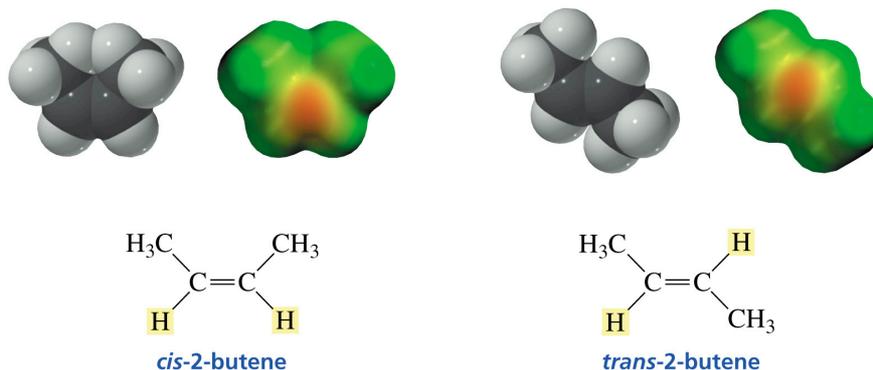


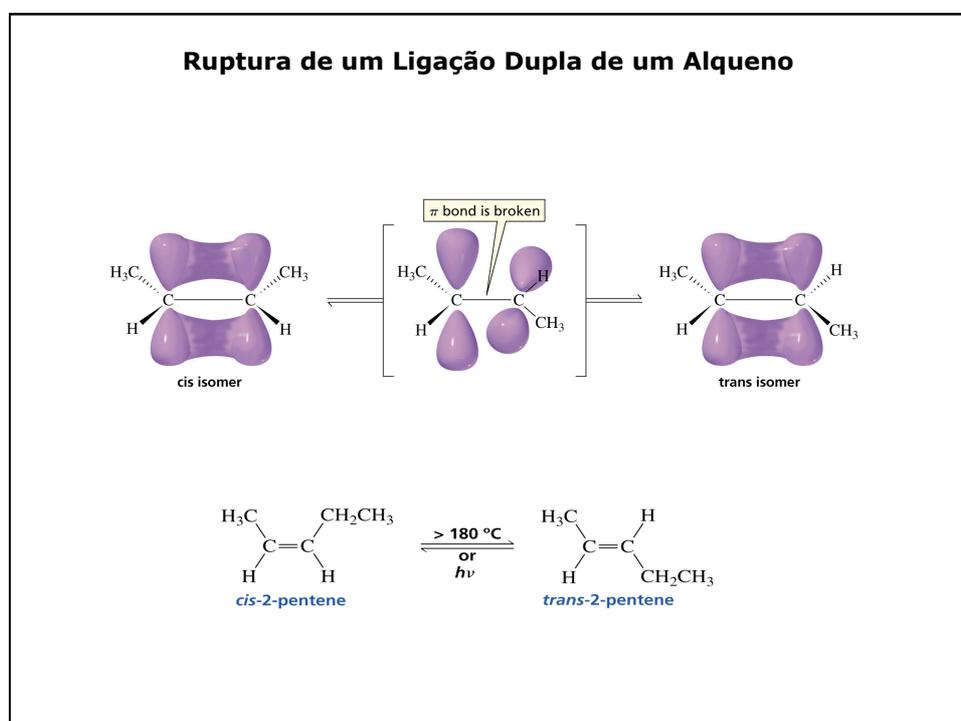
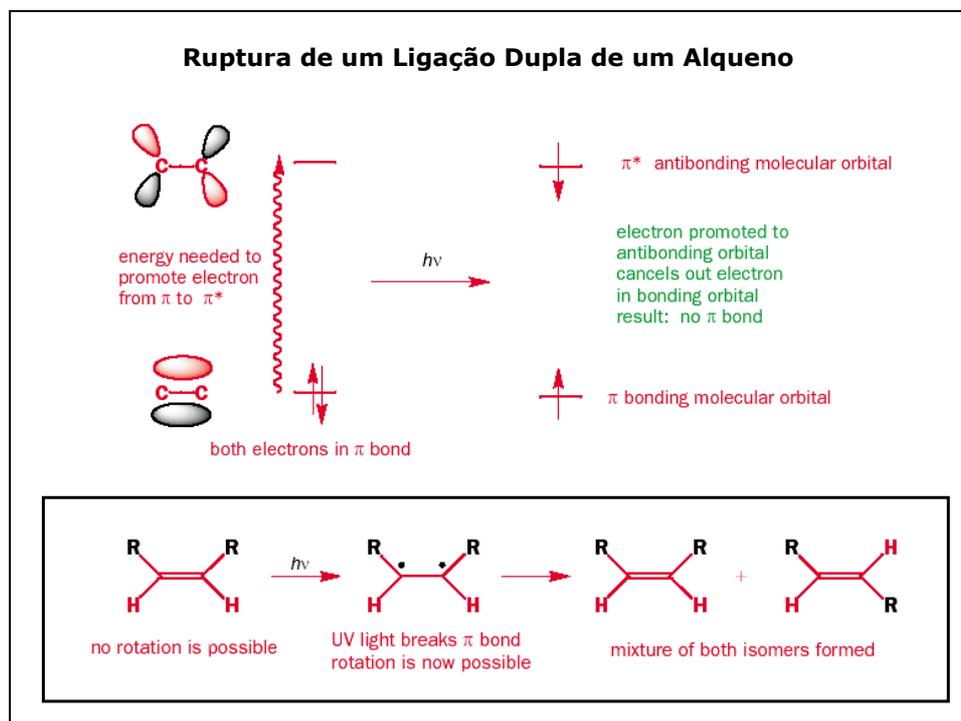
**Estabilidade Relativa de Alquenos: Generalizações Importantes**

- ✓ Isômeros *trans* são normalmente mais estáveis do que os correspondentes *cis*. Exceção: cicloalquenos.



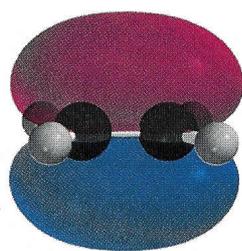
**Estabilidade Relativa de Alquenos: Generalizações Importantes**



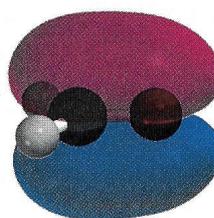


### Aldeídos e Cetonas

- ✓ Grupo carbonílico pode ser compreendido como um análogo oxigenado de um alqueno



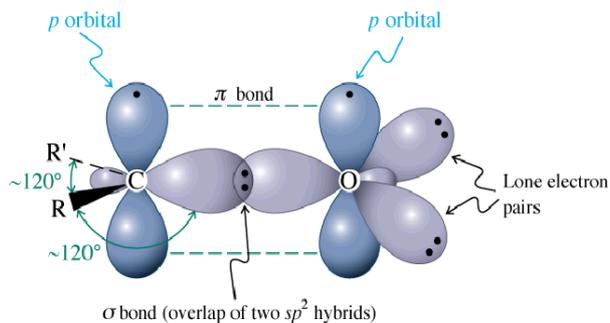
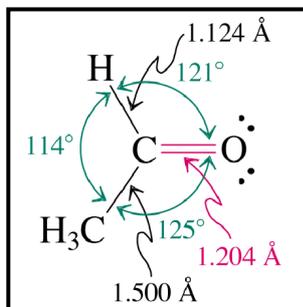
(a) Ethylene



(b) Formaldehyde

### Aldeídos e Cetonas

- ✓ Grupo funcional em aldeídos e cetonas é trigonal planar. Ângulos de ligação são aproximadamente  $120^\circ$ .
- ✓ Hibridização do C e do O é  $sp^2$ .

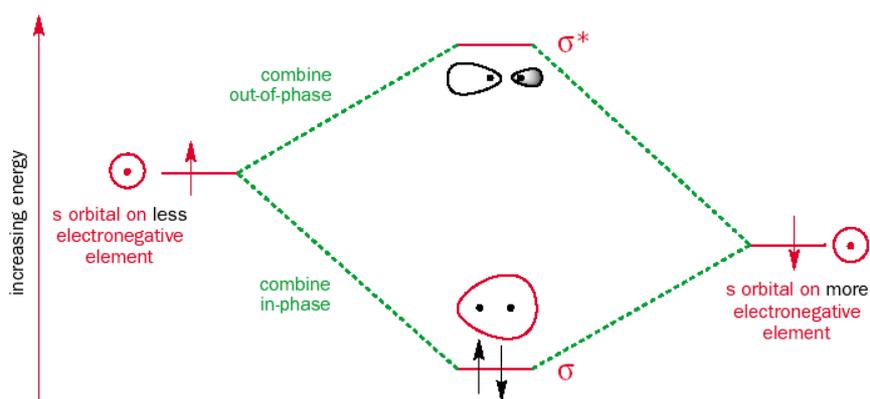


Como podem ser explicadas as diferenças nos comprimentos de ligação e de energia de ligação mostradas abaixo?

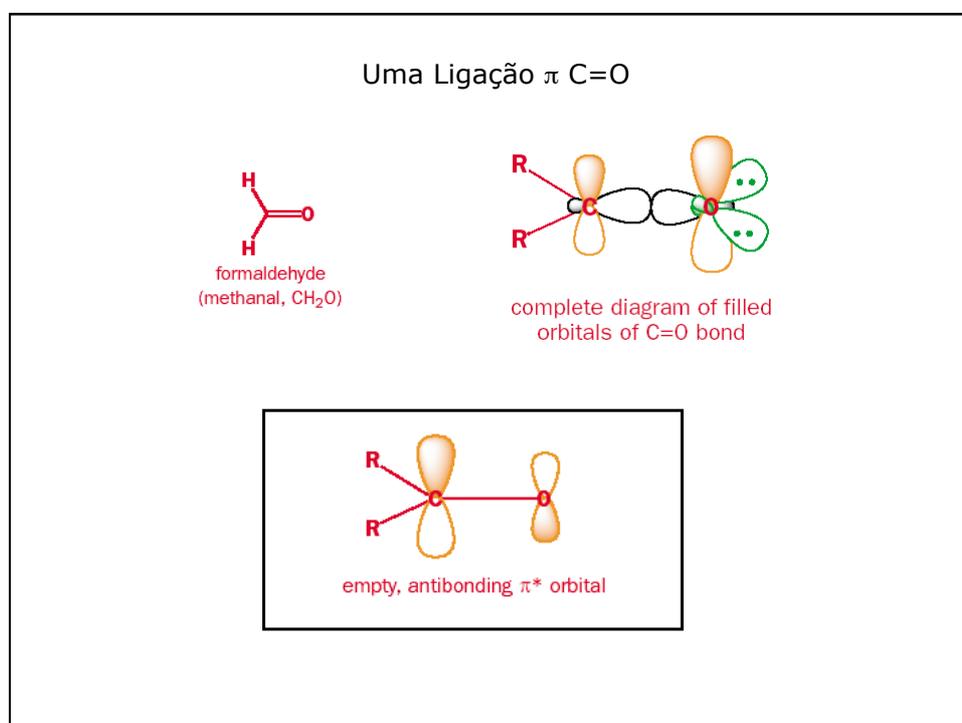
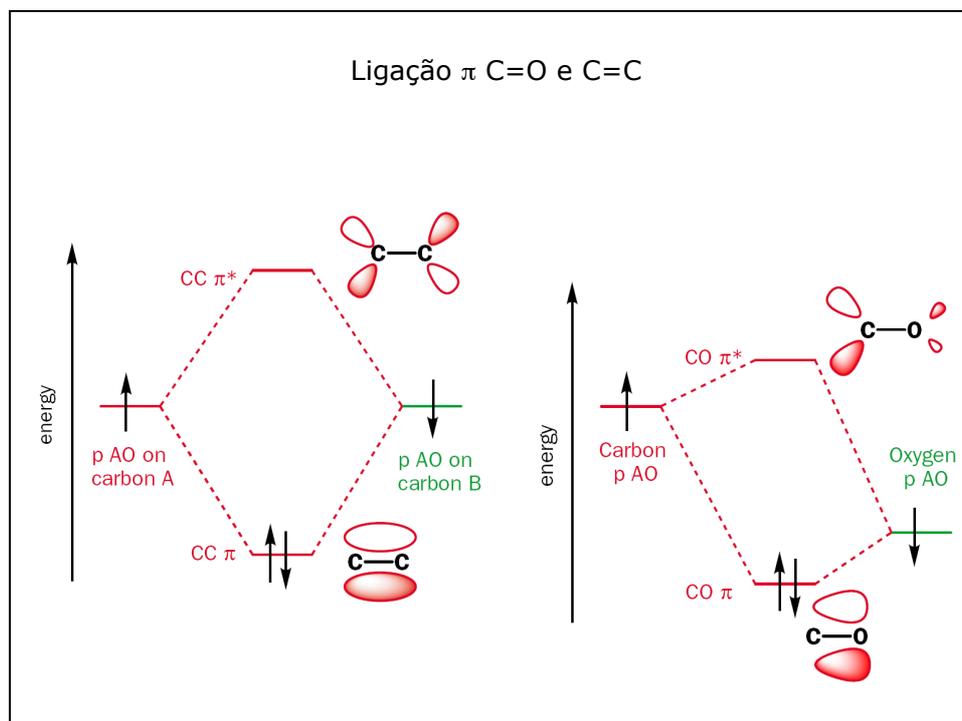
|                             |       |       |         |         |
|-----------------------------|-------|-------|---------|---------|
|                             |       |       |         |         |
| comprimento de ligação (Å)  | ~1,54 | ~1,32 | ~1,34   | ~1,21   |
| força de ligação (kcal/mol) | 83-85 | 85-91 | 146-151 | 173-181 |

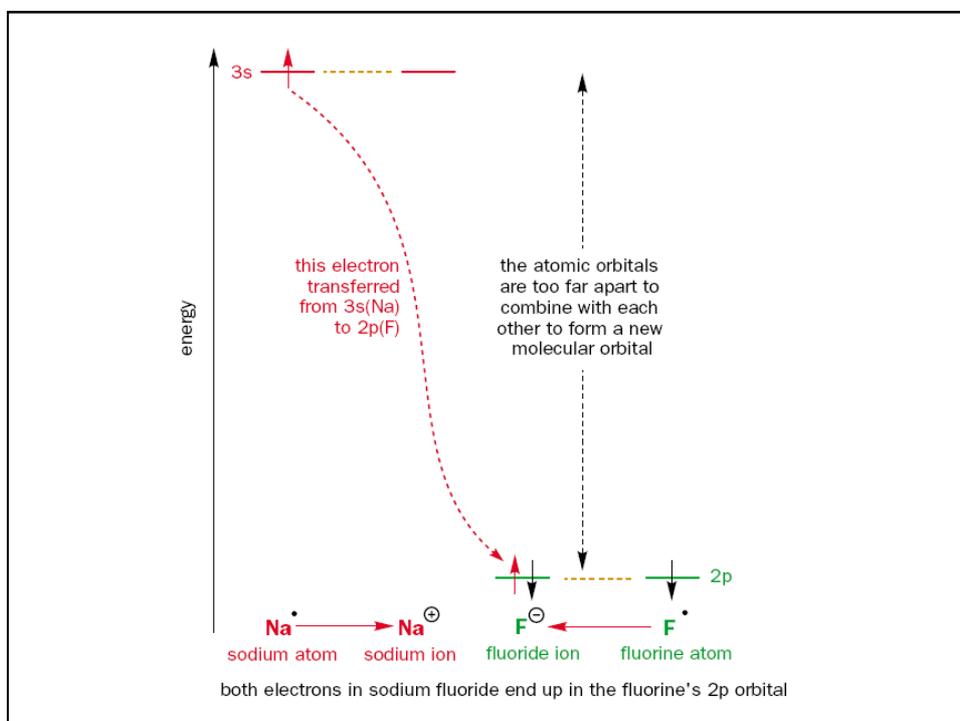
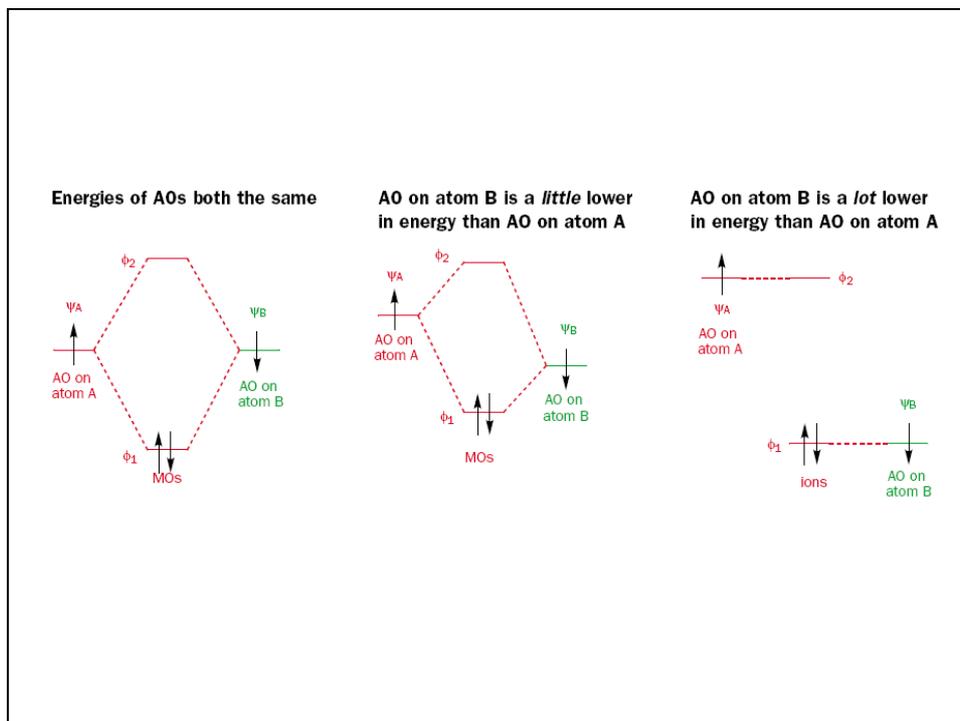
Um alto valor de energia de ligação não implica necessariamente em baixa reatividade.

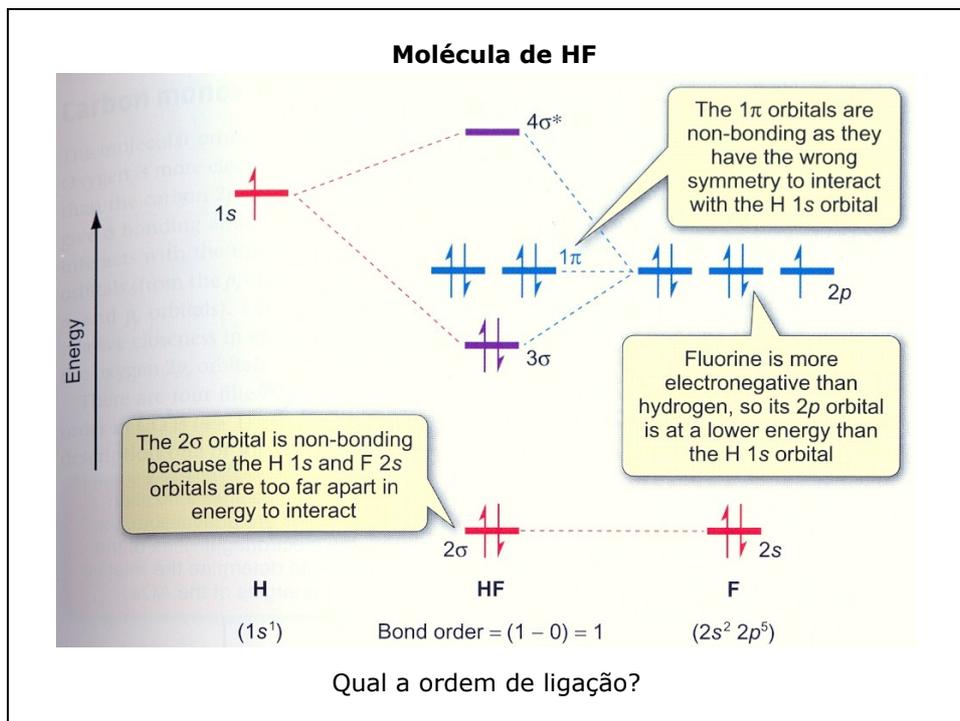
Orbitais moleculares para moléculas de eletronegatividade diferente:



The more electronegative an atom is, the lower in energy its AOs and so any electrons in them are held more tightly.







| H          | C                       | N                       | O                       | F                       |
|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| -13.6 — 1s | -10.7 — p               | -12.9 — p               | -15.9 — p               | -18.6 — p               |
|            | -12.9 — sp <sup>3</sup> | -16.1 — sp <sup>3</sup> | -20.0 — sp <sup>3</sup> | -24.4 — sp <sup>3</sup> |
|            | -13.6 — sp <sup>2</sup> | -17.1 — sp <sup>2</sup> | -21.4 — sp <sup>2</sup> | -25.8 — sp <sup>2</sup> |
|            | -15.1 — sp              | -19.3 — sp              | -24.2 — sp              | -29.4 — sp              |
|            | -19.4 — s               | -25.6 — s               | -32.4 — s               | -40.1 — s               |

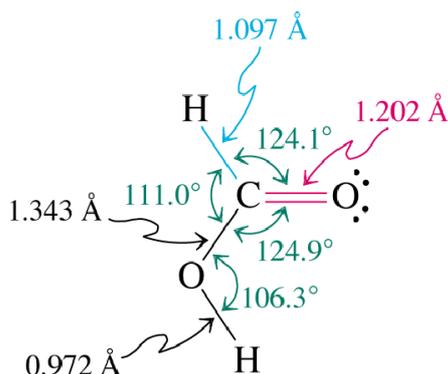
**Fig. 1.57** Atomic orbital energies for hybrid orbitals in eV

Para mais detalhes, vide: I. Fleming, "Molecular Orbitals and Organic Reactions, Reference Edition", Wiley, 2010, cap. 1.

### Ácidos Carboxílicos

Ácido fórmico:

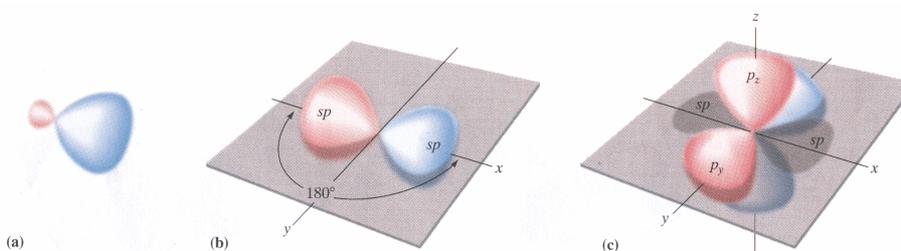
- i) planar;
- ii) carbono carbonílico é trigonal planar.



### 2.4. Orbitais Híbridos sp

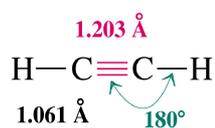
Orbitais sp:

- i) Combinação de um orbital atômico s e de um orbital atômico p formam dois orbitais sp;
- ii) Os dois orbitais sp têm energia equivalente;
- iii) ângulos de ligação de aproximadamente 180 °.



**Orbitais híbridos sp são usados na formação de ligações triplas**

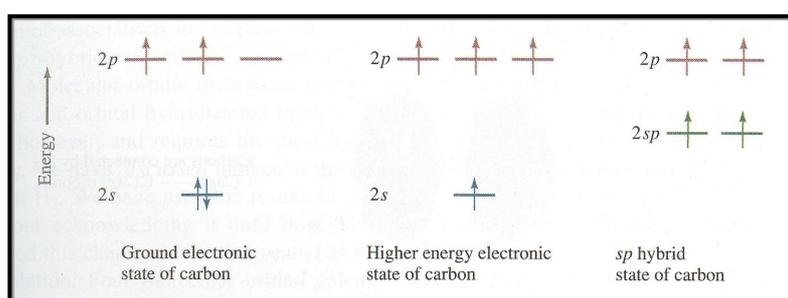
Exemplo: Etino (nome comum: acetileno)



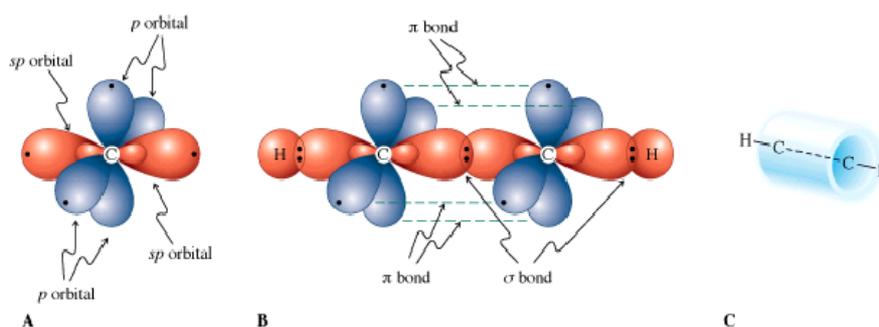
Três ligações carbono - carbono:

uma ligação  $\sigma$  (sp - sp)

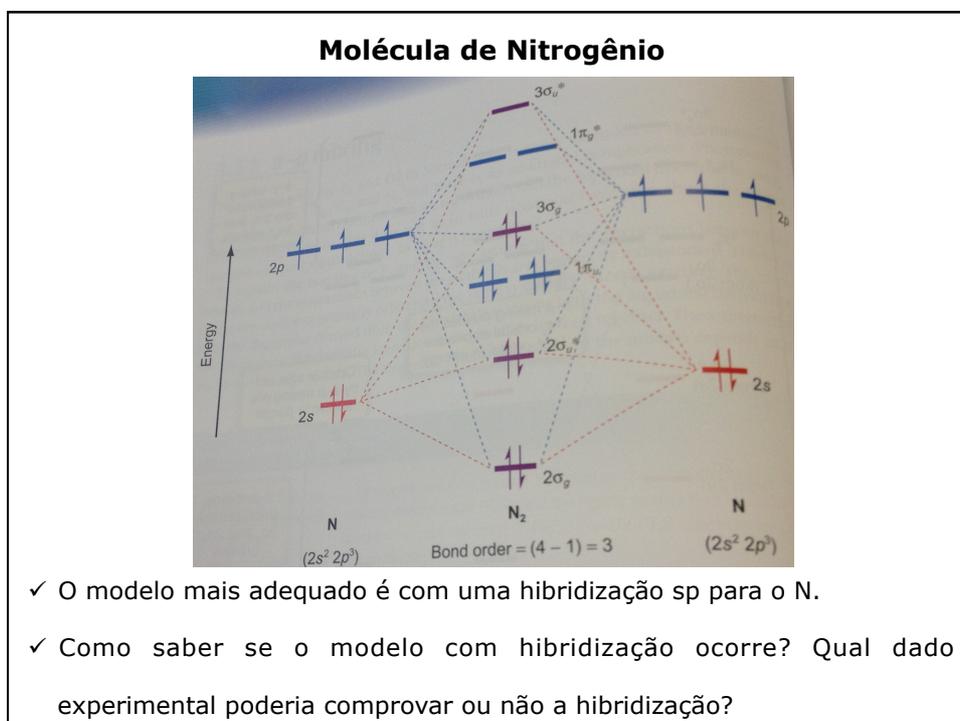
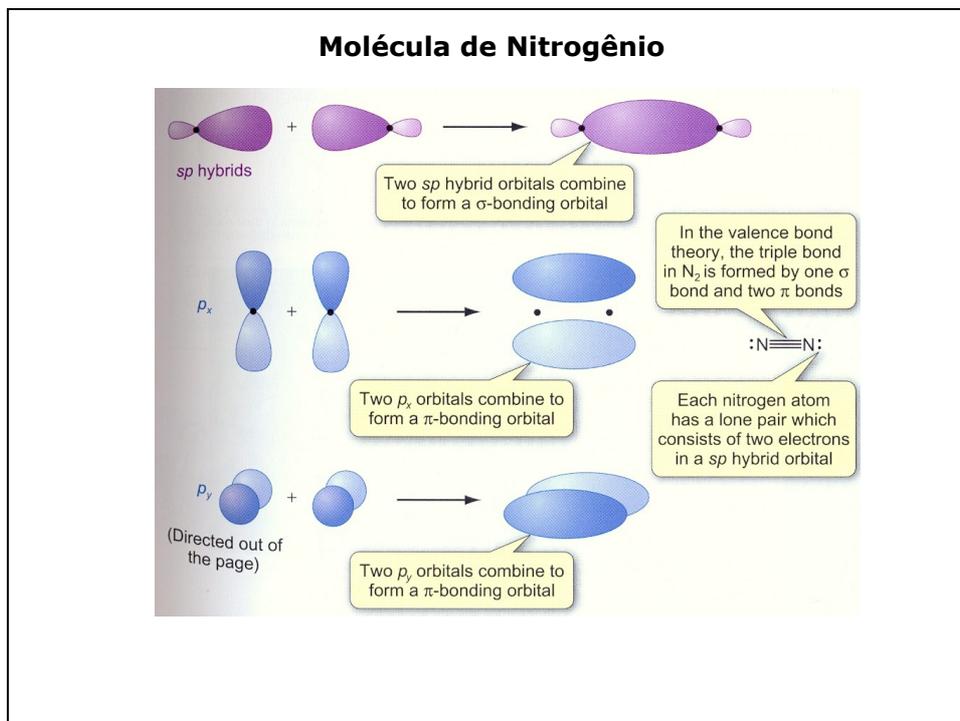
duas ligações  $\pi$  (p - p)



**Acetileno**



Como deve ser o Diagrama Simplificado para Energia dos Orbitais Moleculares do Acetileno?



Comparação das Energias e dos Comprimentos de ligações C-C e C-H em Hidrocarbonetos:

| Molecule   | Bond | Bond Orbital Overlap       | Bond Length (Å) | Bond Strength [kcal/mol (kJ/mol)] |
|--|------|----------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C}- & \text{C}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$        | C—C  | $sp^3-sp^3$                | 1.54            | 90 (377)                          |
|  | C—H  | $sp^3-1s$                  | 1.11            | 98 (410)                          |
| $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ | C—C  | $sp^2-sp^2, 2p-2p$         | 1.34            | 146 (611)                         |
|  | C—H  | $sp^2-1s$                  | 1.10            | 104 (435)                         |
| $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$   | C—C  | $sp-sp, \text{two } 2p-2p$ | 1.21            | 200 (837)                         |
|  | C—H  | $sp-1s$                    | 1.08            | 125 (523)                         |

Ligações são menores com o aumento do caráter s, já que conforme a porcentagem de caráter s aumenta em um orbital híbrido, o orbital torna-se mais parecido com um orbital s e, conseqüentemente, é mantido mais fortemente pelo núcleo do que um orbital com menor caráter s.

