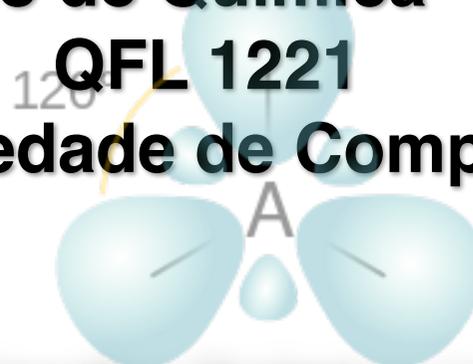
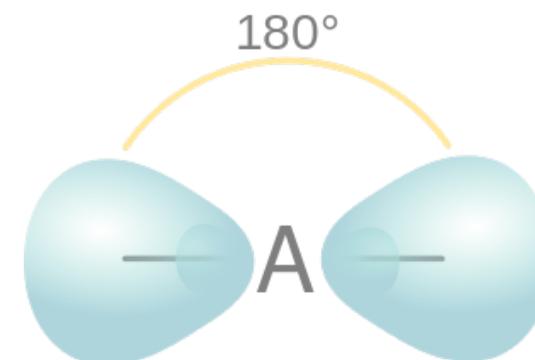


Instituto de Química – USP
QFL 1221

Estrutura & Propriedade de Compostos Orgânicos



Tópico 2. Ligações Químicas Localizadas





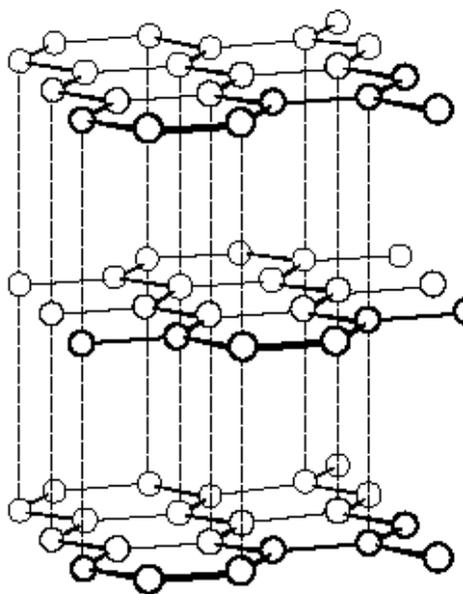
Literatura Recomendada

- **Atkins, Jones, Princípios de Química:** cap. 2 e 3
- **Clayden, Greeves, Warren, Wothers:** cap. 4
- **McMurry (6ª ou 7ª ed.):** cap. 1
- **Bruice (4ª ou 5ª ed.):** cap. 1
- **Solomons, Fryhle (9ª ed.):** cap. 2
- **Volhardt (4ª ou 5ª ed.):** cap 1

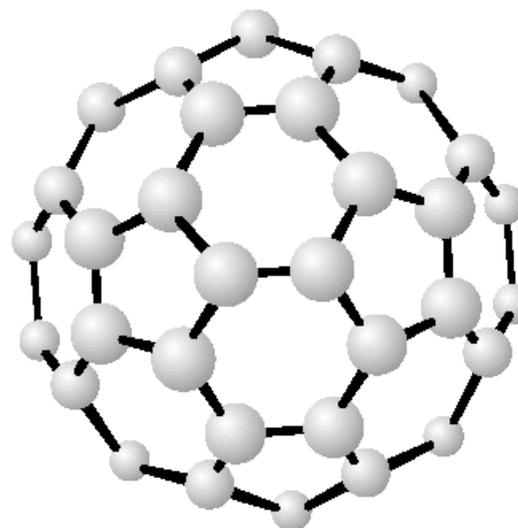


Estrutura e Propriedade

“Todas as moléculas dão simplesmente um grupo de átomos conectados pelos elétrons, gerando uma forma tridimensional definida. Um composto não é determinado somente pelos átomos que ele contém, mas também pelo arranjo espacial destes átomos no espaço – a forma da molécula. Tanto grafite quanto o fulereno são compostos somente de átomos de carbono, mas mesmo assim suas propriedades químicas e físicas são completamente diferentes.”



grafite



fulereno



Ligação Química Localizada

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.

Ligação química localizada

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

- Orbital ligante: tem uma energia menor do que a dos dois orbitais atômicos.
- Orbital anti-ligante: tem uma energia maior. Permanece vazio no estado fundamental.



σ antiligante (σ^*)

π antiligante (π^*)

não-ligante (n)

π ligante (π)

σ ligante (σ)



Orbital

“Wavefunction depending explicitly on the spatial coordinates of only one electron.” – IUPAC, Gold Book (24/02/2014)

Orbital atômico

“One-electron wavefunction obtained as a solution of the Schrödinger equation for an atom.” – IUPAC, Gold Book (24/02/2014)

Equação de Schrödinger

$$\left[-\frac{1}{2m} \nabla^2 + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x)$$



Erwin Schrödinger



A função de onda e seu quadrado

A função de onda, Ψ , contém toda informação referente à um dado elétron, no entanto ela carece de significado físico. Por outro lado, o seu quadrado (Ψ^2) é proporcional a densidade de elétrons em um dado espaço.

Exemplo: *A função de onda do orbital 1s do átomo de hidrogênio.*

$$\Psi_{1s} = 2Z^{3/2}e^{-\rho/2} \times (1/4\pi)^{1/2}$$

r = Raio em Bohrs (52,9 pm)

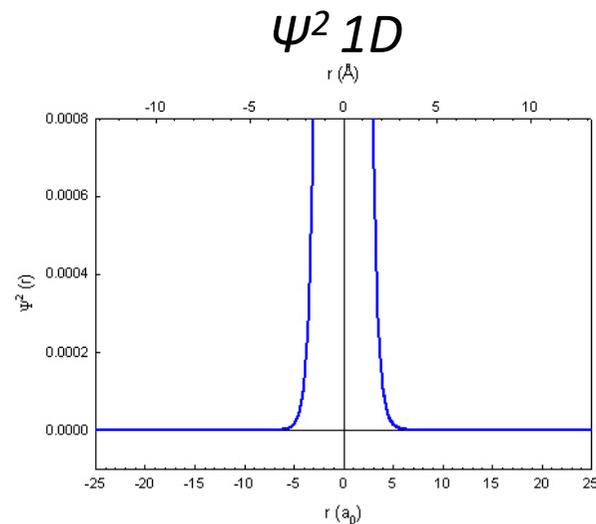
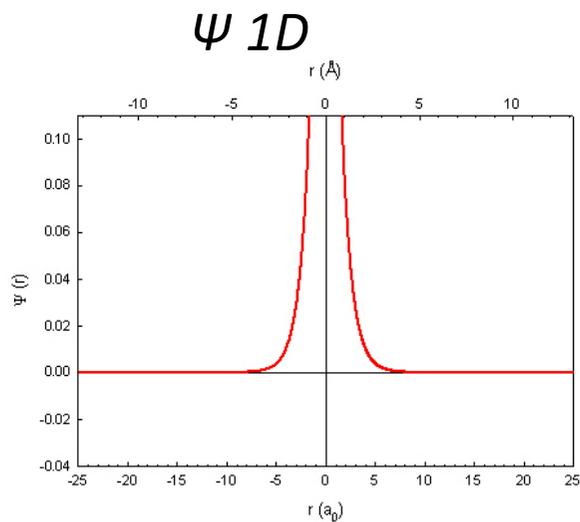
Z = Carga efetiva do núcleo (no caso é 1)

$\rho = 2Zr/n$ onde n é o número quântico principal (no caso é 1)

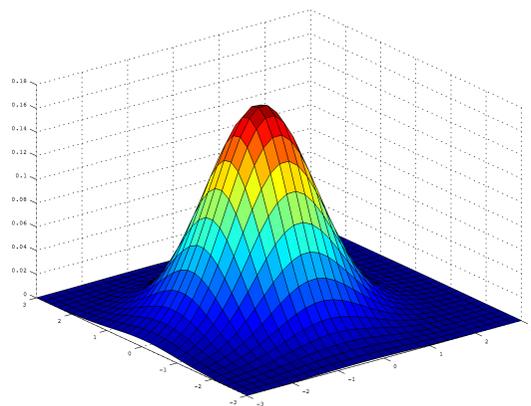


Forma dos orbitais

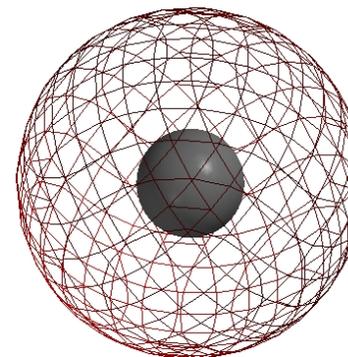
Orbital 1s



ψ^2_{2D}



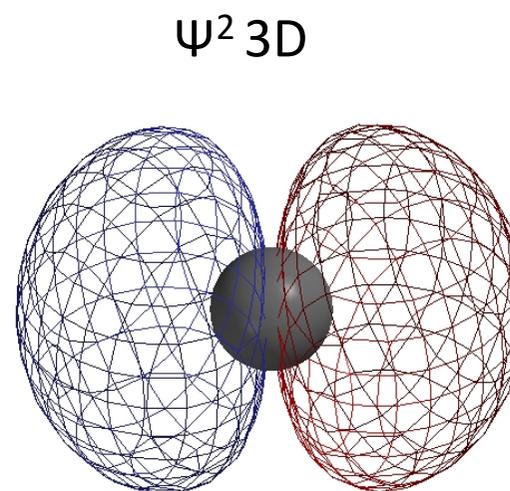
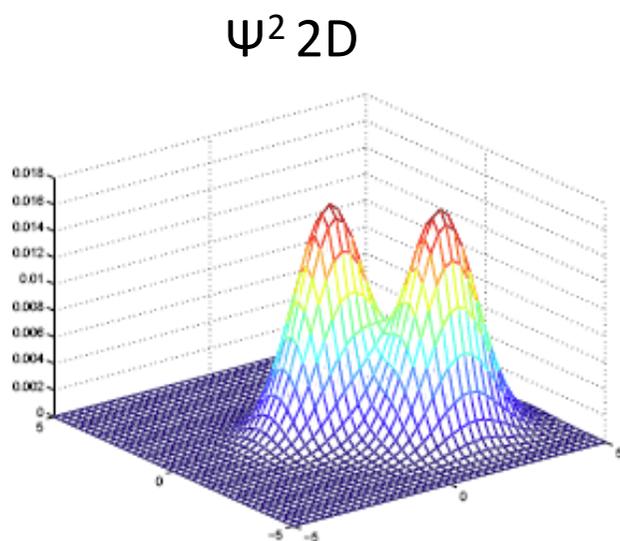
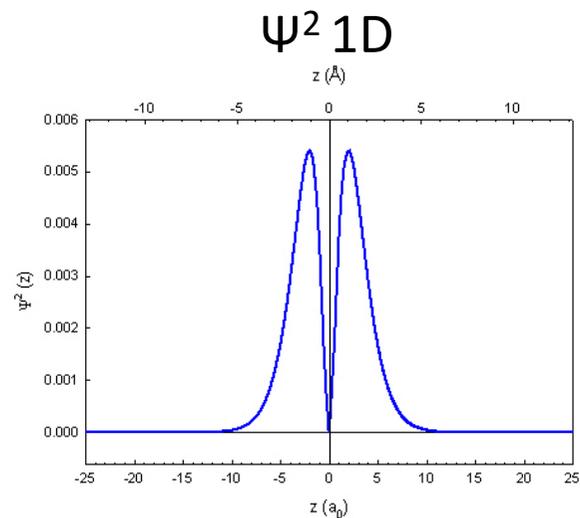
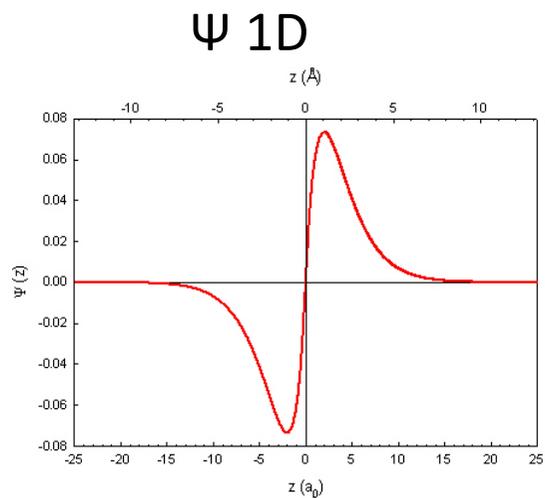
ψ^2_{3D}





Forma dos orbitais

Orbital 2p



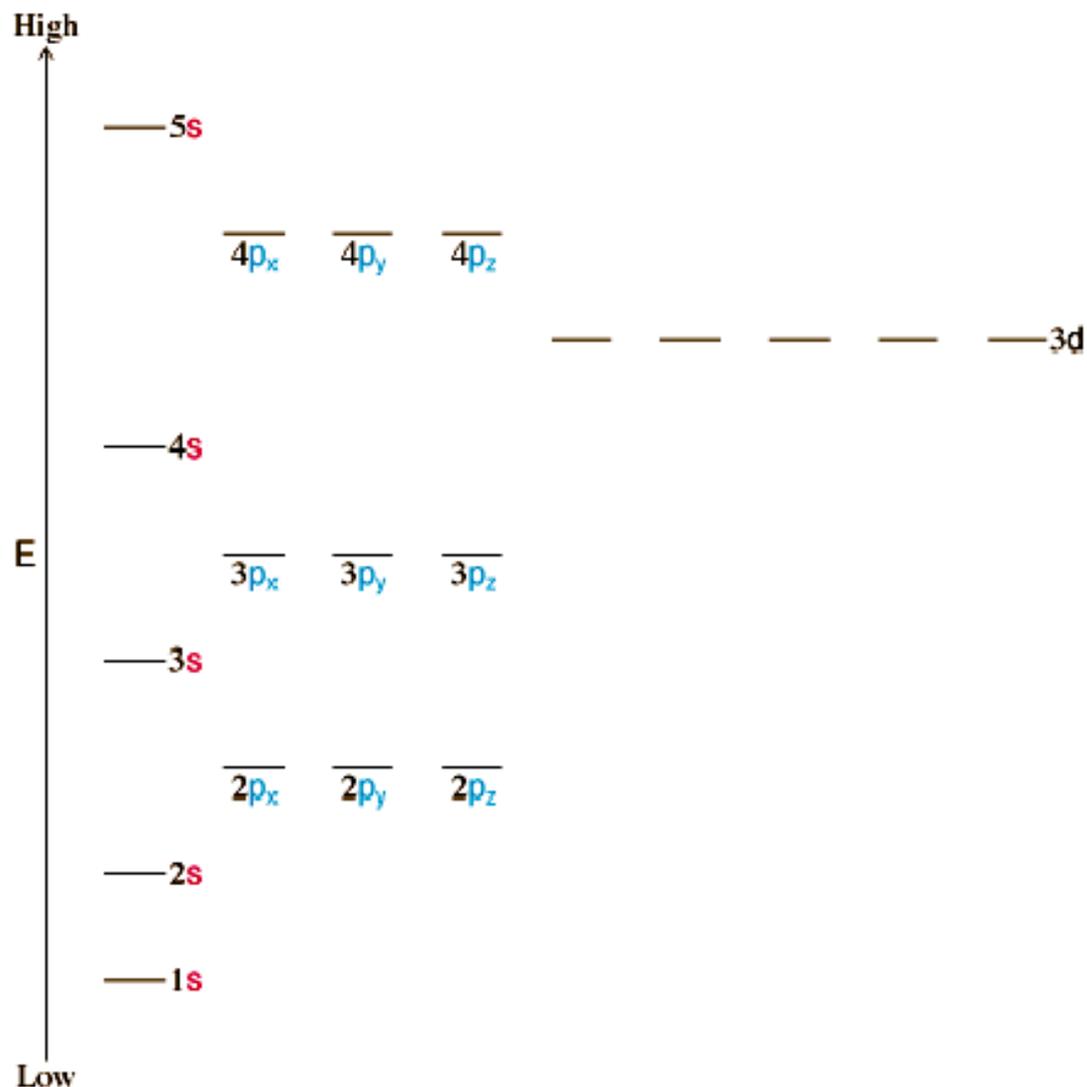


Estrutura Atômica

Distribuição eletrônica

Regras para determinar a configuração eletrônica dos átomos:

- i) Menor para maior energia
- ii) 2 elétrons por orbital
- iii) Para orbitais de energia equivalente: 1 elétron por orbital, depois o segundo

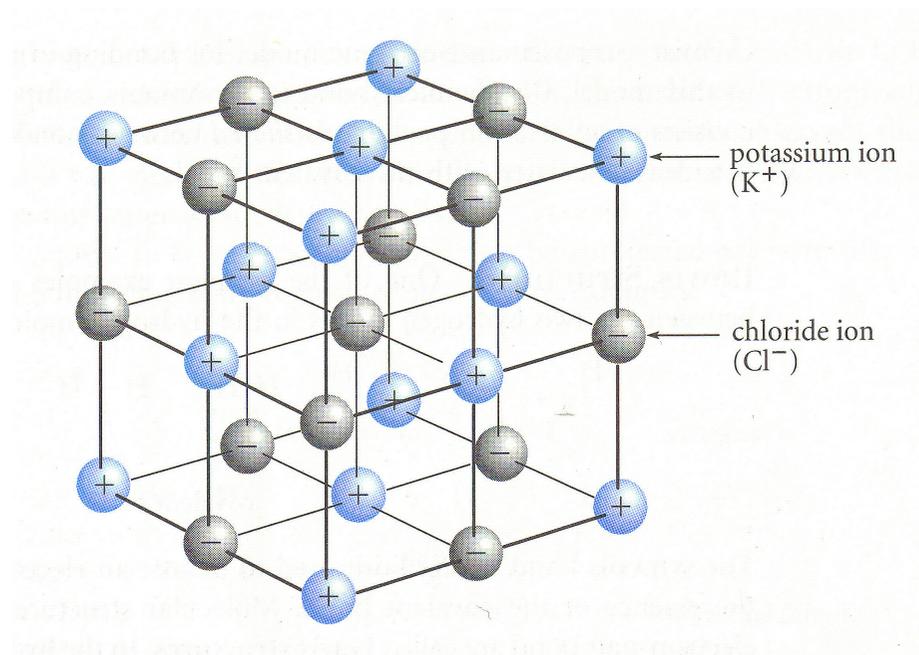




Ligações Químicas

Ligação iônica

- i) Esta baseada na atração eletrostática de dois íons com cargas opostas
- ii) Formada pela transferência de um ou mais elétrons de um átomo para outro para criar íons
- iii) Ocorre com átomos de eletronegatividade diferente
- iv) É a mesma em todas as direções. Não tem orientação preferencial no espaço





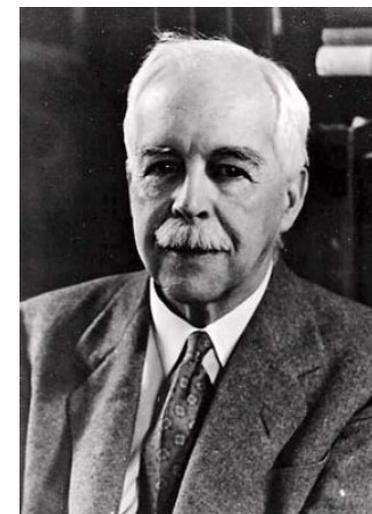
Ligações Químicas

Ligação covalente

- i) Ocorre entre átomos de ametais com eletronegativa iguais ou similares.
- ii) Há o compartilhamento de elétrons.
- iii) O compartilhamento de elétrons decorre da sobreposição de orbitais atômicos.
- iv) É direcional e o formato dos orbitais envolvidos determina onde e como a ligação irá ocorrer.

Estruturas de Lewis

- i) Lewis propôs pela primeira vez a ideia de ligações químicas poderiam ocorrer pelo compartilhamento de elétrons entre átomos.
- ii) Apenas elétrons da camada de valência participam da ligação química.
- iii) Apenas dois elétrons (um de cada átomo) podem formar uma ligação química.



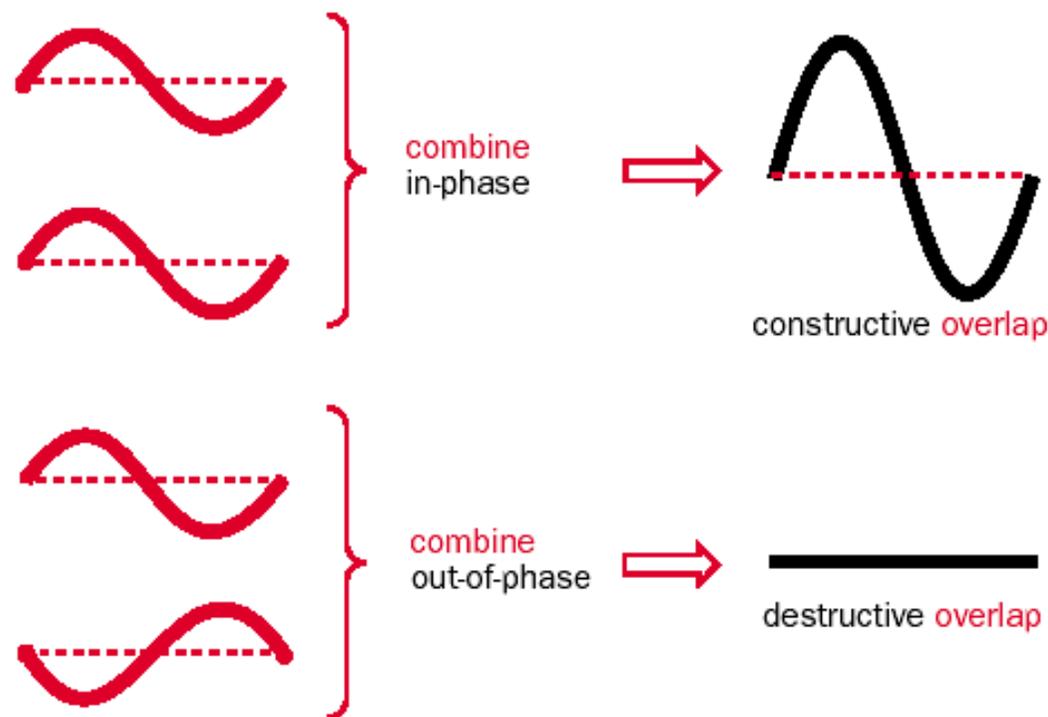
Gilbert Newton Lewis



Ligações Químicas

Sobreposição de orbitais

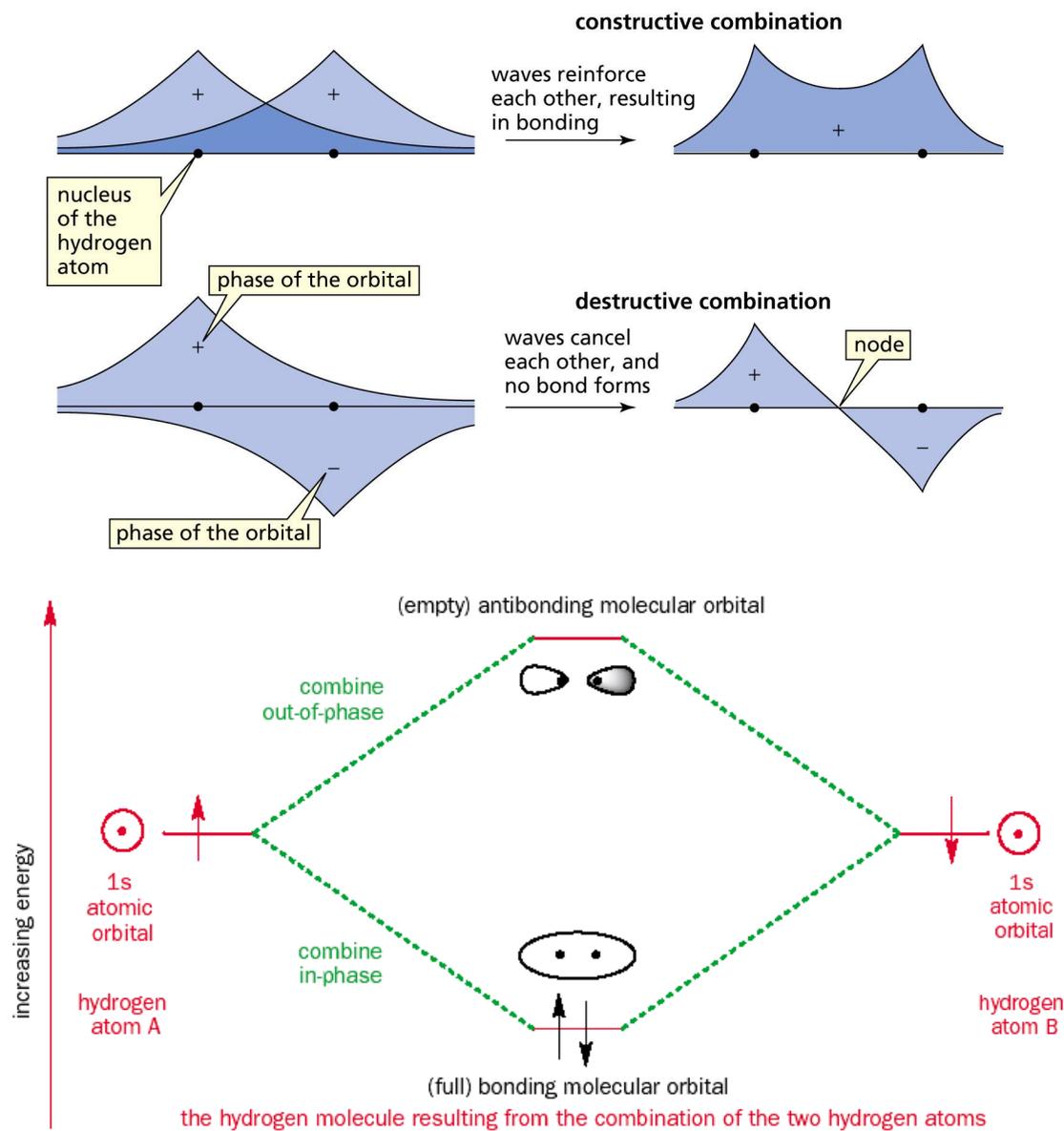
Como os orbitais dependem da função de onda, Ψ , a sobreposição dos orbitais depende de como as funções de onda se sobrepõem. Isto nos leva a duas possibilidades.





Ligações Químicas

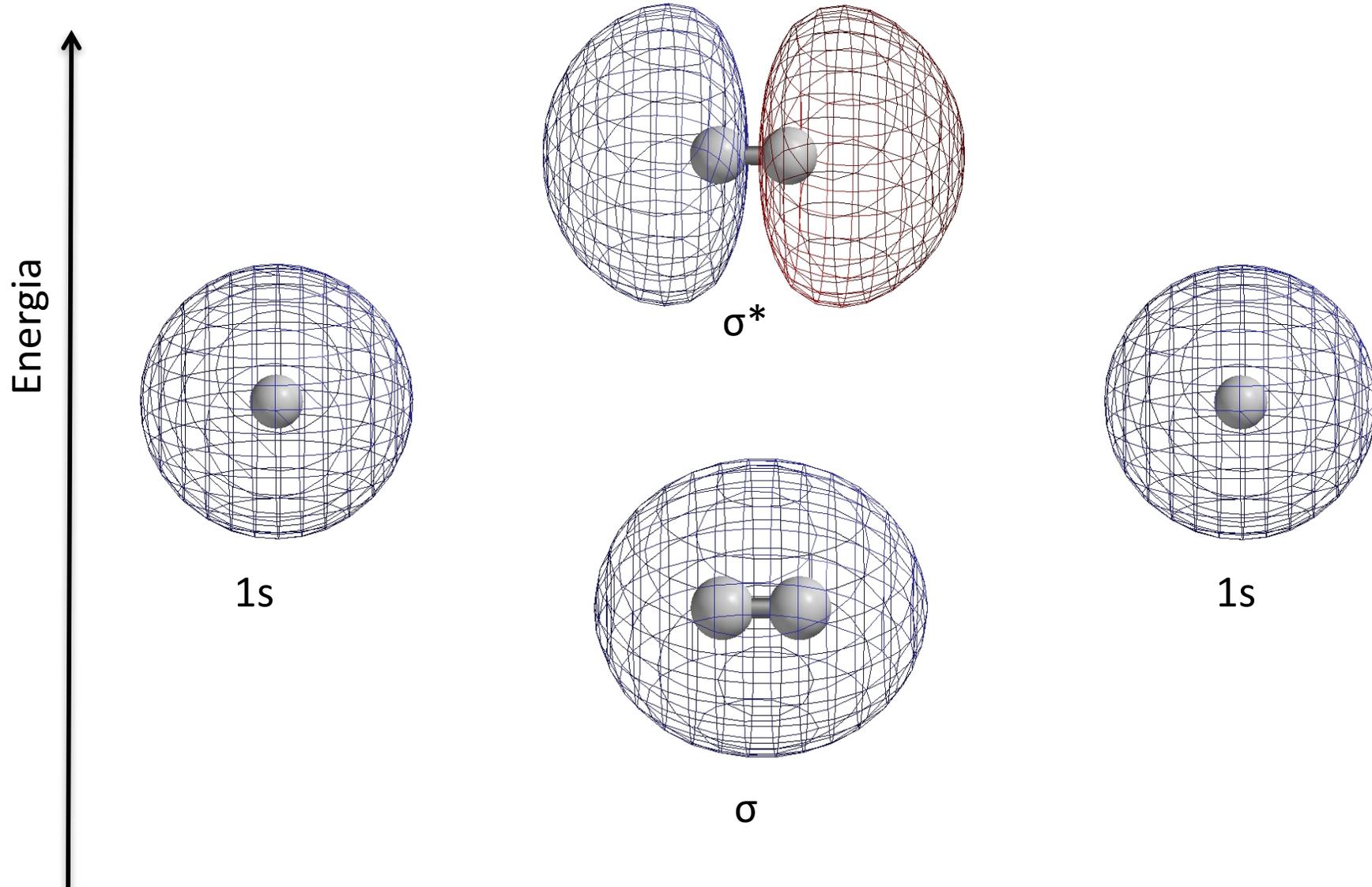
Exemplo: Molécula de hidrogênio





Ligações Químicas

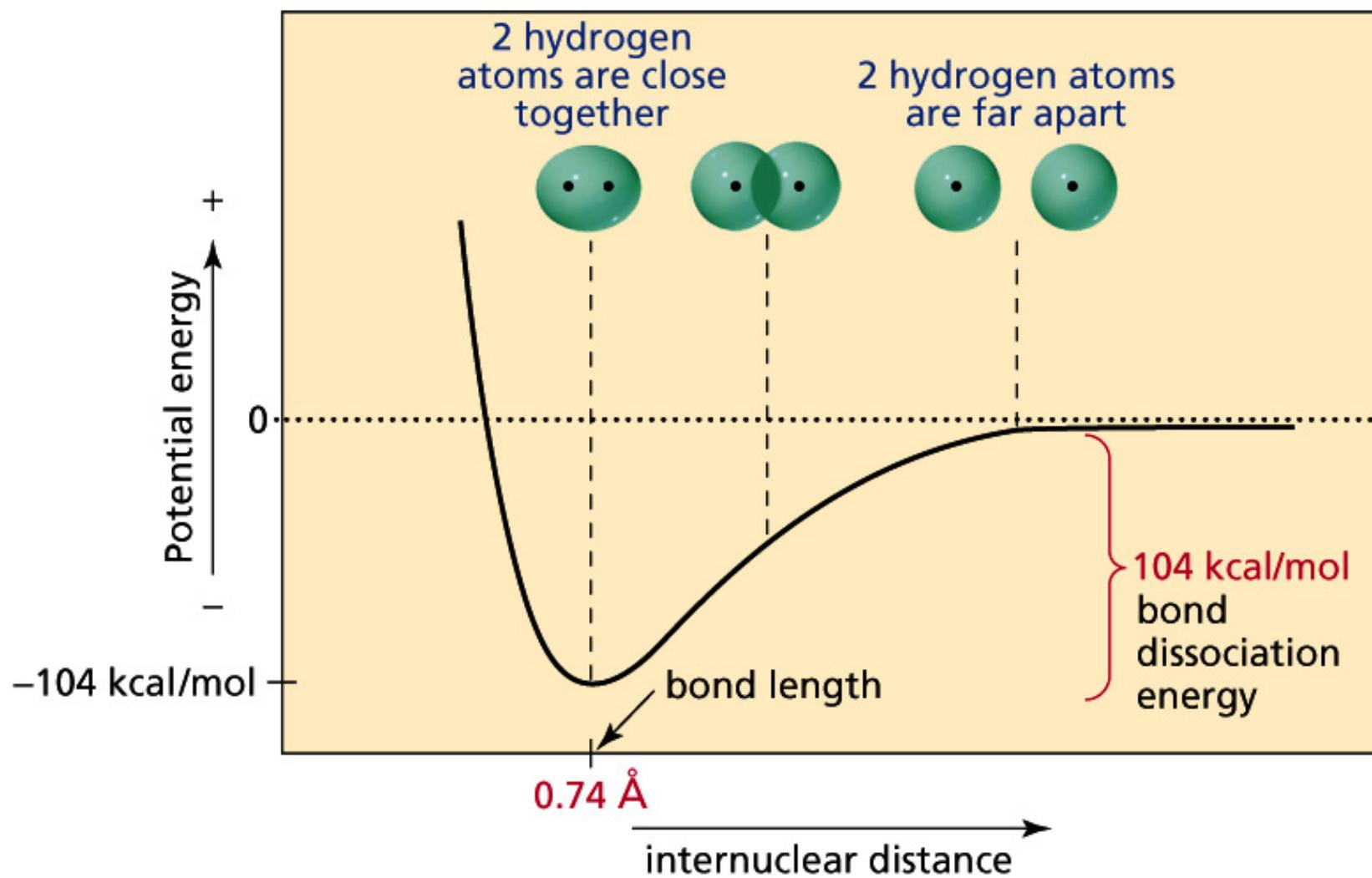
Exemplo: Molécula de hidrogênio





Ligações Químicas

Exemplo: Molécula de hidrogênio





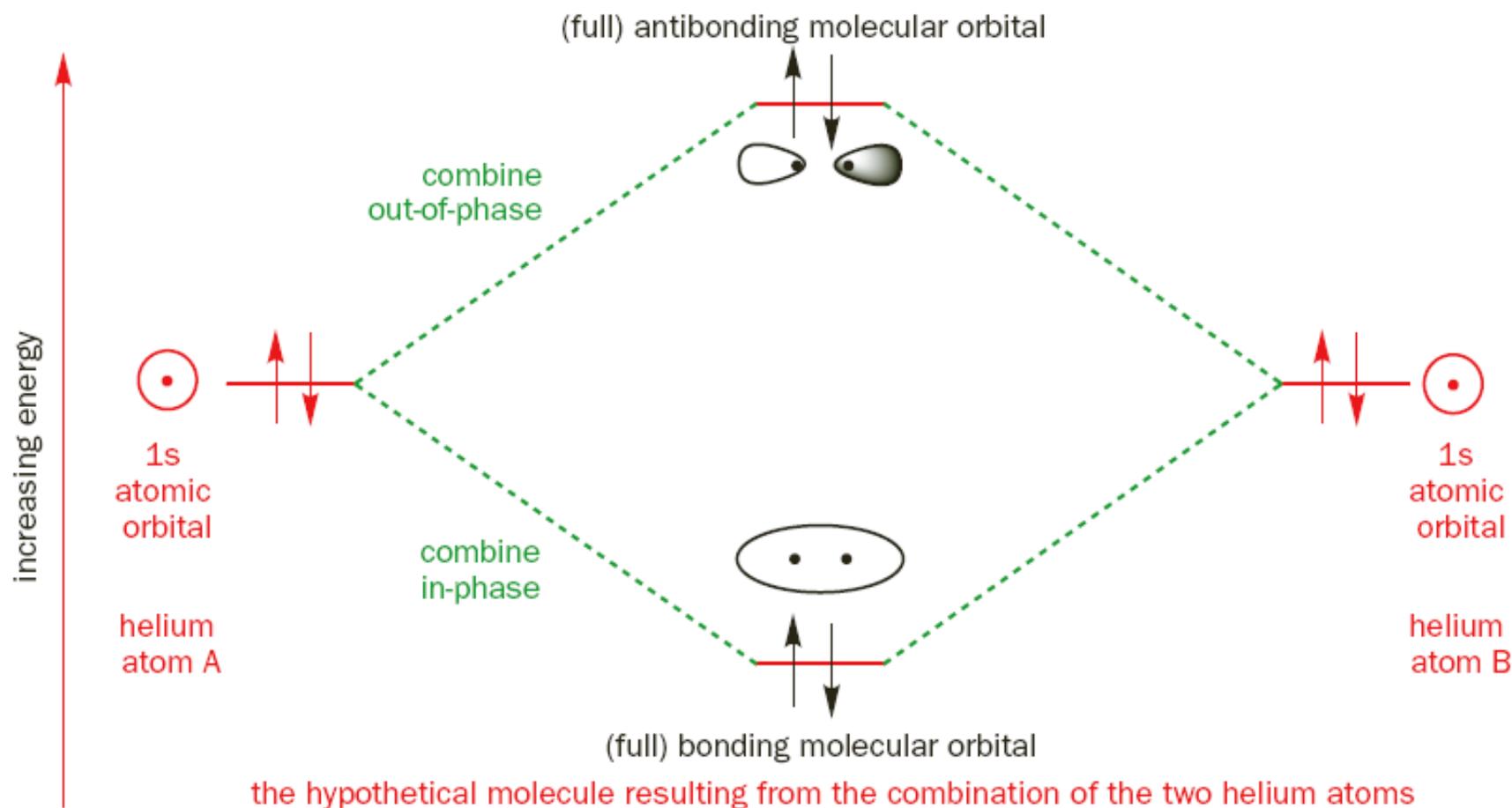
Ligações Químicas

Exercício: Faça a distribuição eletrônica da molécula de He_2 . Explique sua baixa estabilidade e discuta a relação entre a distribuição eletrônica desta molécula e a teoria do octeto.



Ligações Químicas

Exercício: Faça a distribuição eletrônica da molécula de He_2 . Explique sua baixa estabilidade e discuta a relação entre a distribuição eletrônica desta molécula e a teoria do octeto.





Ordem de ligação

A ordem de ligação obtida através da distribuição eletrônica nos orbitais moleculares normalmente coincide com o número de ligações da estrutura de Lewis. Entretanto, podemos obter através de orbitais moleculares estruturas com ordens de ligações fracionadas.



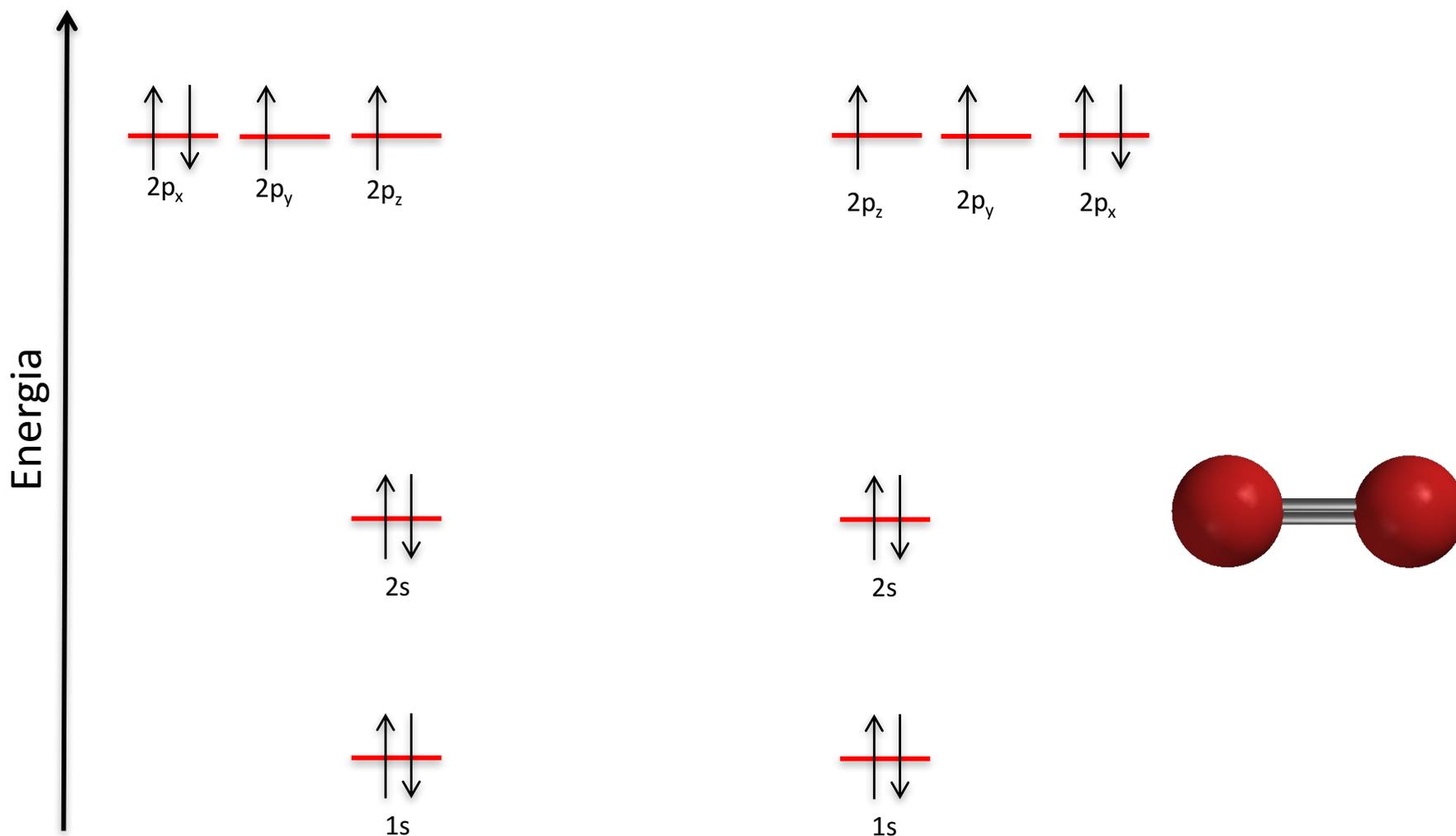
Ligações Químicas

Exercício: Faça a distribuição eletrônica das moléculas de O_2 e N_2 e calcule suas ordens de ligação.



Ligações Químicas

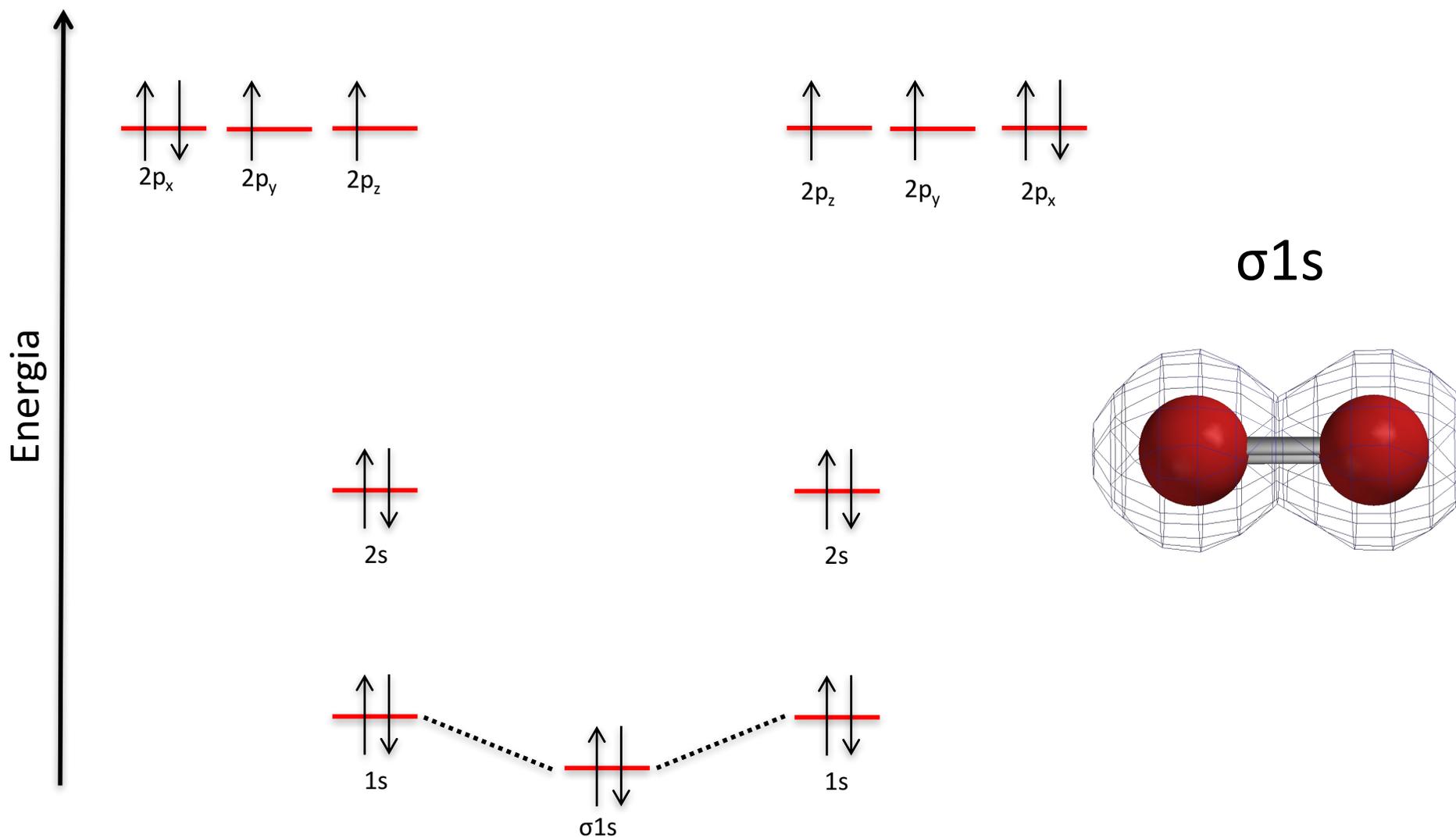
Exercício: Faça a distribuição eletrônica das moléculas de O_2 e N_2 e calcule suas ordens de ligação.





Ligações químicas

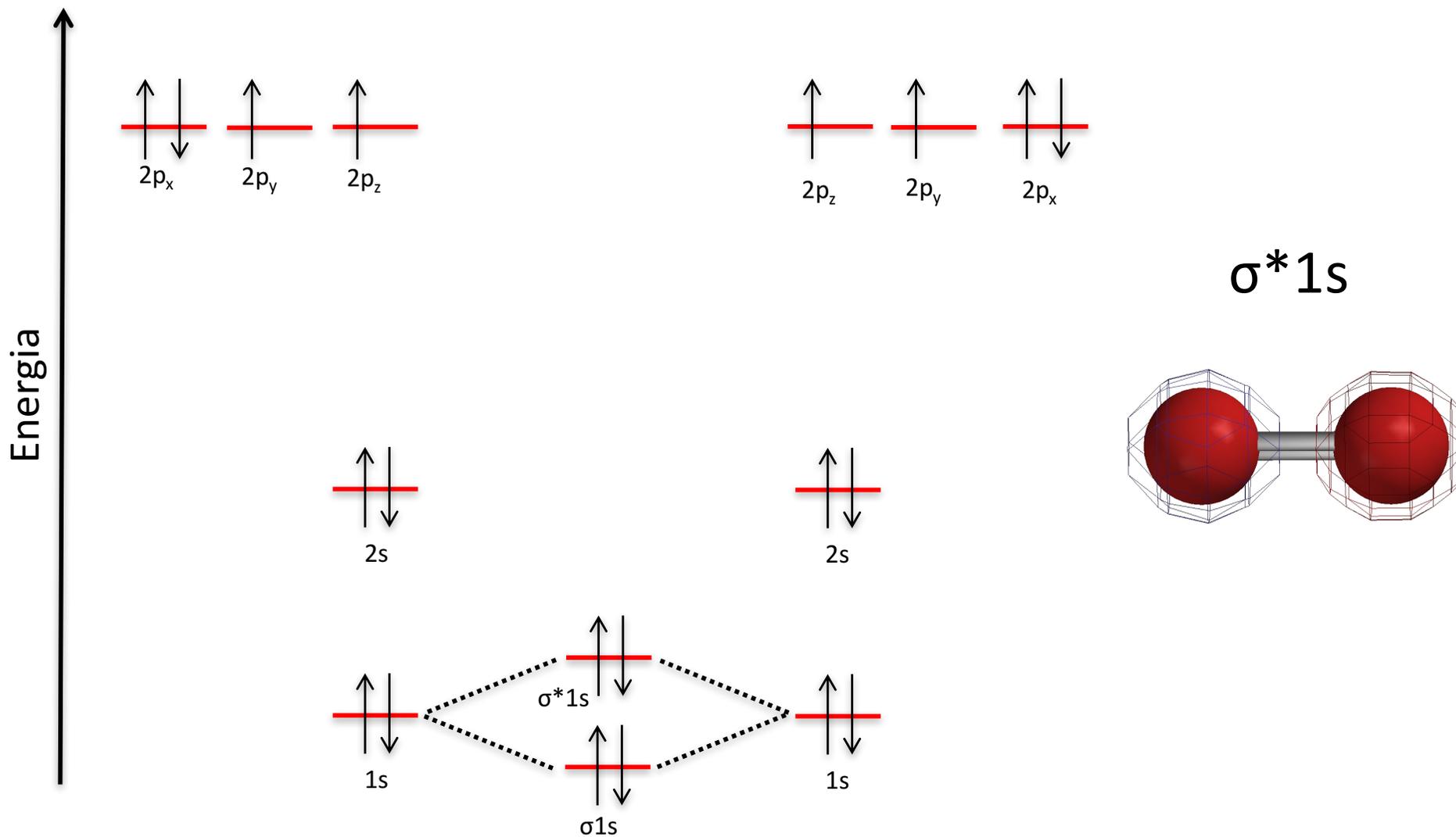
Distribuição eletrônica do O₂





Ligações químicas

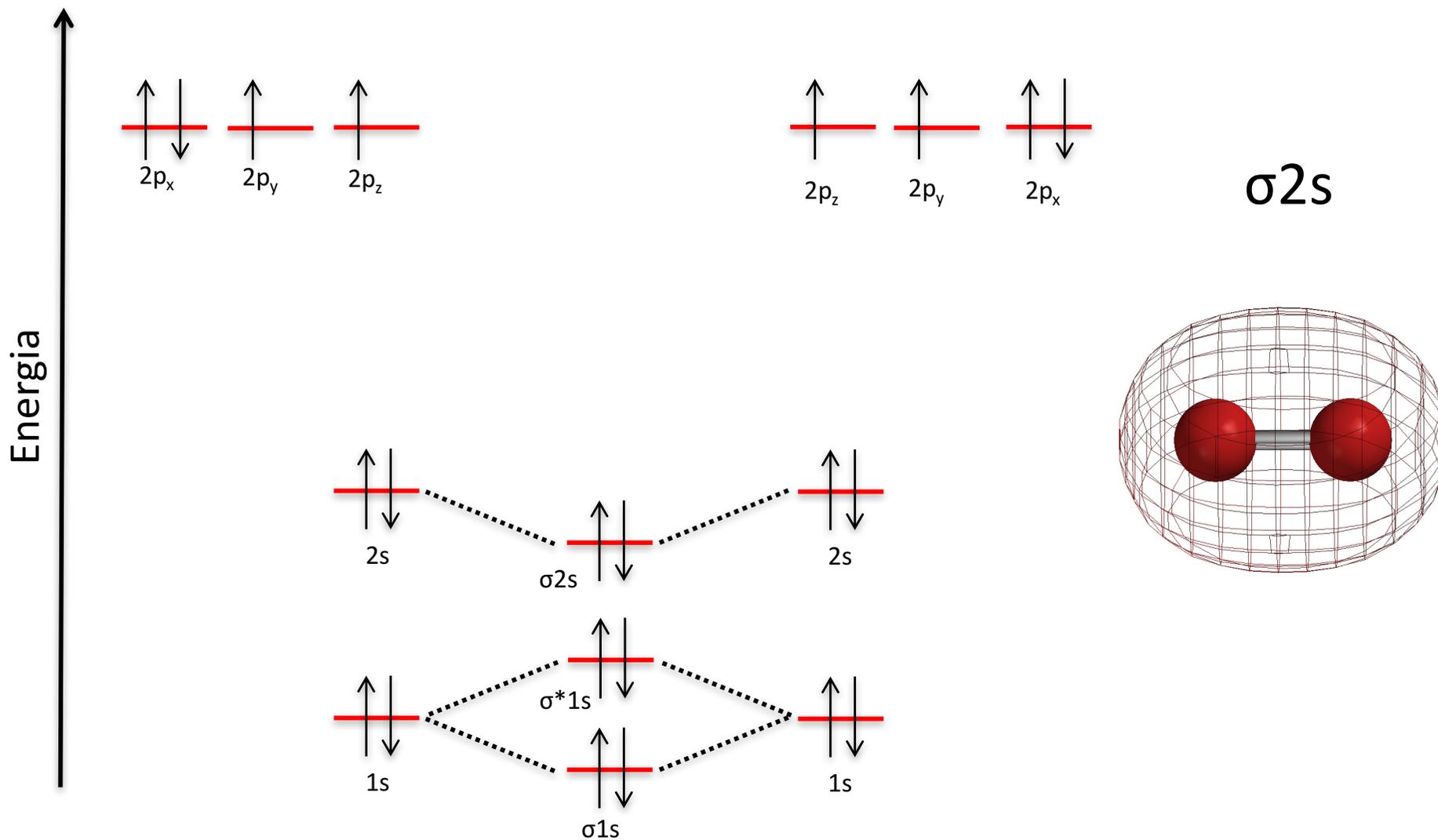
Distribuição eletrônica do O₂





Ligações químicas

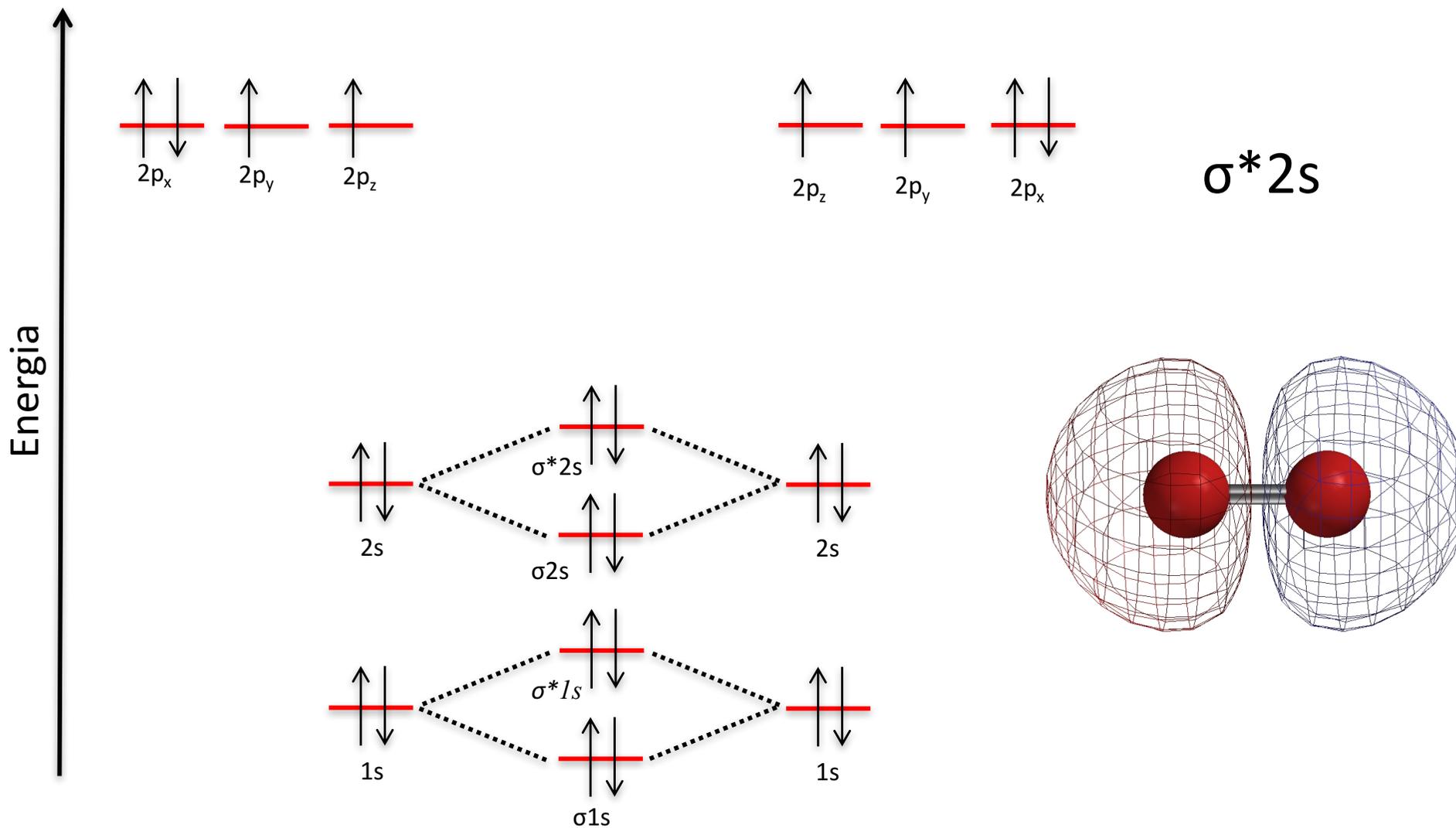
Distribuição eletrônica do O₂





Ligações químicas

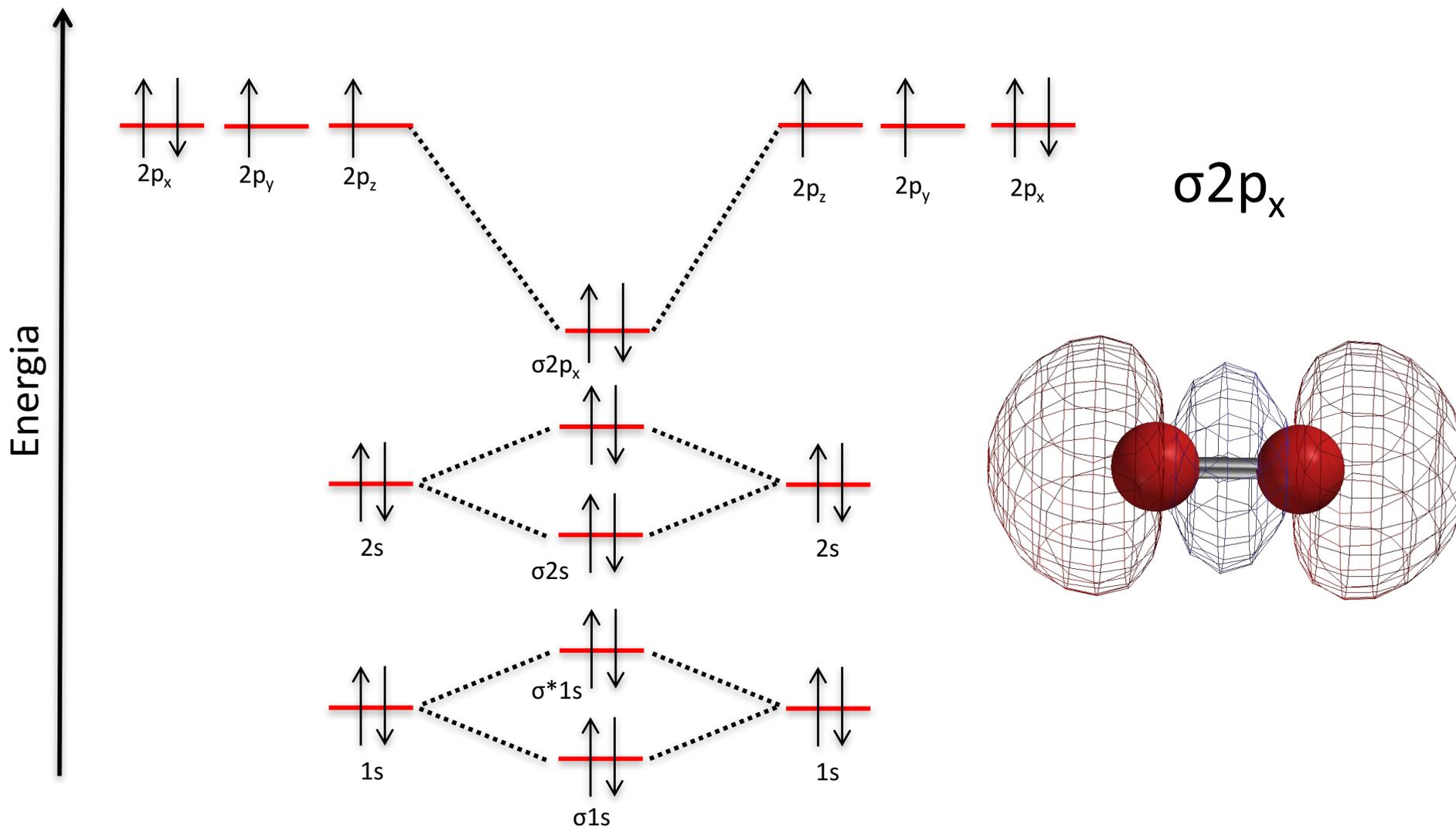
Distribuição eletrônica do O₂





Ligações químicas

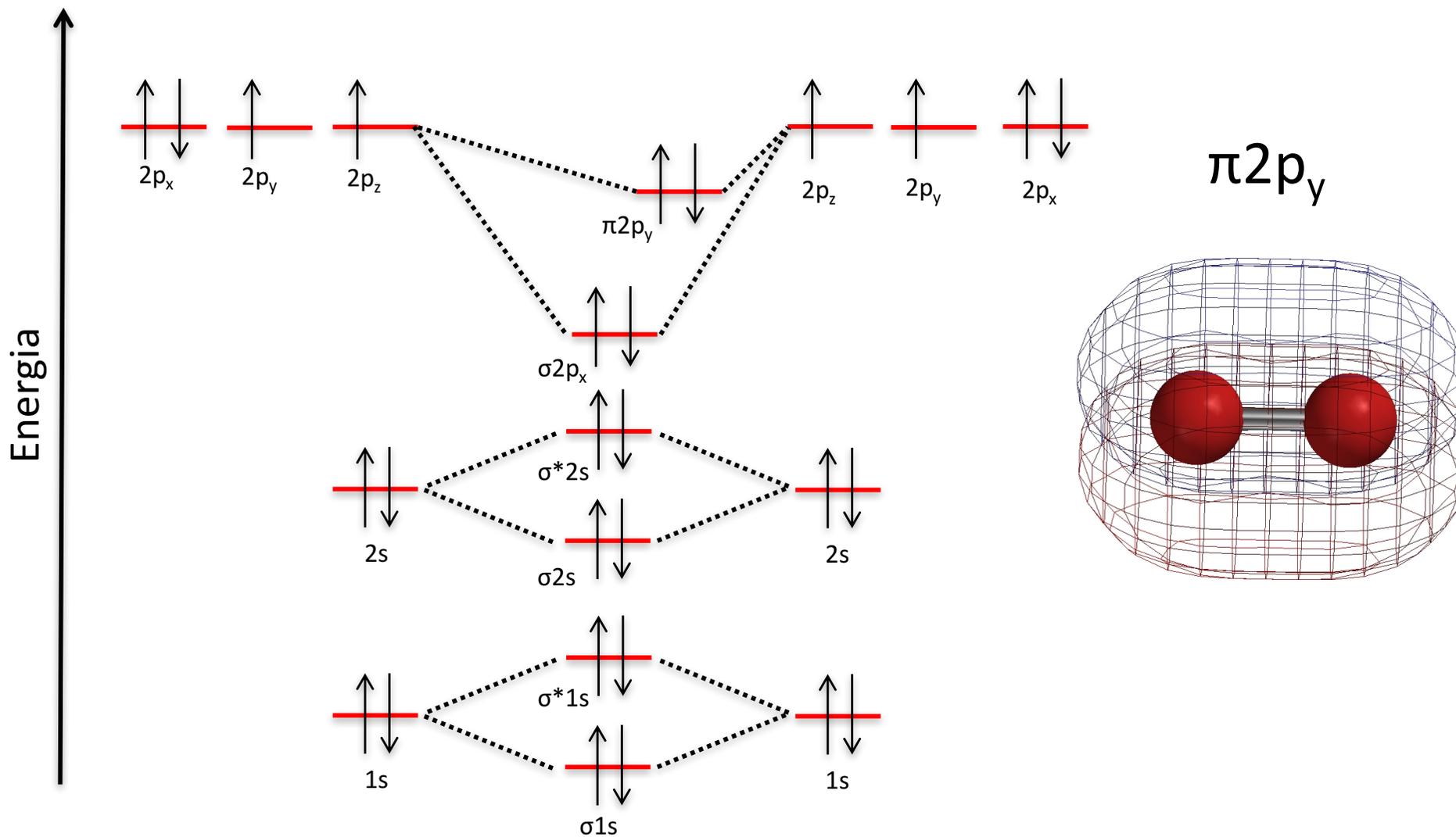
Distribuição eletrônica do O₂





Ligações químicas

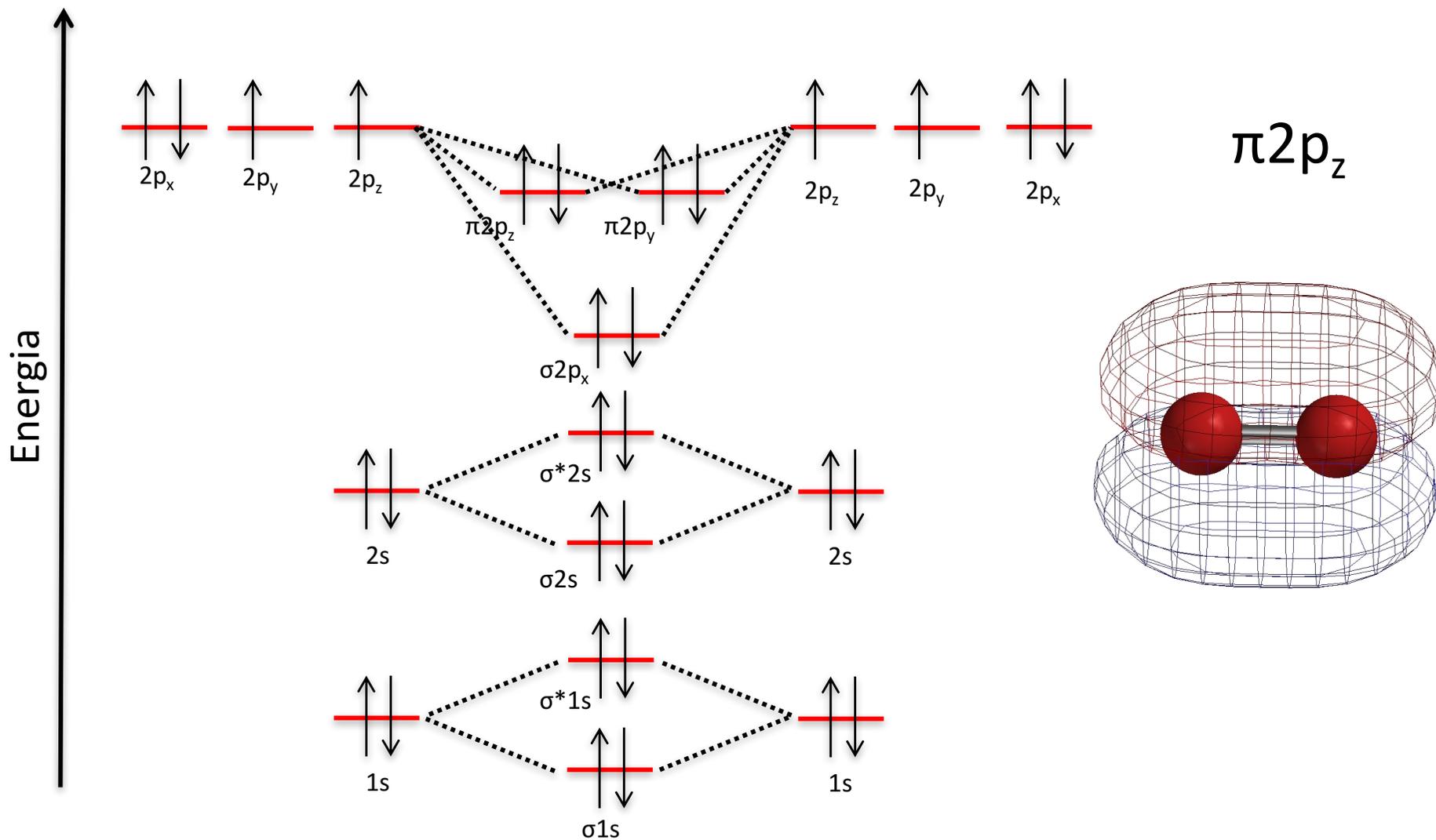
Distribuição eletrônica do O₂





Ligações químicas

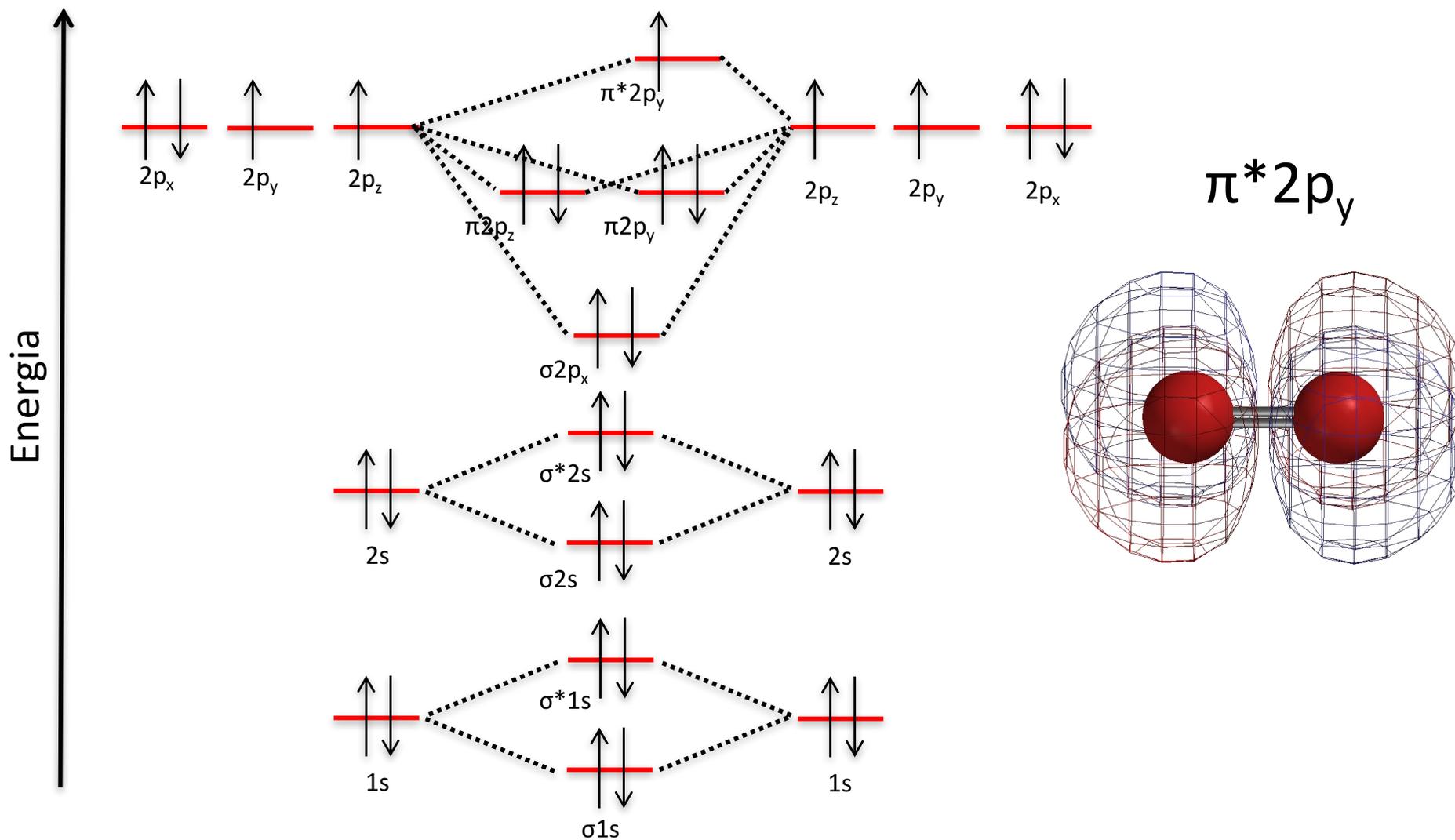
Distribuição eletrônica do O₂





Ligações químicas

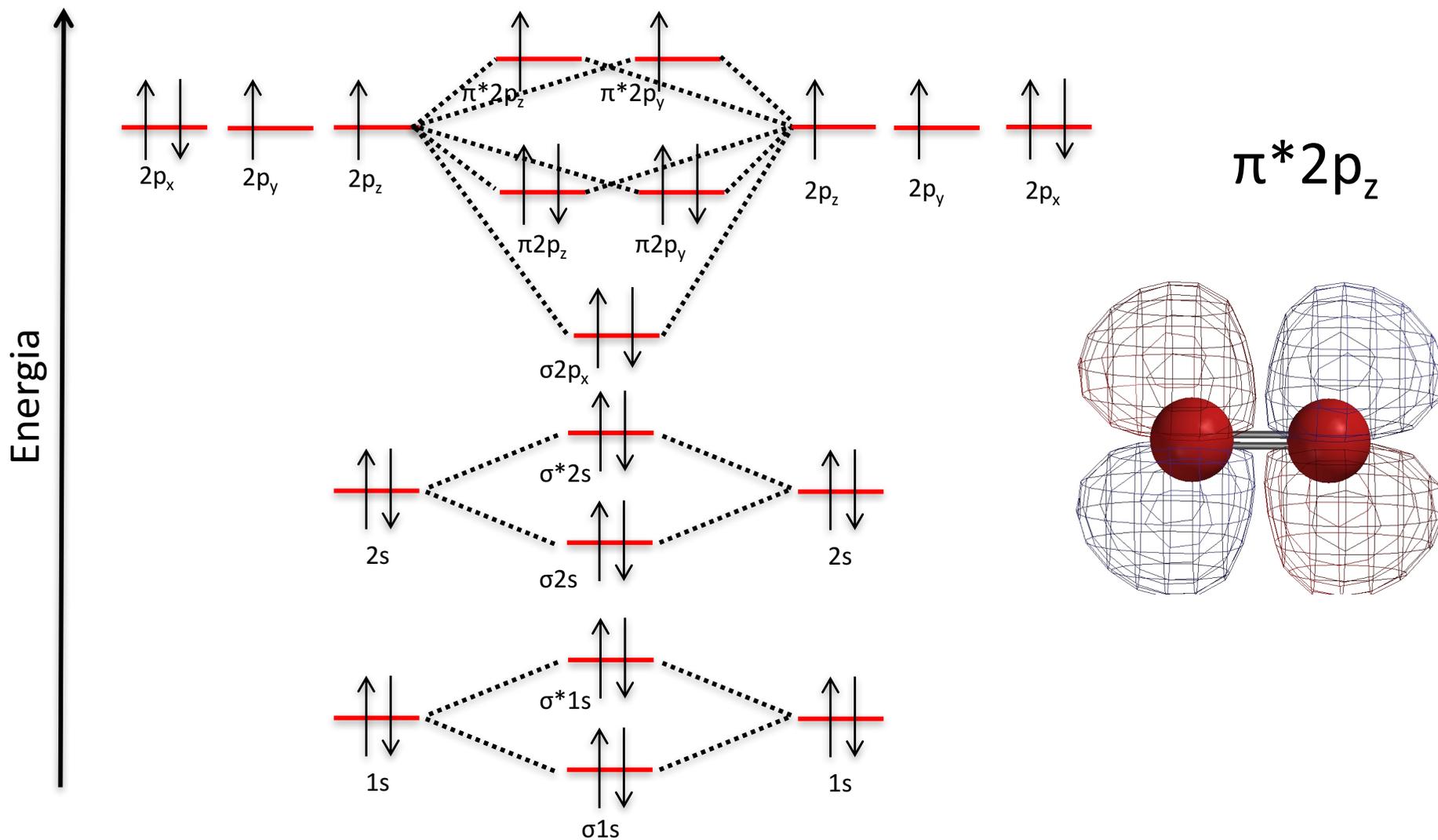
Distribuição eletrônica do O₂





Ligações químicas

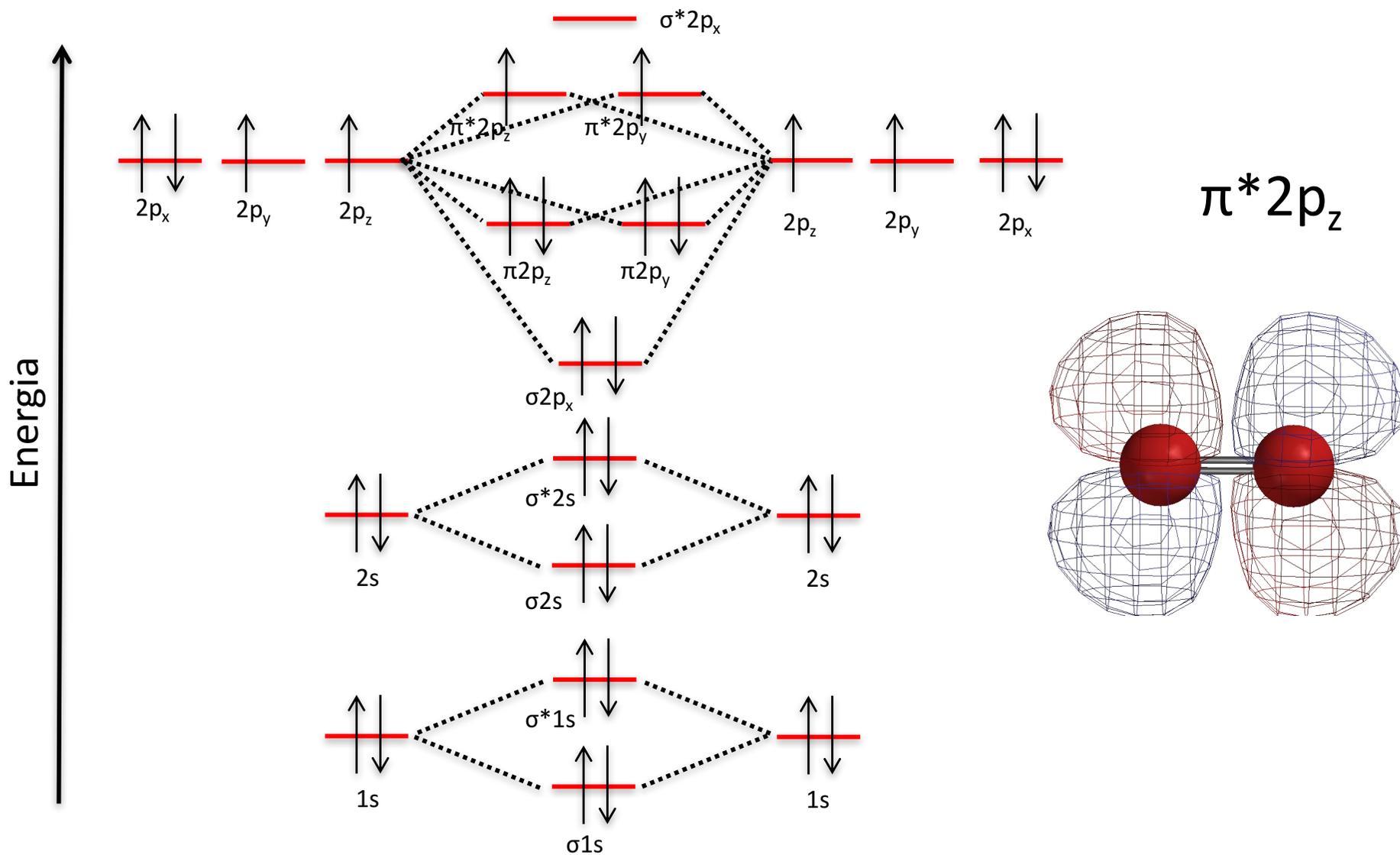
Distribuição eletrônica do O₂





Ligações químicas

Distribuição eletrônica do O₂

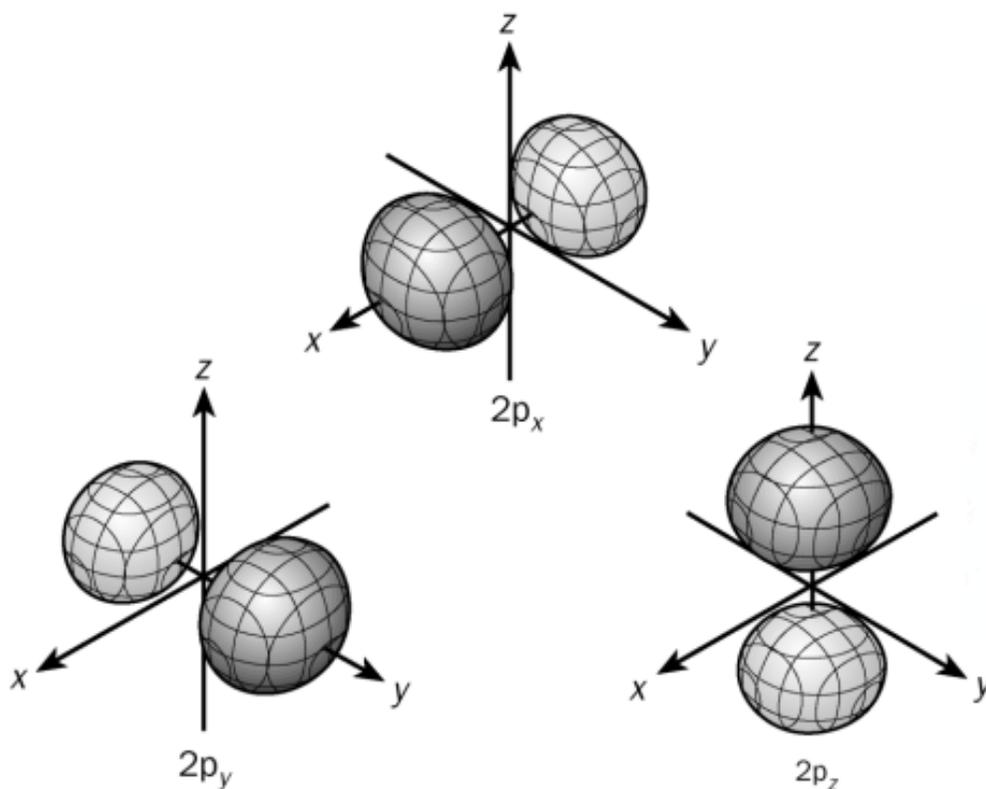




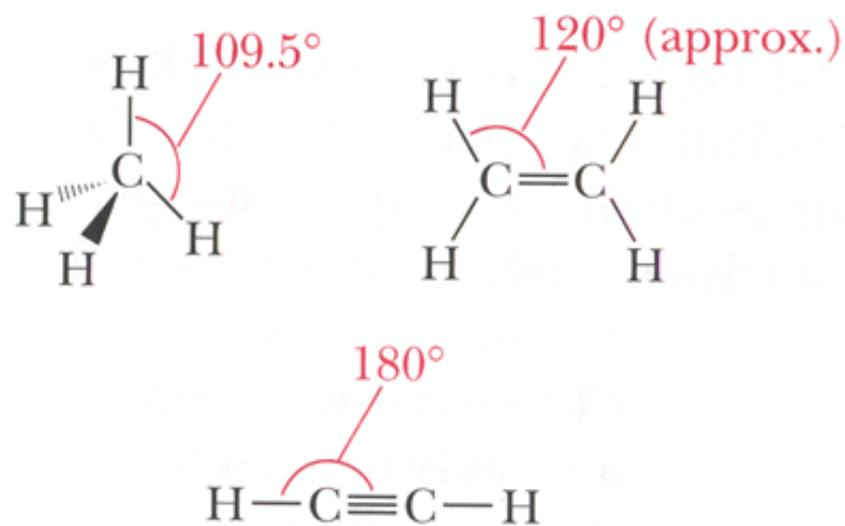
Hibridização

Fatos importantes sobre o carbono

Os orbitais $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ estão orientados em ângulos de 90°



Raramente são encontrados ângulos de 90° em moléculas orgânicas. Exemplos:





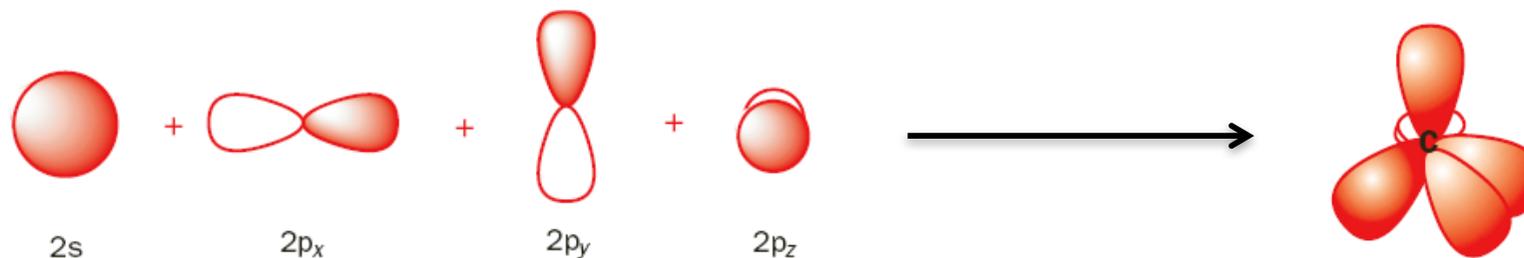
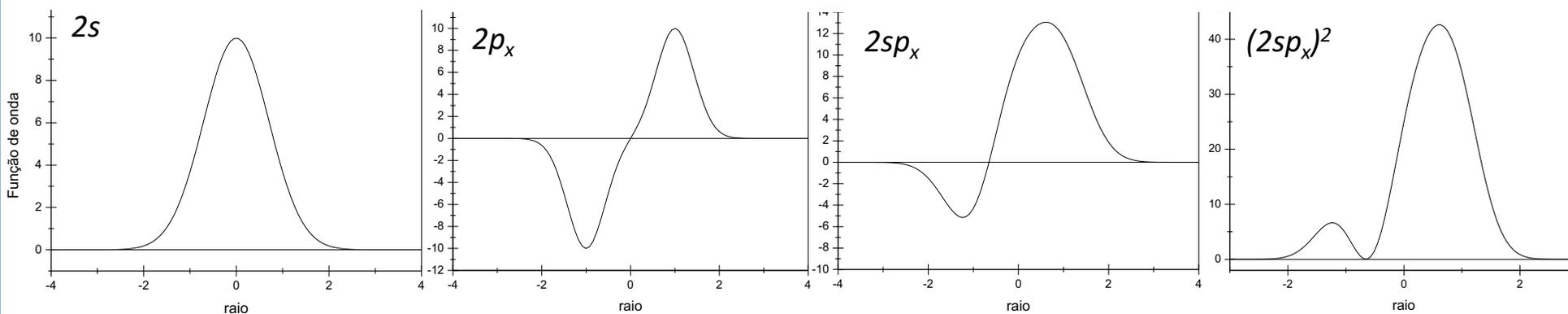
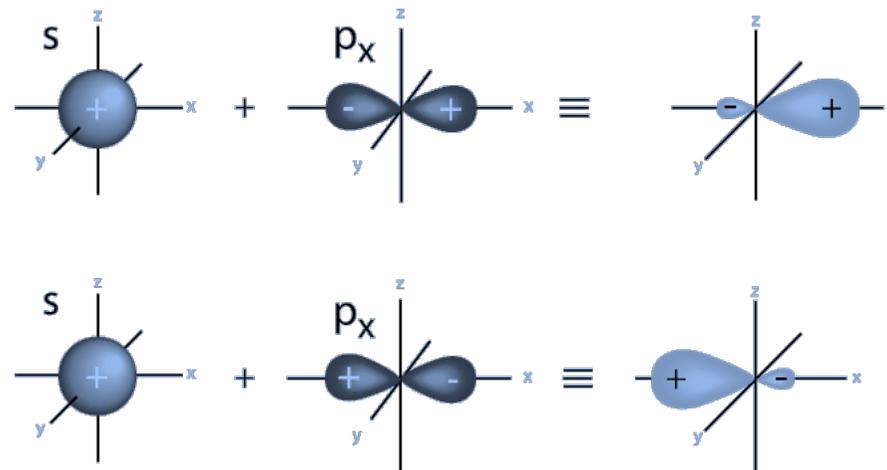
Hibridização

$$\Psi_{sp^3_1} = (1/2) \times (\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})$$

$$\Psi_{sp^3_2} = (1/2) \times (\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z})$$

$$\Psi_{sp^3_3} = (1/2) \times (\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z})$$

$$\Psi_{sp^3_4} = (1/2) \times (\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})$$



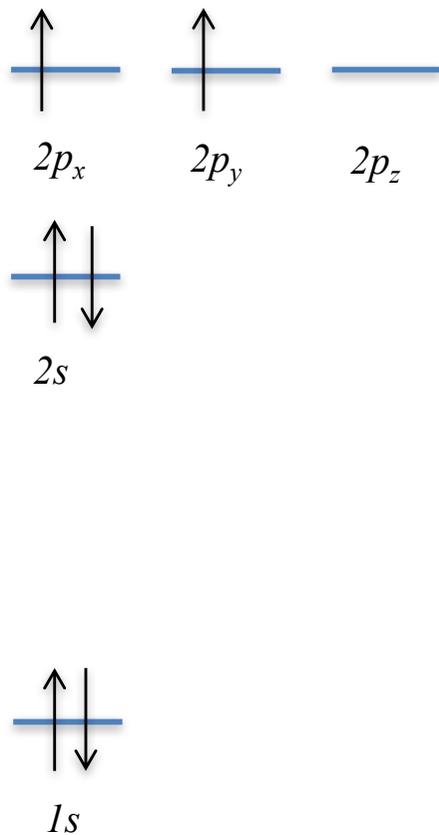


Hibridização

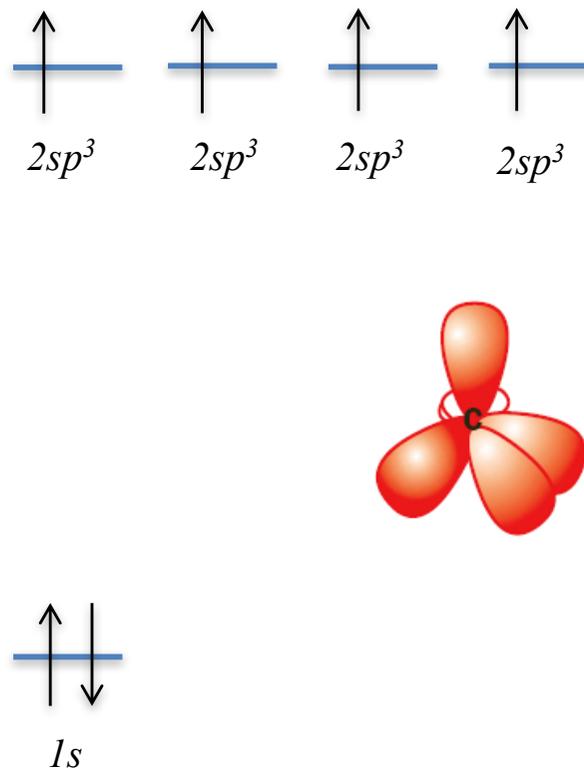
Energia



Carbono no estado fundamental
(não hibridizado)



Carbono tetraédrico (metano por exemplo) com hibridização sp^3

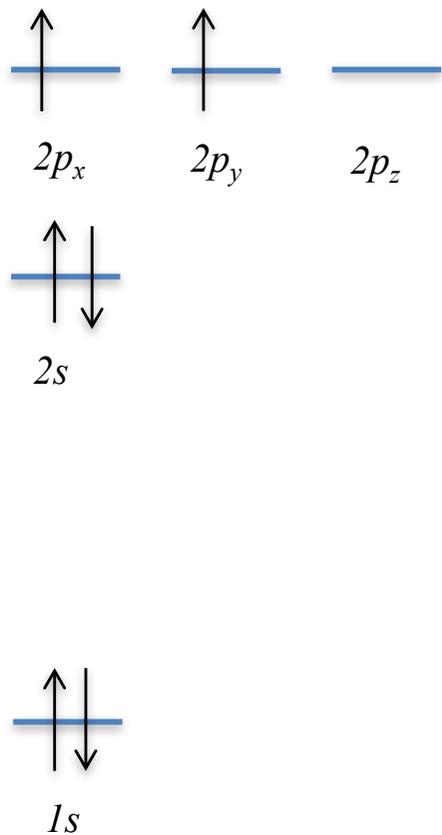




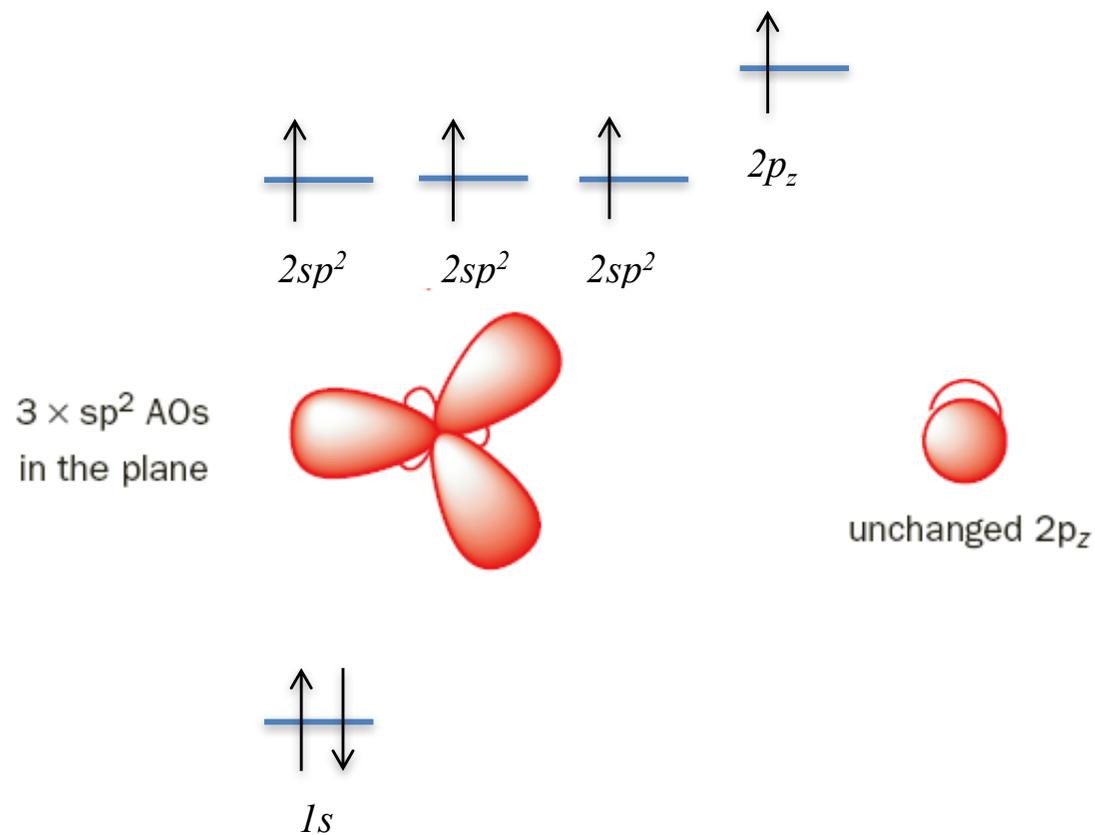
Hibridização

Energia

Carbono no estado fundamental
(não hibridizado)



Carbono trigonal plano (eteno por exemplo) com hibridização sp^2 .



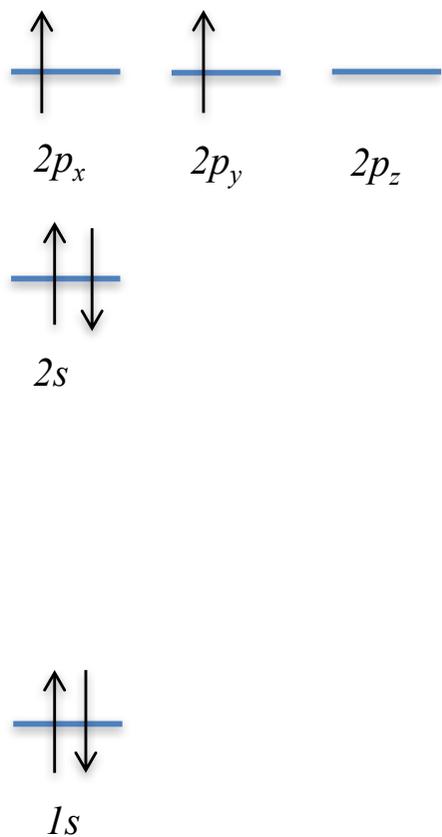


Hibridização

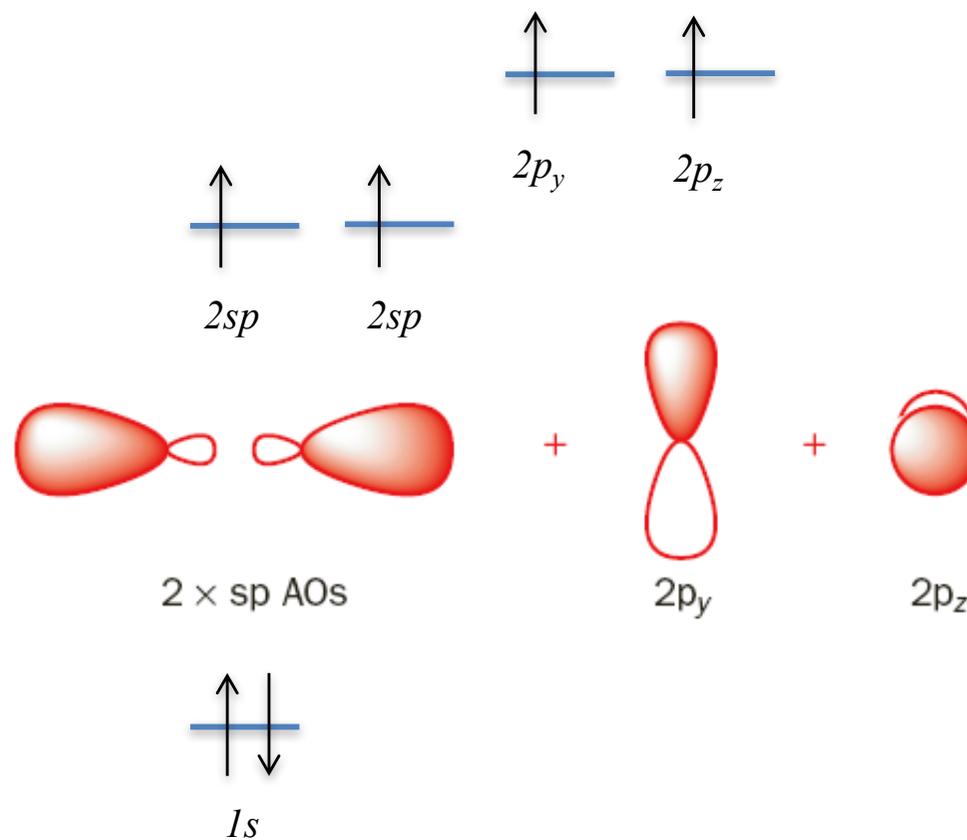
Energia



Carbono no estado fundamental
(não hibridizado)

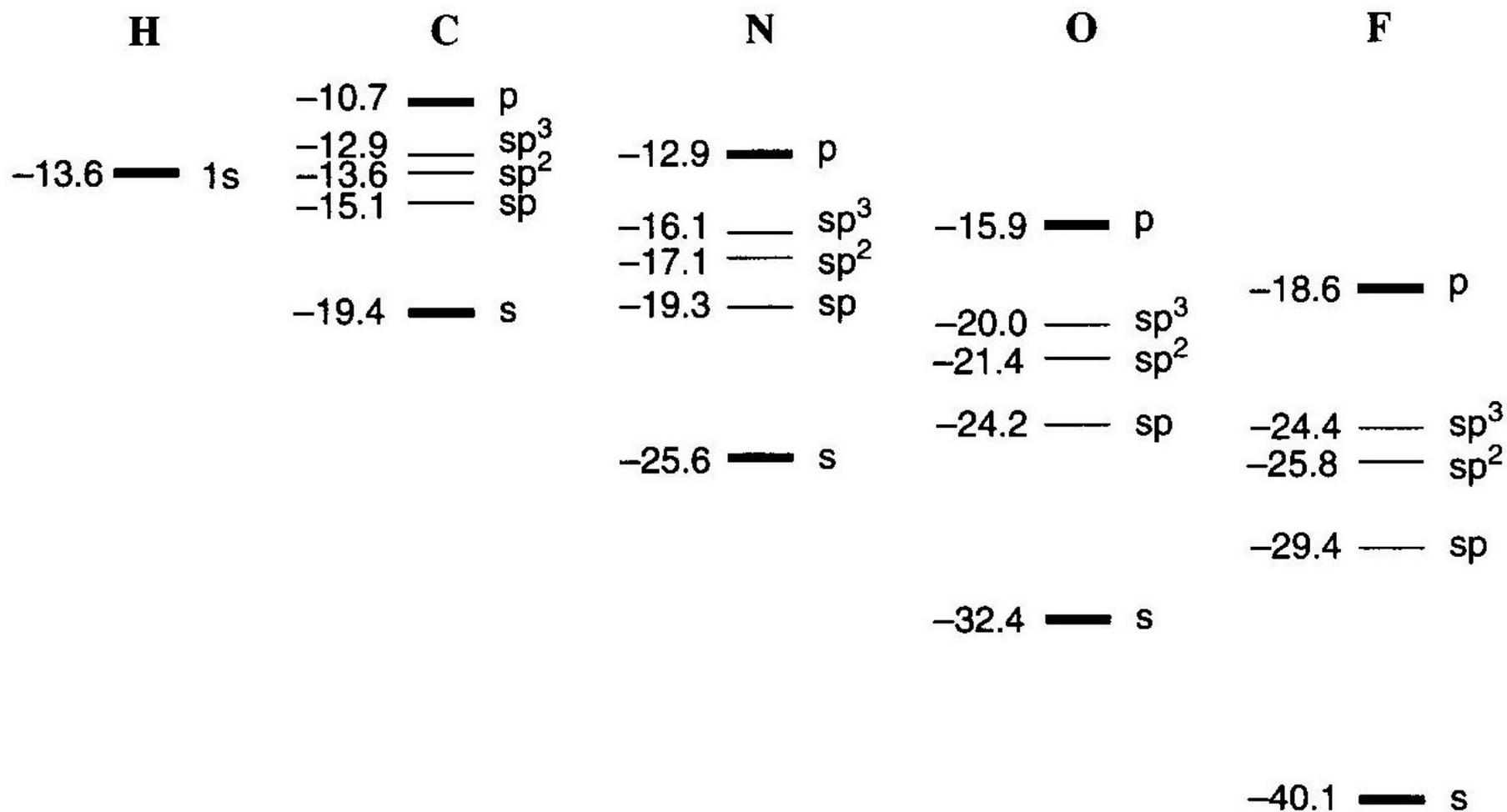


Carbono linear (etino por exemplo)
com hibridização sp .





Hibridização



Energia dos orbitais atômicos e orbitais híbridos em eV



Hibridização

A hibridização tem duas consequências importantes:

- i) 4 ligações e não duas podem ser formadas pelo carbono;
- ii) Os orbitais altamente direcionais sp^3 permitem uma sobreposição mais efetiva e ligações mais fortes.

Para os elementos do 2º período, três tipos de orbitais híbridos são comuns: sp^3 , sp^2 e sp .

O modelo proposto por Pauling engloba:

- 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 .

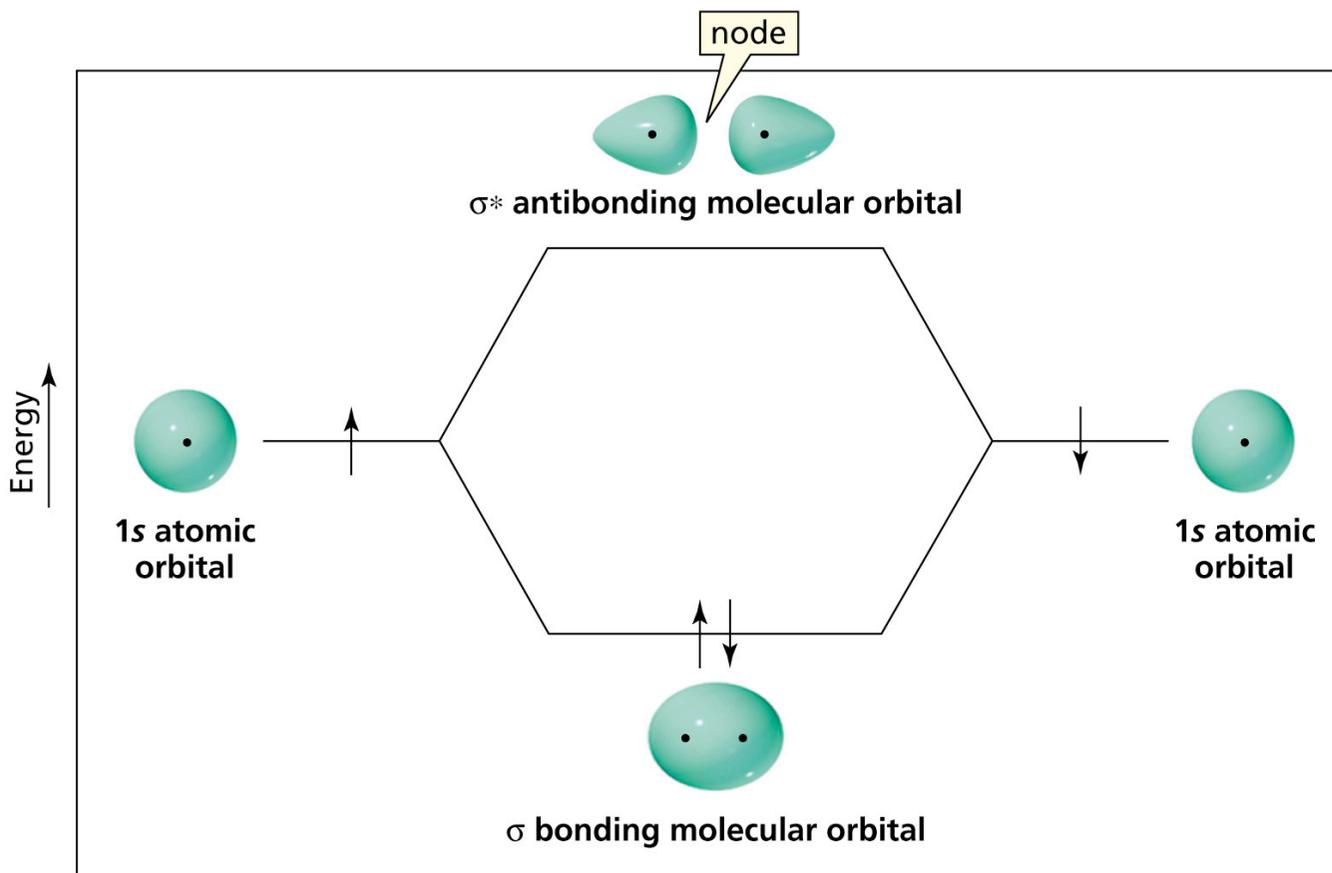


Orbitais Moleculares

Formas de sobreposição de orbitais

Sobreposição frontal: Os orbitais atômicos se sobrepõem no próprio eixo da ligação gerando um orbital sigma ligante (σ) e um orbital sigma antiligante (σ^*).

Exemplos:



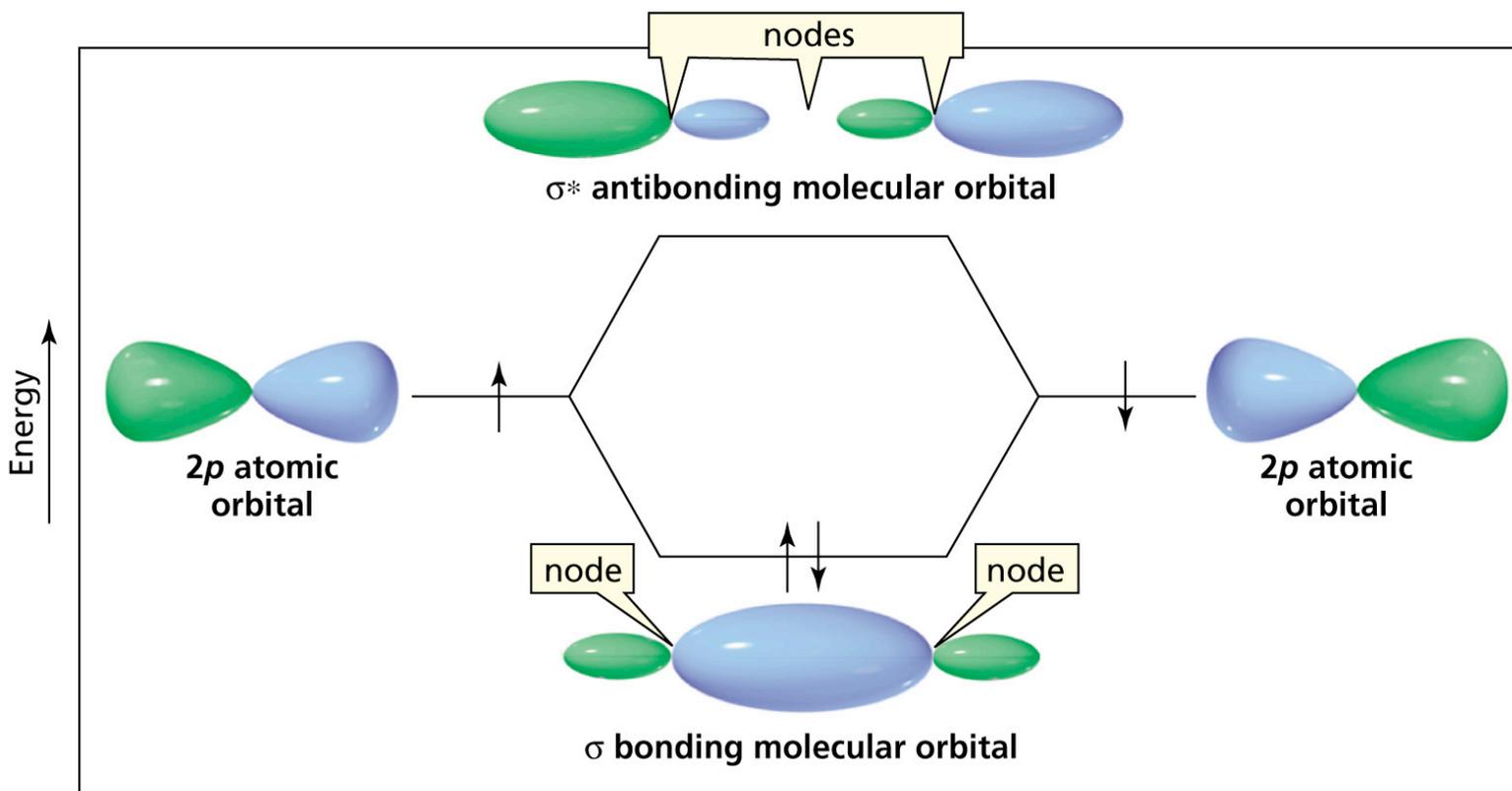


Orbitais Moleculares

Formas de sobreposição de orbitais

Sobreposição frontal: Os orbitais atômicos se sobrepõem no próprio eixo da ligação gerando um orbital sigma ligante (σ) e um orbital sigma antiligante (σ^*).

Exemplos:



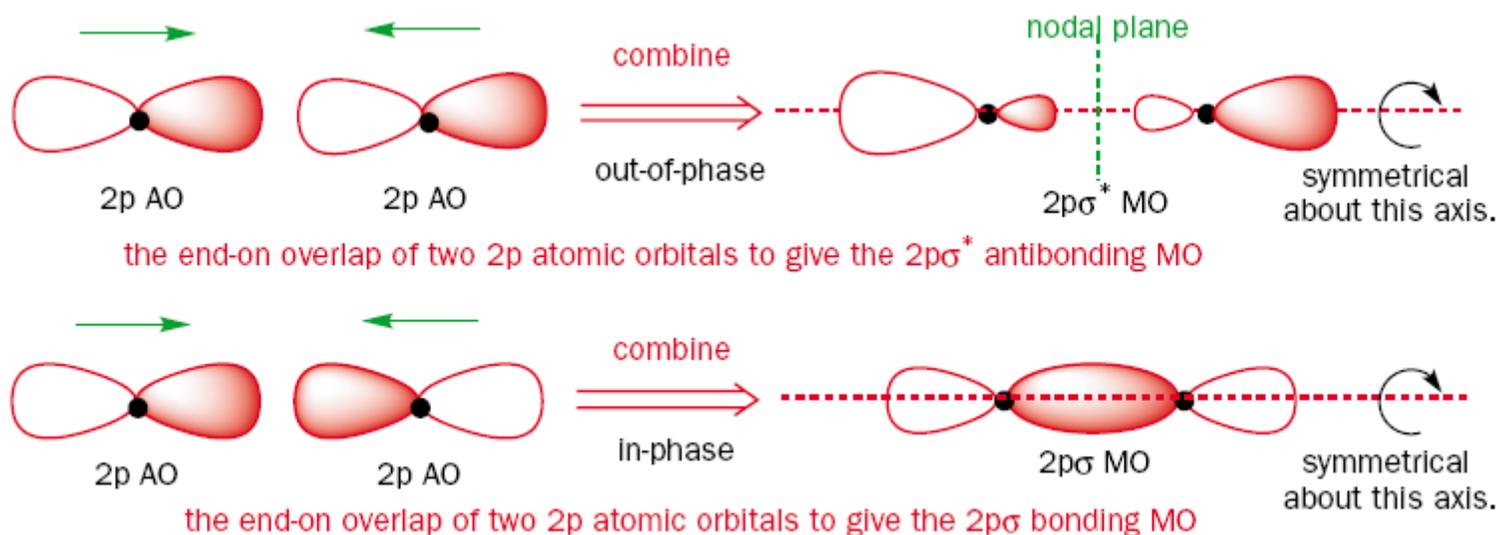


Orbitais Moleculares

Formas de sobreposição de orbitais

Sobreposição frontal: Os orbitais atômicos se sobrepõem no próprio eixo da ligação gerando um orbital sigma ligante (σ) e um orbital sigma antiligante (σ^*).

Exemplos:





Orbitais Moleculares

Formas de sobreposição de orbitais

Sobreposição frontal: Os orbitais atômicos se sobrepõem no próprio eixo da ligação gerando um orbital sigma ligante (σ) e um orbital sigma antiligante (σ^*).

Exemplos:



p_z and p_x

these two p orbitals cannot combine because they are perpendicular to each other

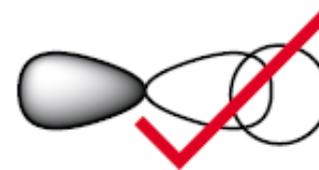


p_z and p_y

here any constructive overlap is cancelled out by equal amounts of destructive overlap



p and s
(side-on)



p and s
(end-on)

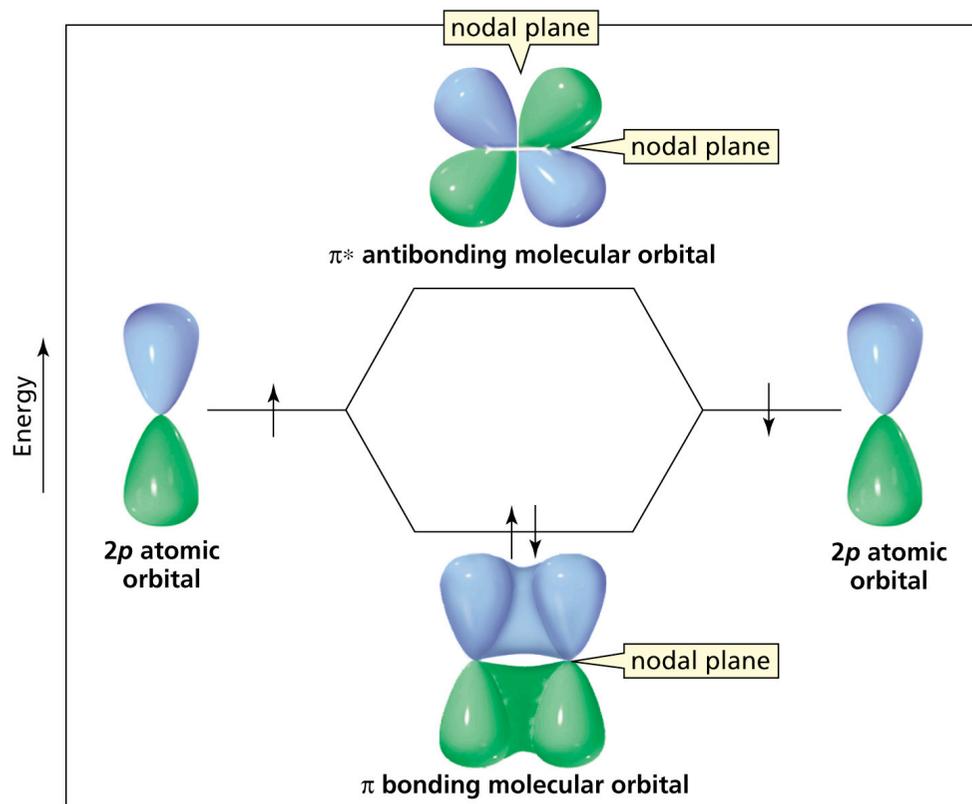
however, s and p orbitals can overlap end-on



Formas de sobreposição de orbitais

Sobreposição Lateral: Orbitais do tipo p se sobrepõem na região externa do eixo da ligação formando um orbital, pi ligante (π) e um orbital pi antiligante (π^*).

Exemplos:



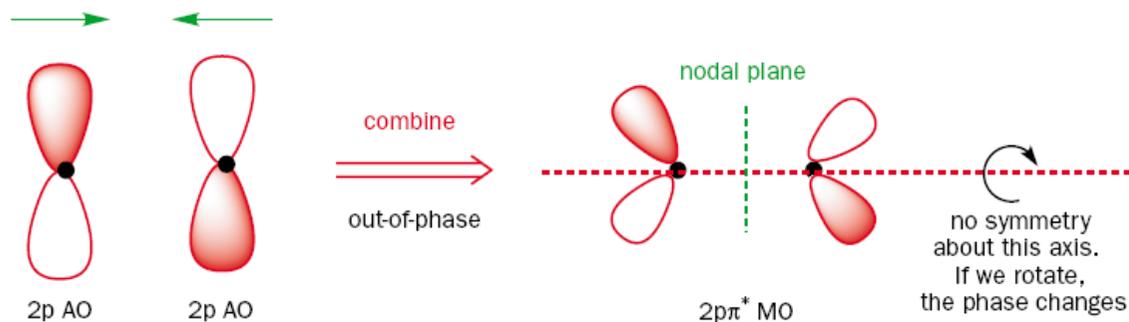


Orbitais Moleculares

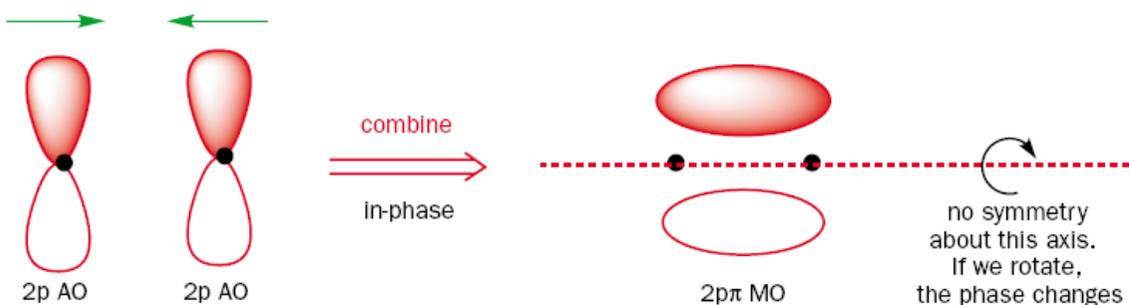
Formas de sobreposição de orbitais

Sobreposição Lateral: Orbitais do tipo p se sobrepõem na região externa do eixo da ligação formando um orbital, pi ligante (π) e um orbital pi antiligante (π^*).

Exemplos:



the side-on overlap of two 2p atomic orbitals to give the 2p π^* antibonding MO



the side-on overlap of two 2p atomic orbitals to give the 2p π bonding MO

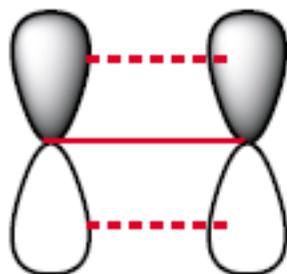


Orbitais Moleculares

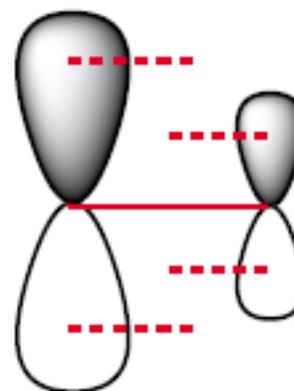
Formas de sobreposição de orbitais

Sobreposição Lateral: Orbitais do tipo p se sobrepõem na região externa do eixo da ligação formando um orbital, pi ligante (π) e um orbital pi antiligante (π^*).

Exemplos:



efficient overlap of p orbitals
of the same size (same
principal quantum number n)



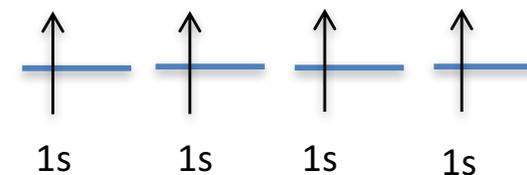
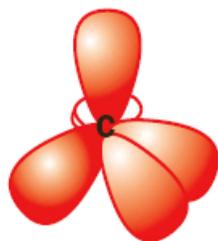
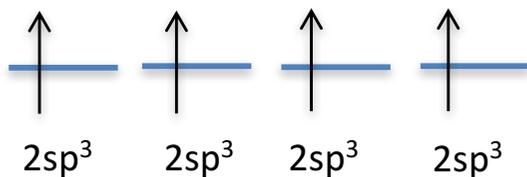
inefficient overlap of p orbitals
of different size (different
principal quantum numbers n)



Orbitais Moleculares

Ligações em moléculas poliatômicas

Até o momento vimos as interações possíveis entre dois átomos. Por esta ótica podemos montar o diagrama de orbitais do metano:

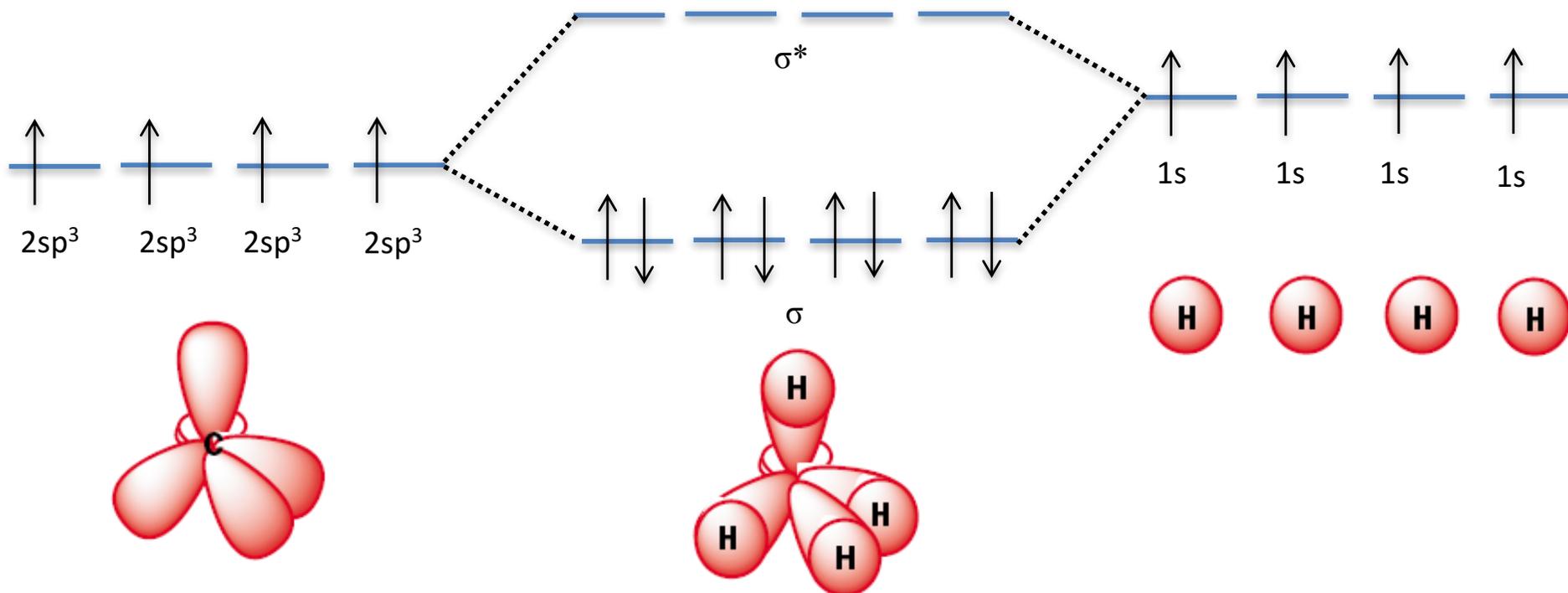




Orbitais Moleculares

Ligações em moléculas poliatômicas

Até o momento vimos as interações possíveis entre dois átomos. Por esta ótica podemos montar o diagrama de orbitais do metano:





Ligações de Valência e Teoria dos Orbitais Moleculares

Ligações de Valência:

- Apenas orbitais da camada de valência interagem.
- Cada elétron está confinado à um orbital ligante e sofre a influência dos núcleos.
- A hibridização e/ou ressonância são conceitos necessários.
- As energias são obtidas através da combinação em fase e fora de fase dos orbitais atômicos envolvidos.

Orbitais moleculares:

- Todos os orbitais atômicos interagem.
- Os elétrons são livres e para movimentar-se ao longo da molécula e sofrem a influência de todos os núcleos da molécula.
- As energias são obtidas a partir da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO).

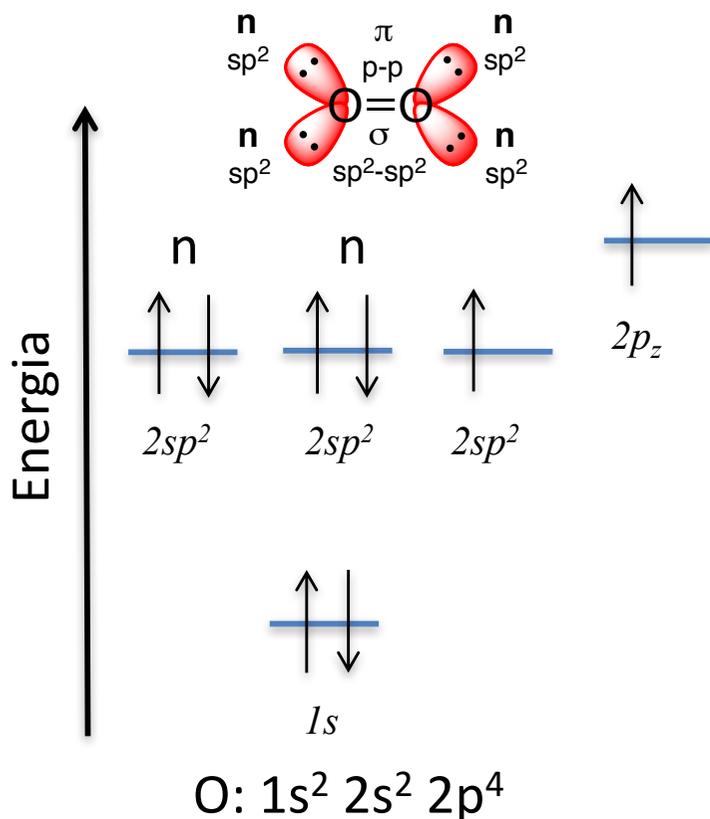
Ambos conceitos possuem limitações tornando-se complementares



Ligação de Valência | Orbitais Moleculares

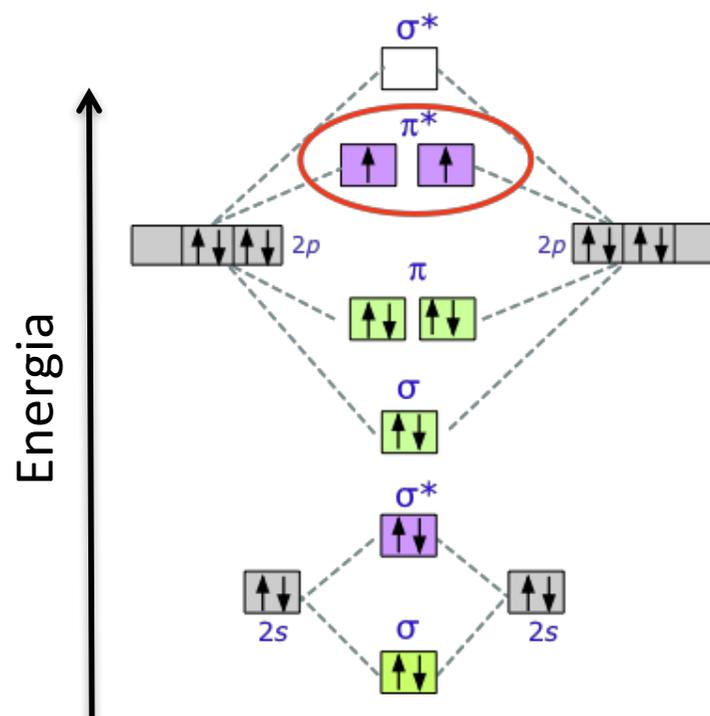
Exemplo: O₂

Valência



Com hibridização
Não explica O₂ paramagnético!

OM



Sem hibridização
Explica O₂ paramagnético!

Ambos conceitos possuem limitações tornando-se complementares

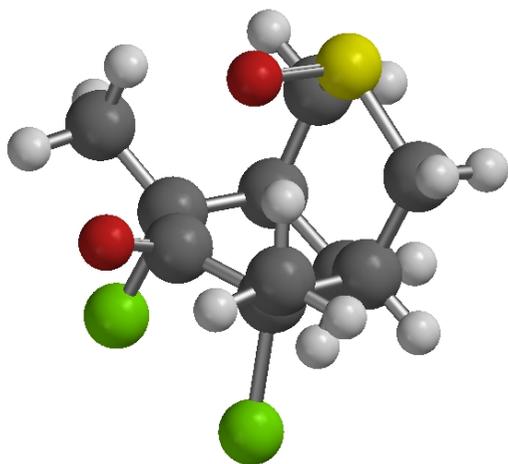


Orbitais de Fronteira

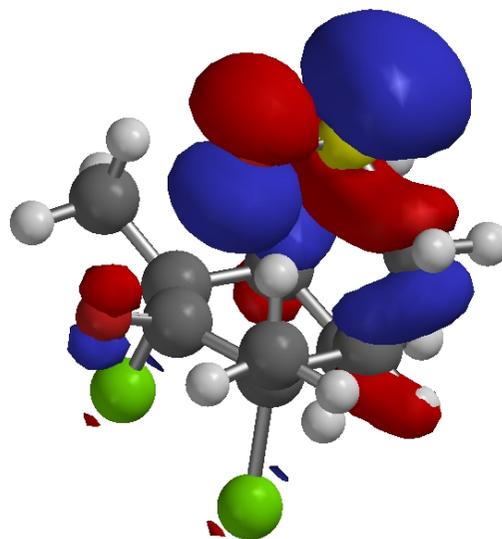
Ligações de Valência e Teoria dos Orbitais Moleculares

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

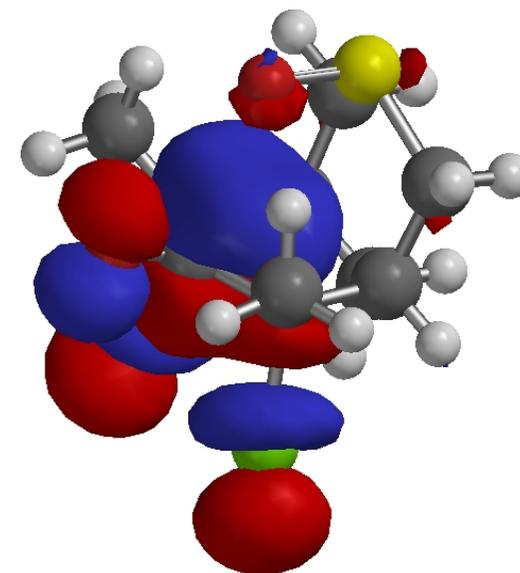
LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital



HOMO



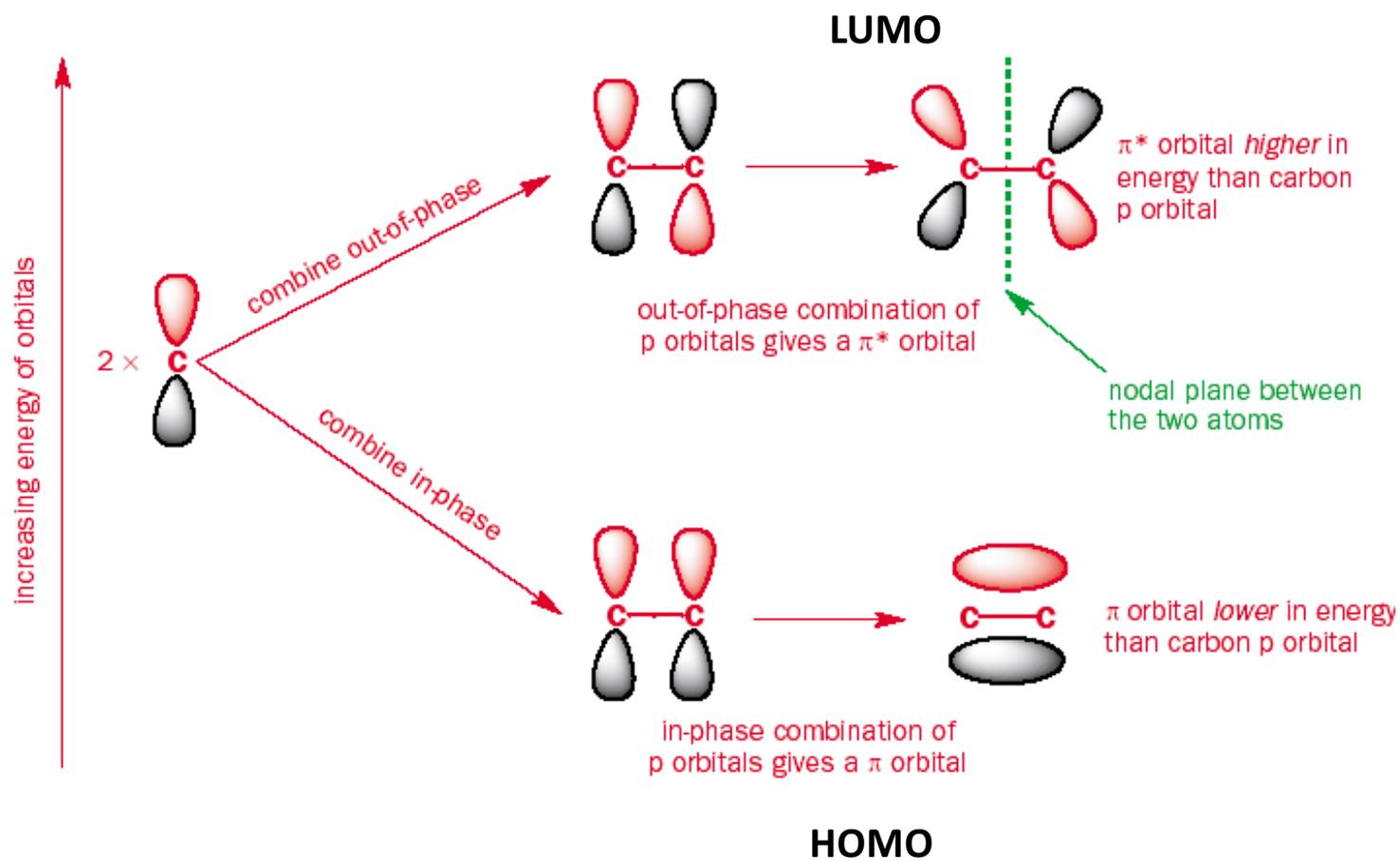
LUMO





Orbitais de Fronteira

orbitais ligante (π) e antiligante (π^*) do eteno





Ligações Localizadas

Considerações finais

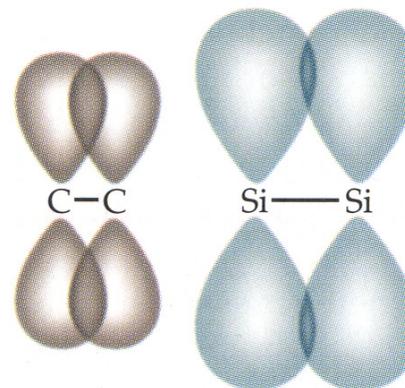
- As ligações covalentes ocorrem em decorrência da sobreposição de orbitais atômicos, gerando sempre um par de orbitais, ligante e antiligante.
- O grau de hibridização do orbital de um átomo depende da vizinhança do átomo.
- Os orbitais podem se sobrepor frontalmente originando orbitais sigma (σ) ou lateralmente originando orbitais pi (π).
- Existem duas teorias que explicam as ligações químicas Ligações de Valência (VB) e Teoria dos Orbitais Moleculares (MO) e estas são complementares.



Ligação π : Carbono vs Silício

π C-C: cerca de 65 kcal/mol

π Si-Si: cerca de 24 kcal/mol



Ligações duplas e triplas são importantes para os elementos da primeira camada carbono, oxigênio e nitrogênio. Para aqueles da segunda camada, ligações múltiplas são raras, pois estes elementos tendem formar ligações π mais fracas do que os da primeira camada. Contudo, ligações C=S são importantes, embora sejam menos estáveis do que C=O.

Para mais detalhes, vide: T. L. Brown, H. E. LeMay Jr., B. E. Bursten, “Chemistry – The Central Science”, Prentice Hall, Upper Saddle River, 7th ed., 1997, cap. 22.



Ligação π

- ✓ 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 (π) e o orbital anti-ligante (π^*) 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° .
- ✓ 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 π C-C é mais fraca do que a ligação σ .



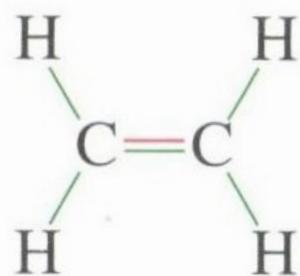
Orbitais Moleculares

Como deve ser o diagrama simplificado para energia dos Orbitais Moleculares do eteno?

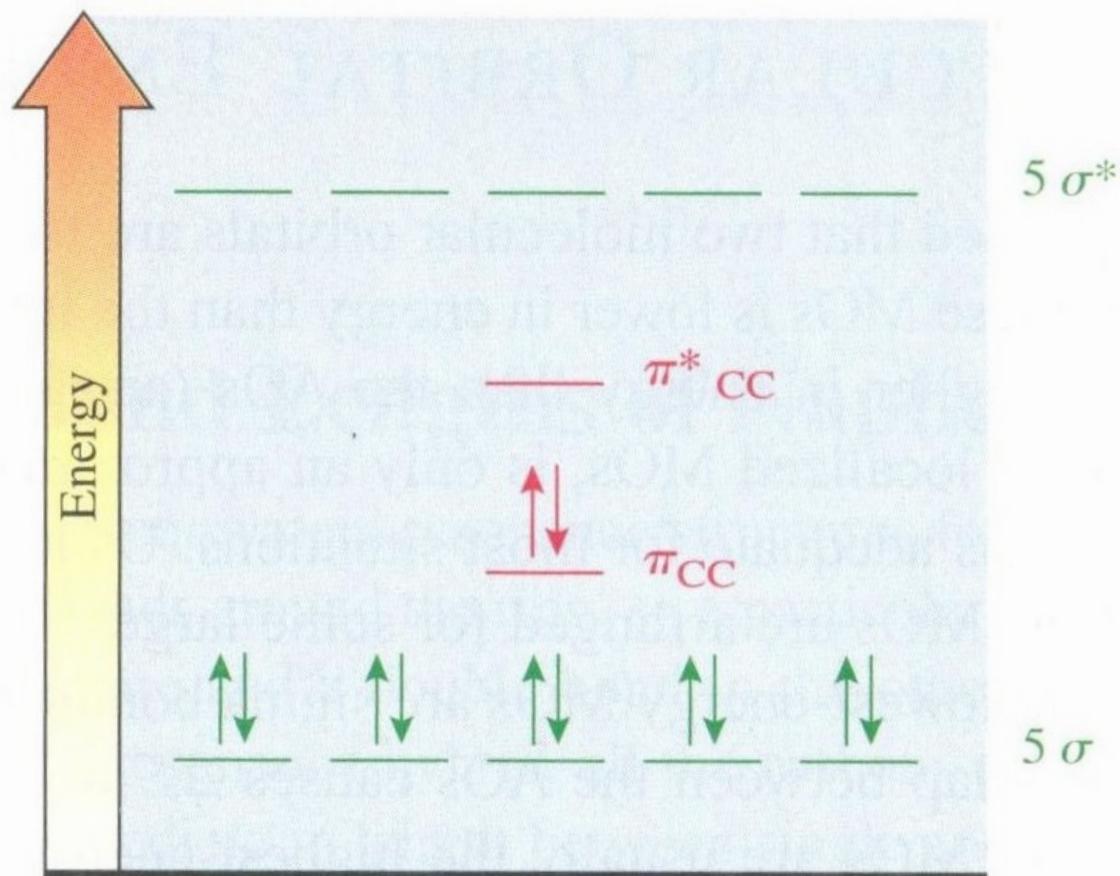


Orbitais Moleculares

Como deve ser o diagrama simplificado para energia dos Orbitais Moleculares do eteno?

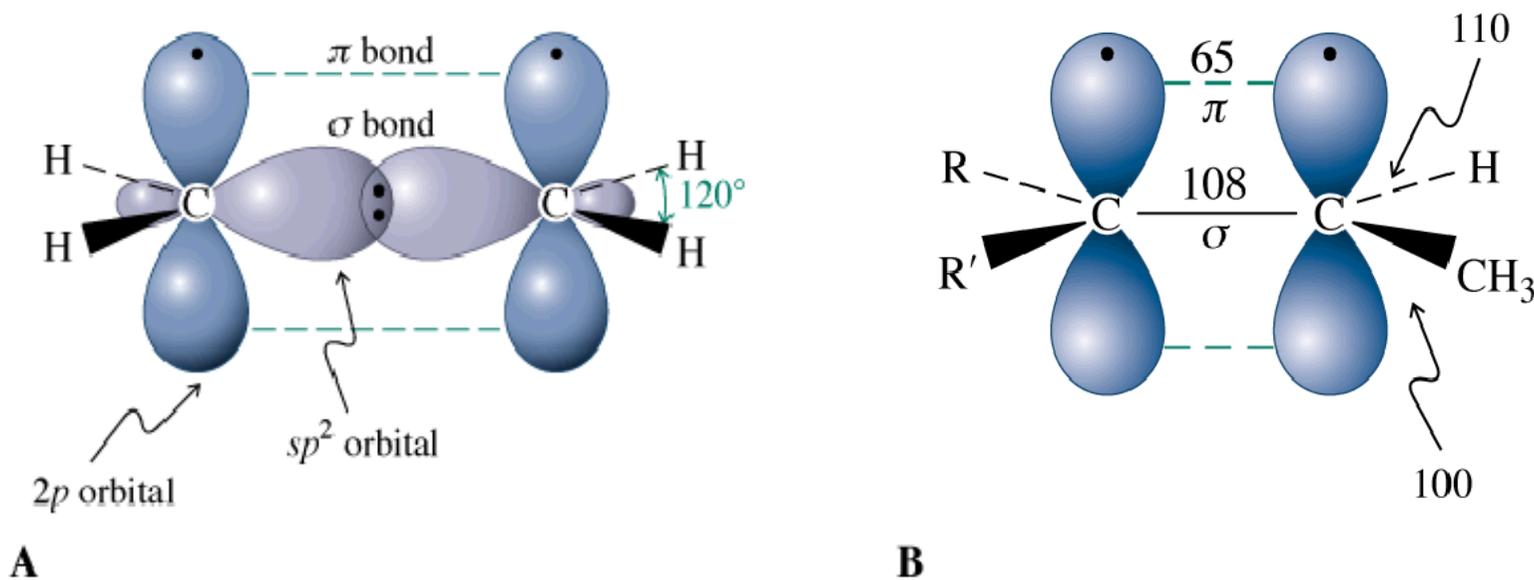


eteno



Alcenos

- i) Planar;
- ii) Dois átomos de carbono trigonal planar (sp^2);
- iii) Ângulos de ligação de aproximadamente 120° ;
- iv) Uma ligação σ e uma ligação π . A sobreposição dos orbitais em uma ligação σ é melhor do que em uma ligação π .
- v) A rotação sobre a ligação C-C dupla é impedida em condições normais.
- vi) Considerando a temperatura ambiente, pode ocorrer um evento de até 20 kcal/mol.

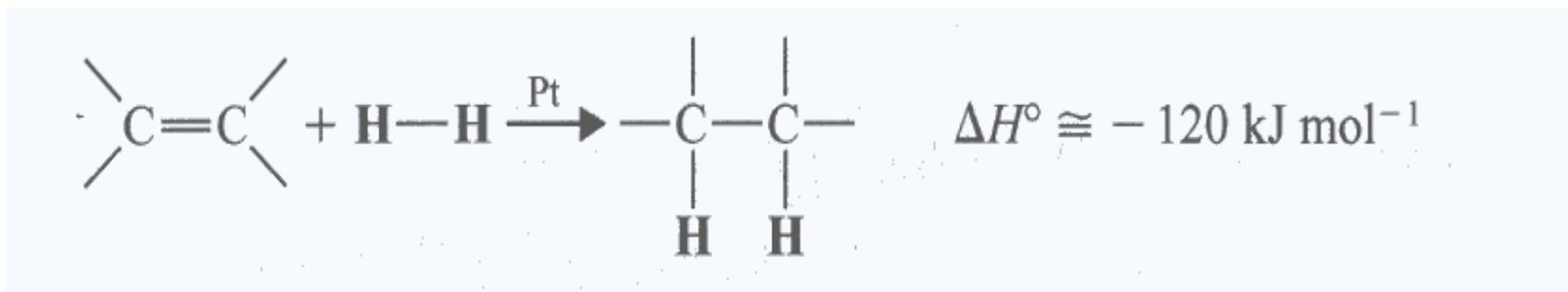




Estabilidade Relativa de Ligações Duplas

Diferença na estabilidade relativa dos diferentes arranjos de substituição de uma ligação dupla.

Energia liberada na hidrogenação da ligação dupla.



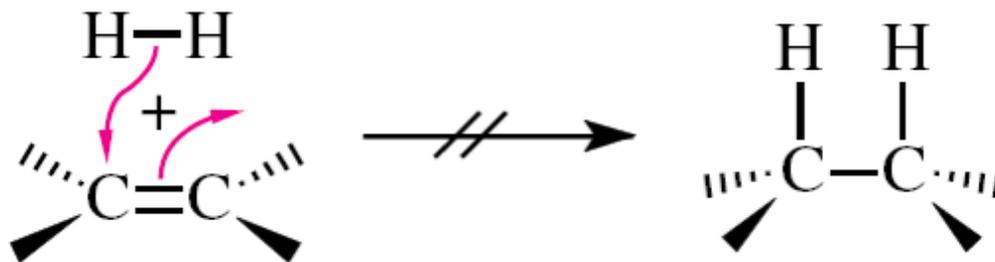
Notar que:

- i) Quanto maior a energia contida na ligação, maior a energia liberada.
- ii) Diferenças na energia liberada permitem a medida das estabilidades relativas de isômeros de alcenos quando a hidrogenação os converte no mesmo produto.

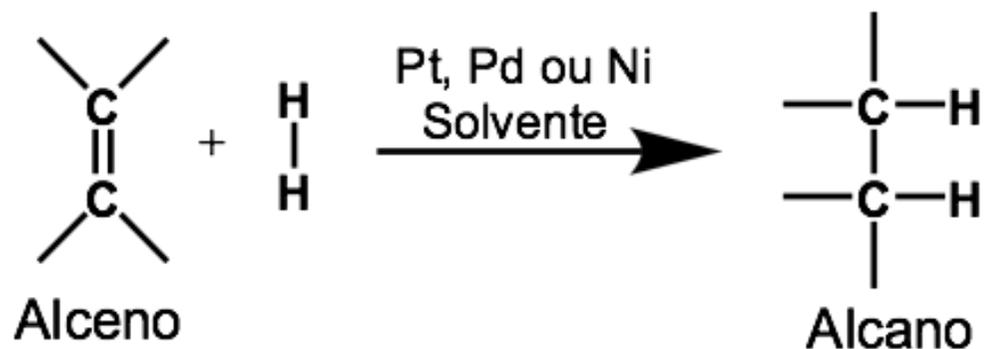


Hidrogenação Catalítica e Estabilidade de Duplas

A reação de adição de H₂ a um alceno em uma única etapa não é conhecida!



Reações de hidrogenação são realizadas na presença de um catalisador



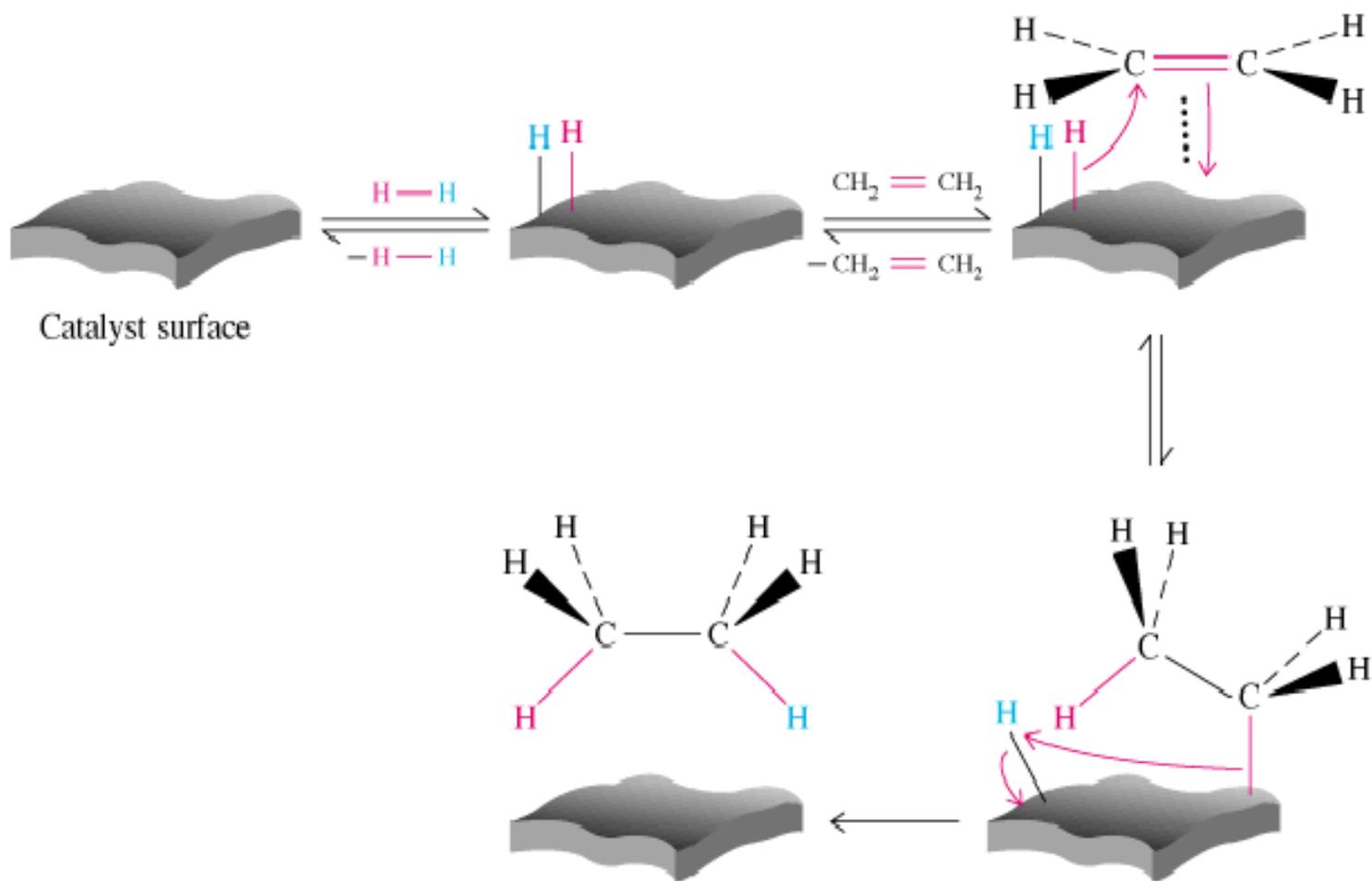
Solventes mais utilizados em hidrogenações: MeOH, EtOH, CH₂Cl₂ e AcOEt



Hidrogenação Catalítica e Estabilidade de Duplas

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

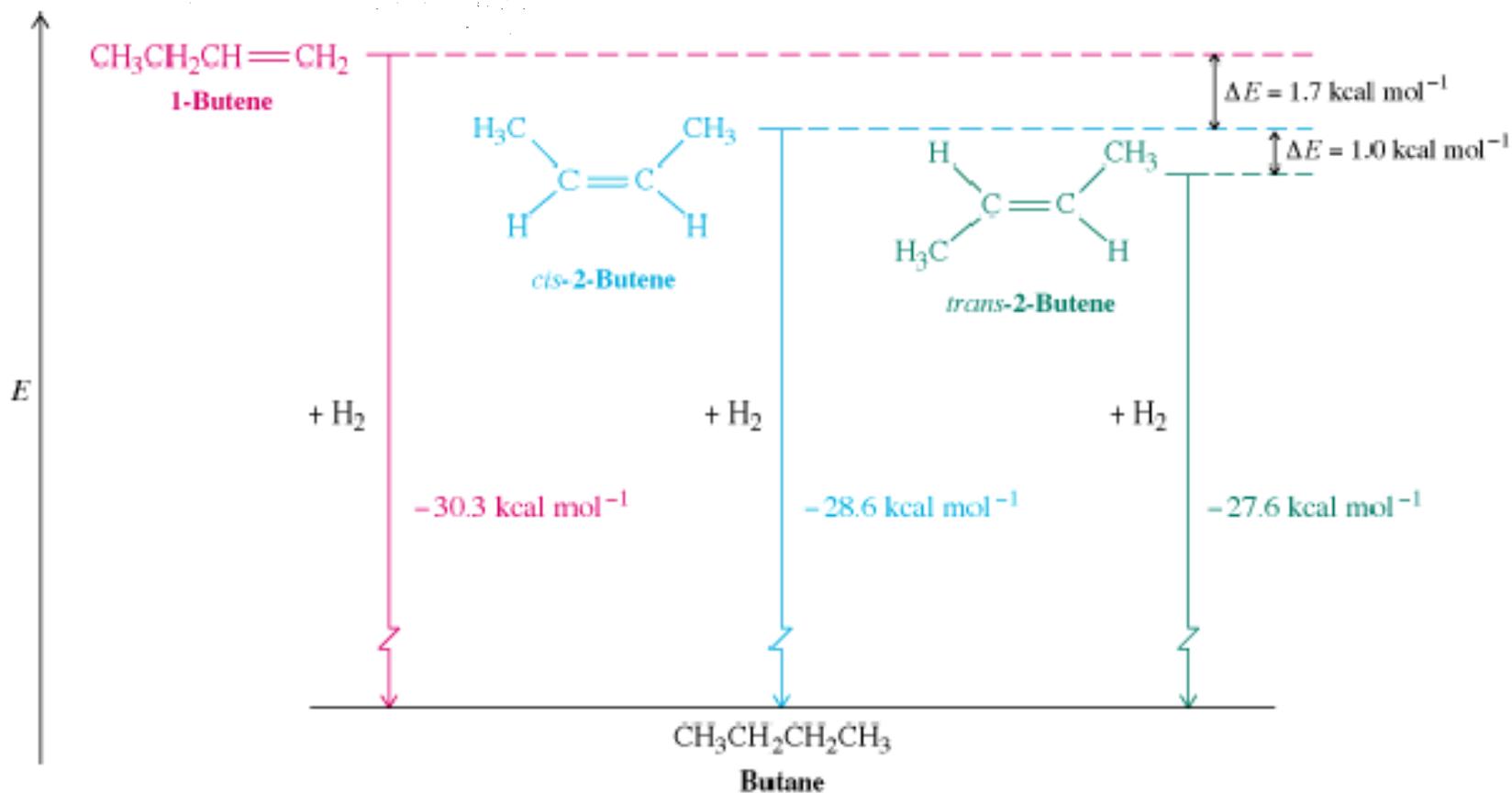
Sem o metal, a clivagem da ligação H-H não ocorre





Hidrogenação Catalítica e Estabilidade de Duplas

Comparação entre butenos

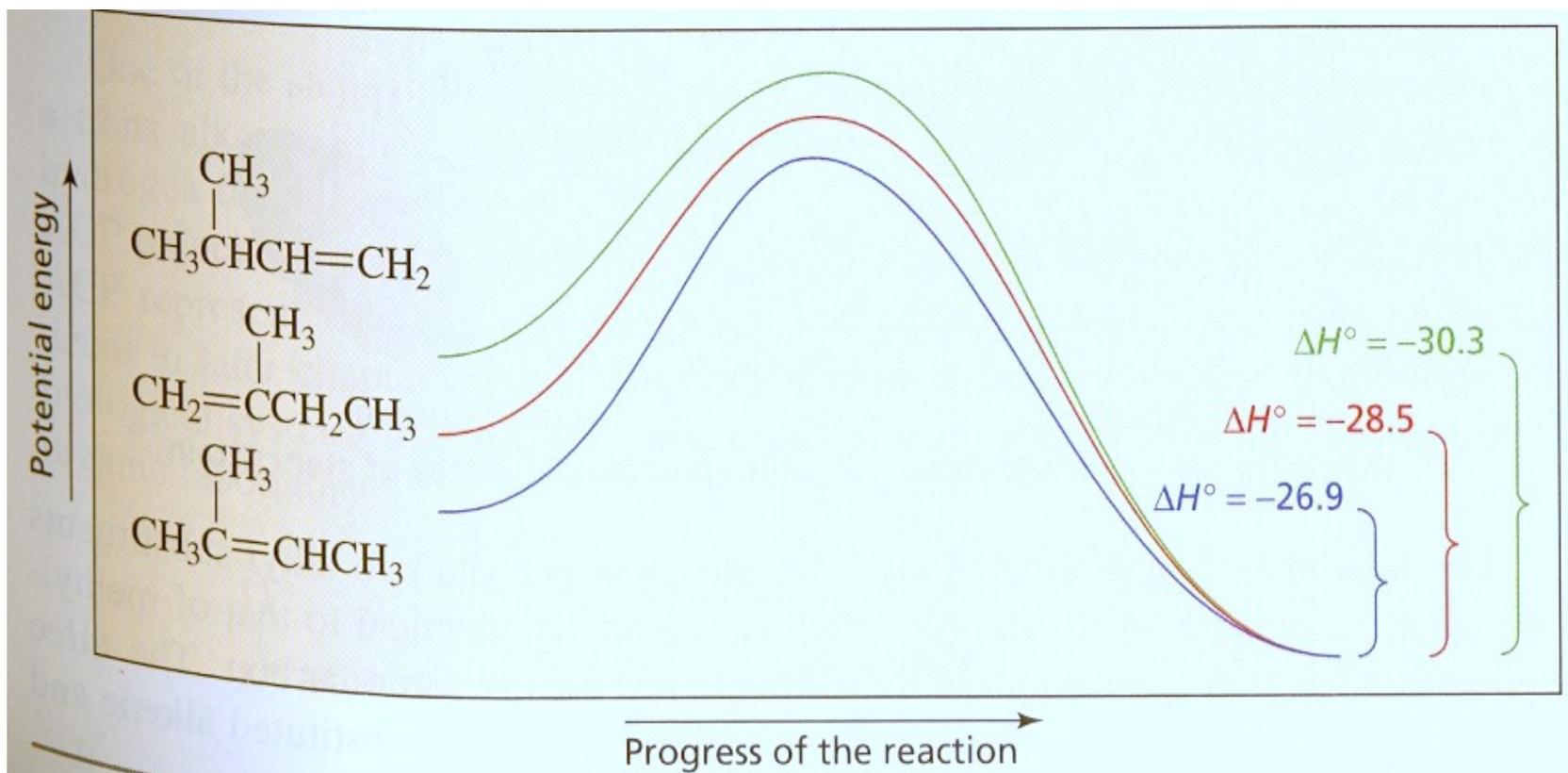




Hidrogenação Catalítica e Estabilidade de Duplas

A estabilidade relativa dos alcenos aumenta com o aumento da substituição

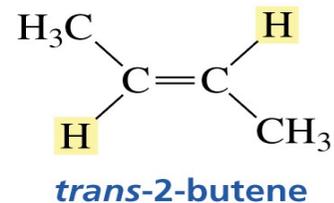
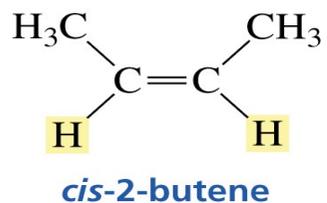
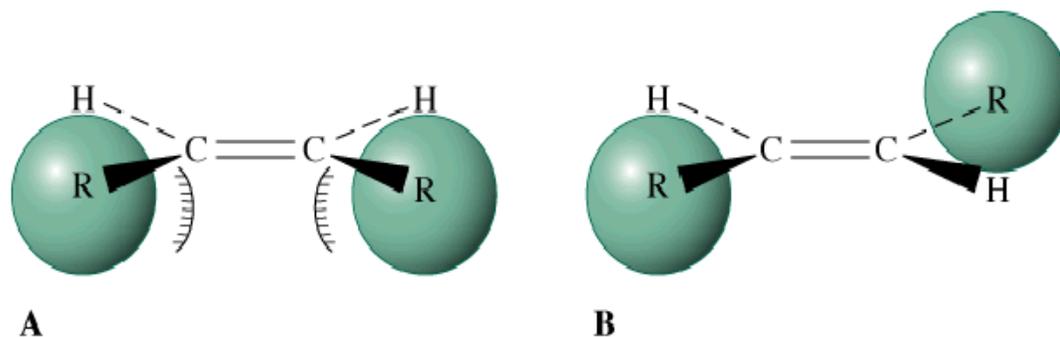
Motivo: Os orbitais p de uma ligação π podem ser estabilizados por grupos alquila através de hiperconjugação





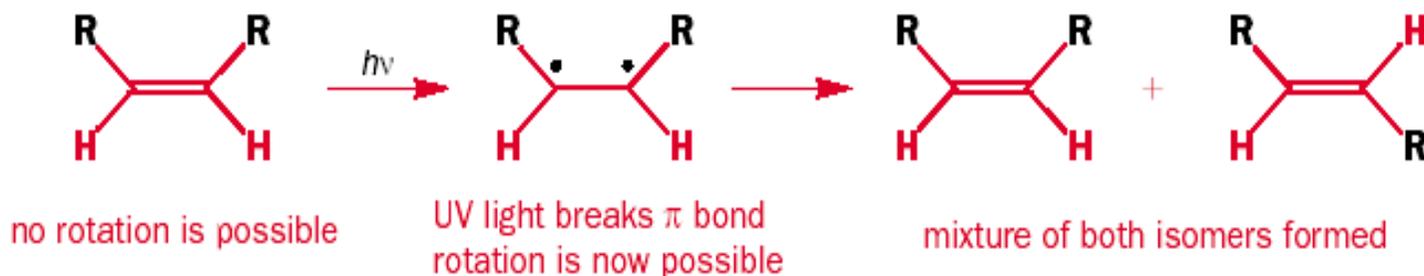
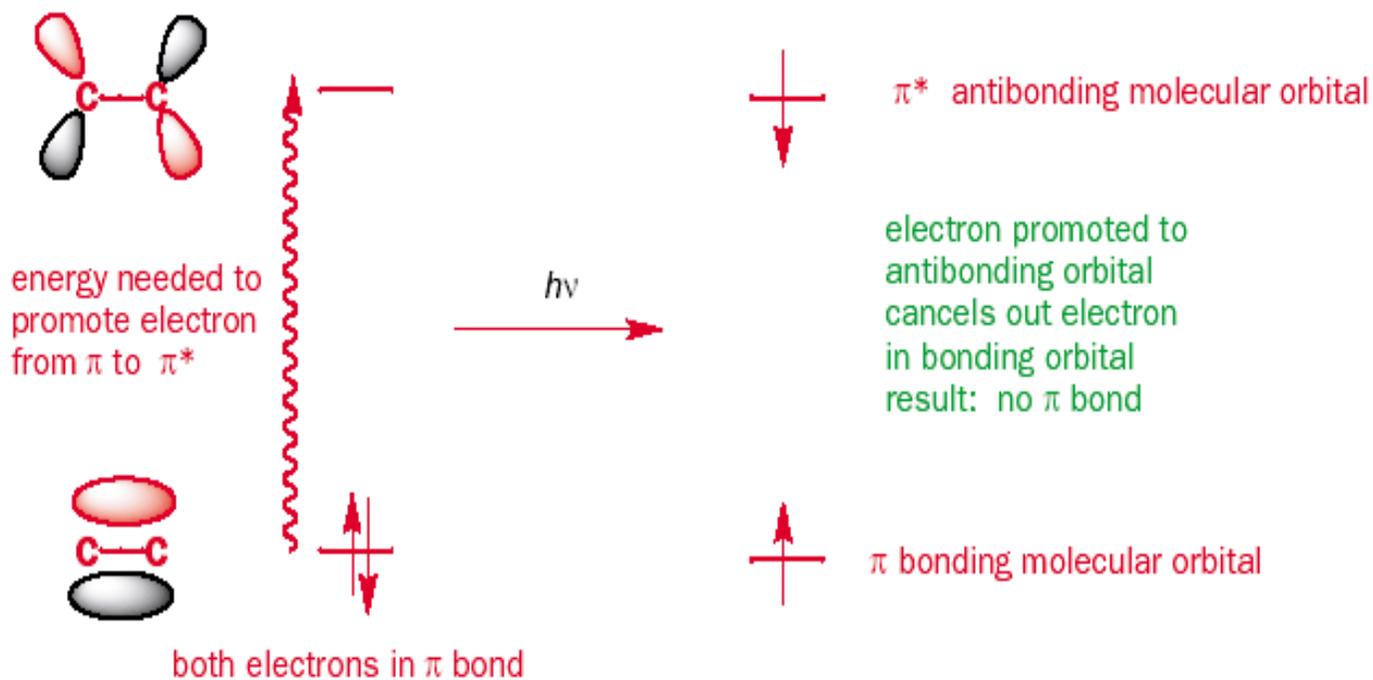
Estabilidade de Alcenos

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





Estabilidade de Alcenos

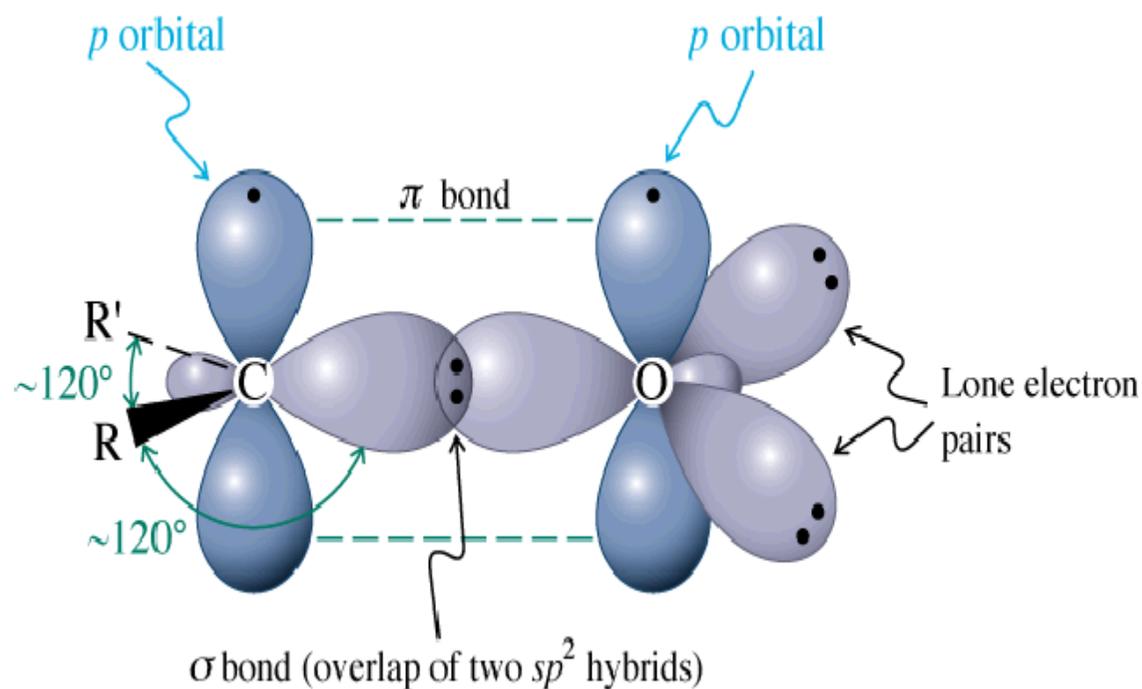
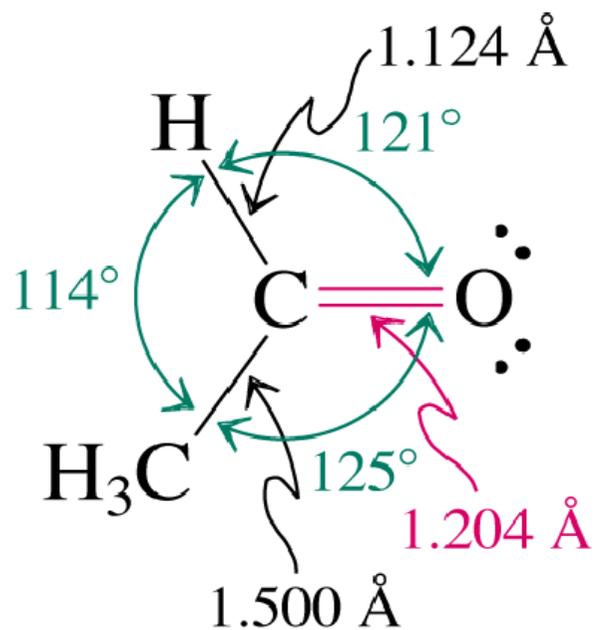




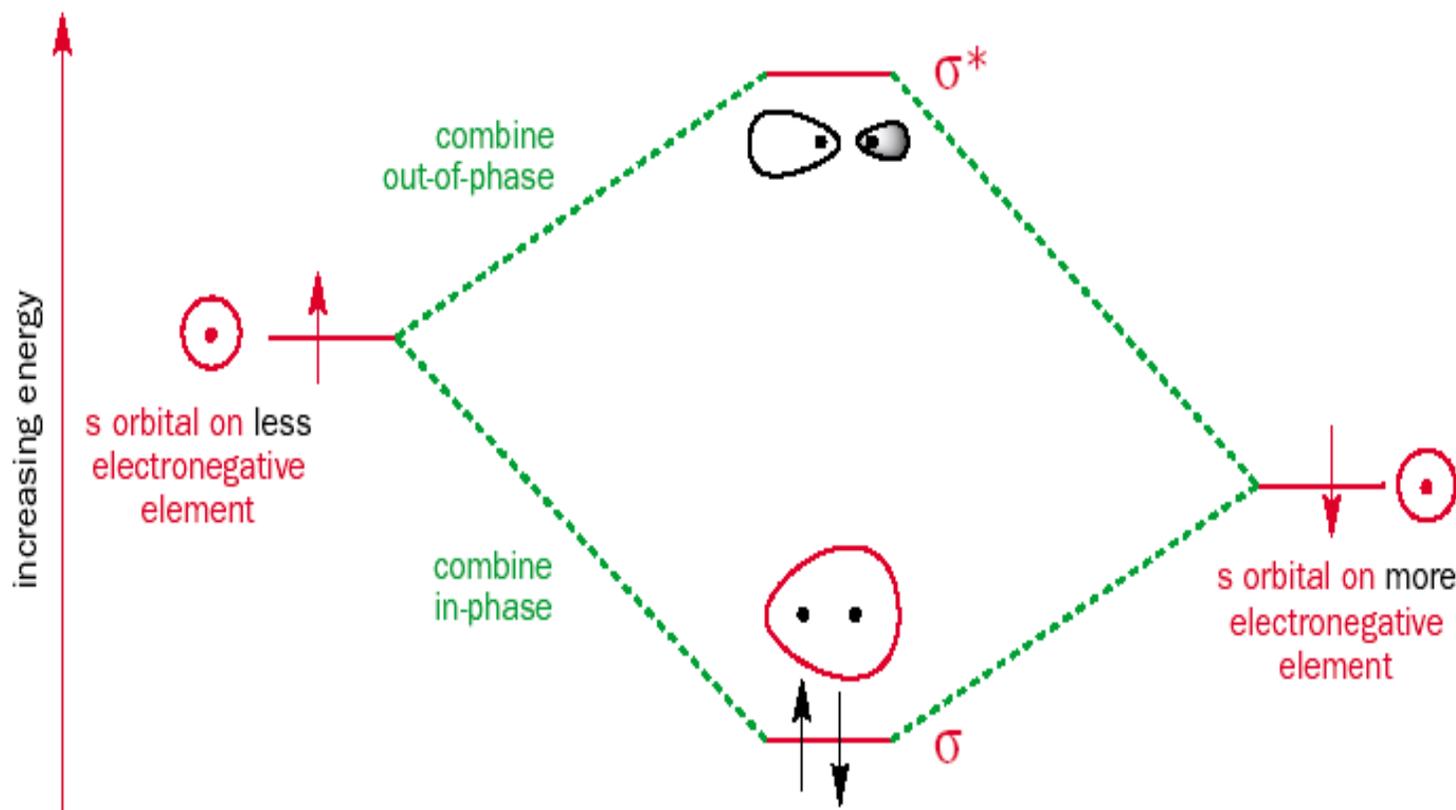
Aldeídos e Cetonas

Grupo funcional em aldeídos e cetonas é trigonal planar. Ângulos de ligação são aproximadamente 120°

Hibridização do C e do O é sp^2



Orbitais moleculares para moléculas de eletronegatividade diferente:

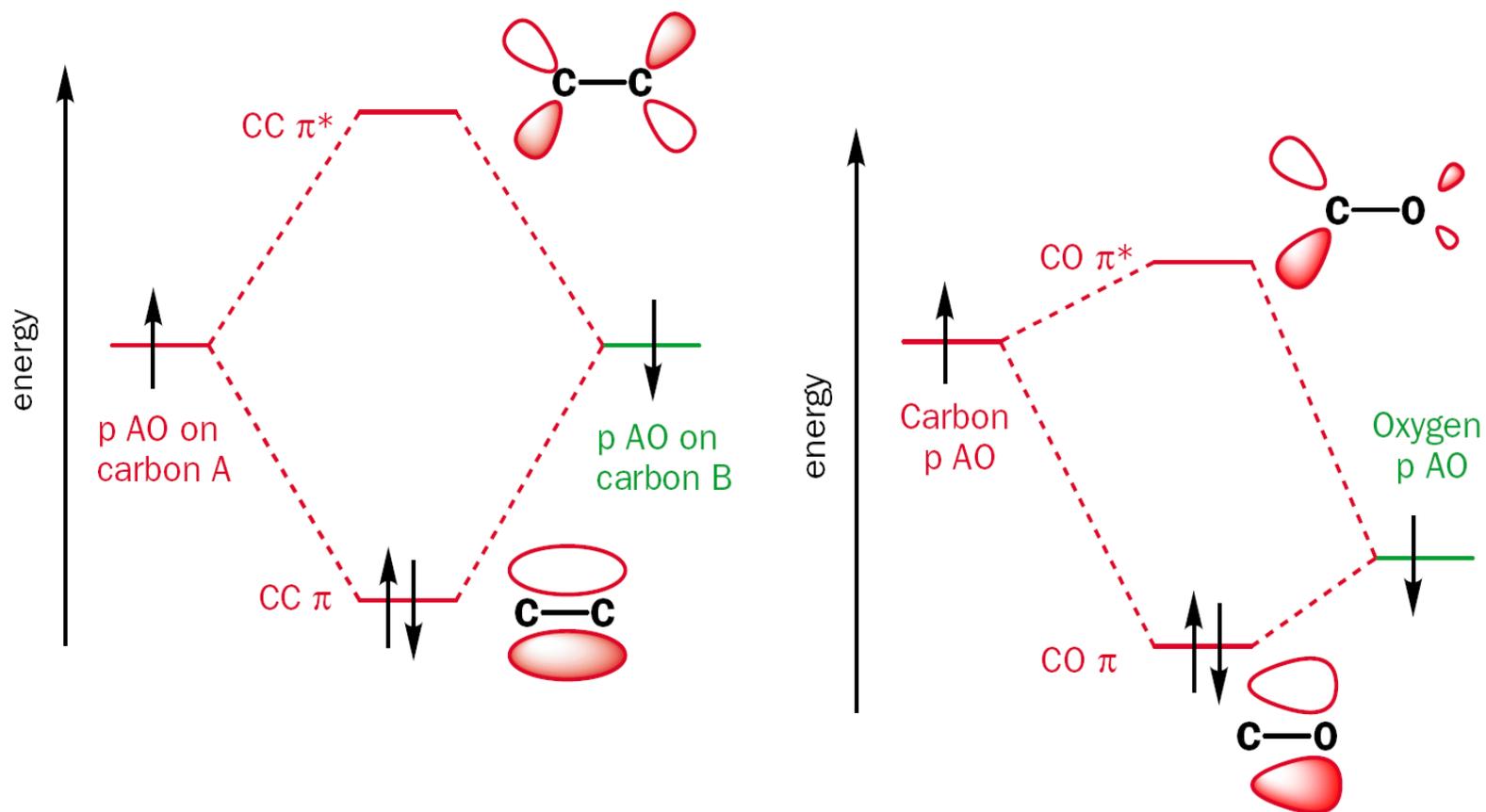


Quanto mais eletronegativo o átomo, menor a energia do seu orbital atômico, pois os elétrons estão mais perto do núcleo



Aldeídos e Cetonas

Ligação π C=O e C=C





Polaridade da Ligação

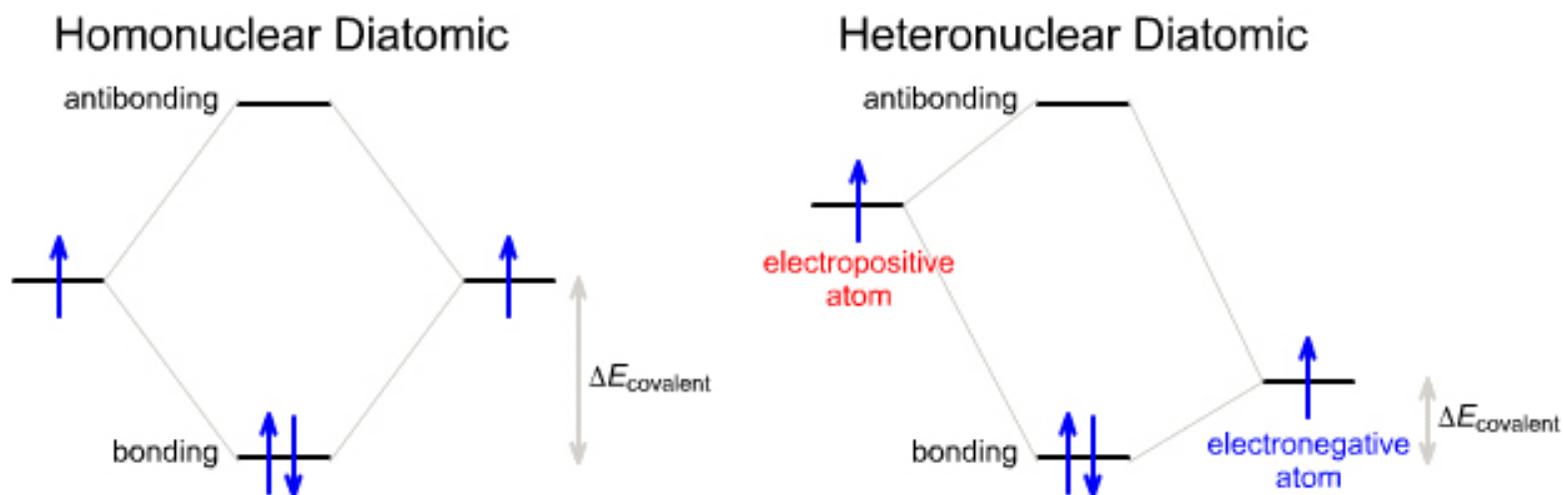
Ligação polares e não polares

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



Polaridade da Ligação

Ligação polares e não polares



Exercício: Com base no diagrama acima e nos diagramas dos orbitais do carbono, coloque em ordem crescente a eletronegatividade dos orbitais não hibridizados (s e p) e os hibridizados (sp^3 , sp^2 e sp).



Polaridade da Ligação

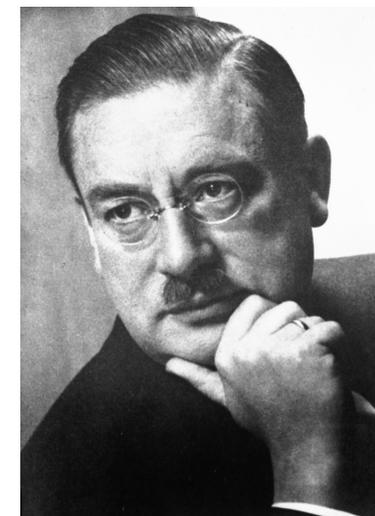
Momento de dipolo

É a medida da separação entre cargas opostas e de suas respectivas magnitudes. A unidade que descreve o momento de dipolo (μ) é Debye (**D**).

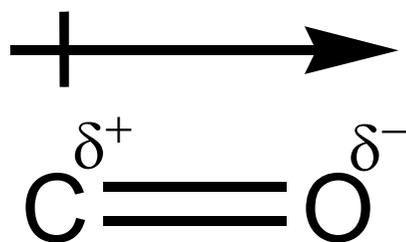
Para moléculas diatômicas temos:

, onde μ é o momento de dipolo, q é a magnitude das cargas (diferença entre elas) e d é a distância.

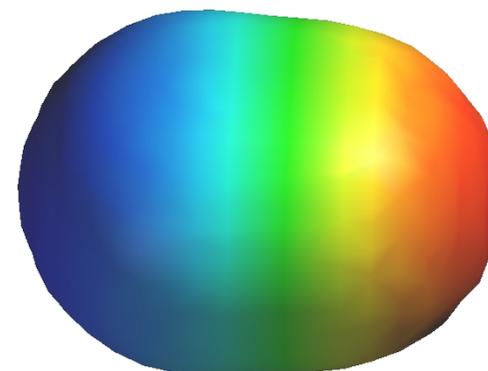
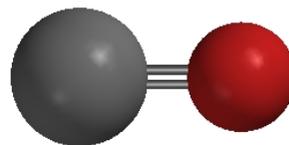
Lodo a unidade Debye (**D**) é dada em **C.cm** (Coulomb x centímetro).



Peter J. W. Debye



+0,437 - 0,437

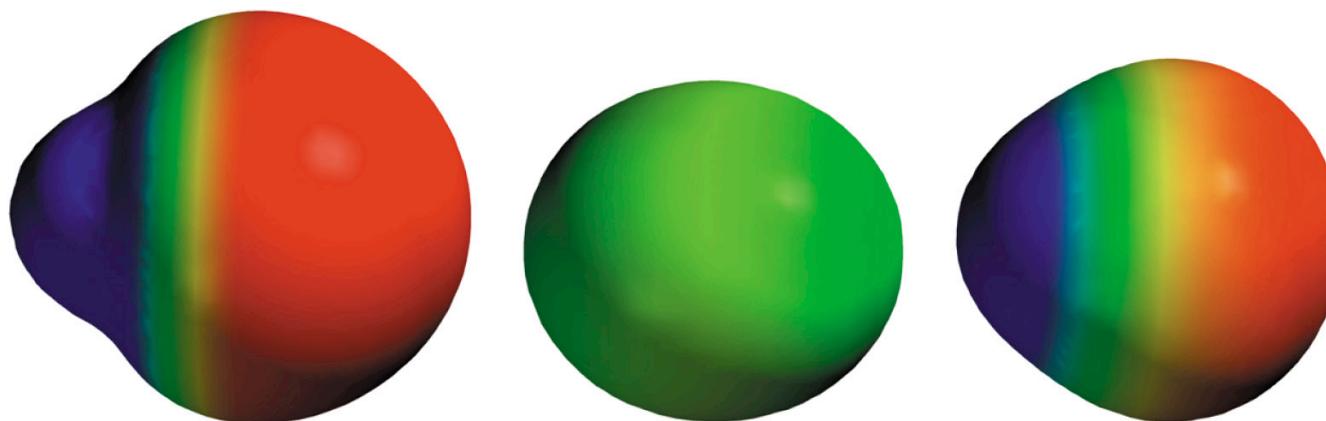




Polaridade da Ligação

Mapas de potencial eletrostático

São modelos que mostram como a carga é distribuída na molécula



LiH

H₂

HF

vermelho < laranja < amarelo < verde < azul

**potencial
mais
negativo**

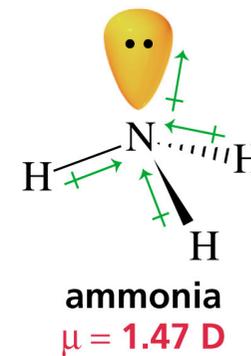
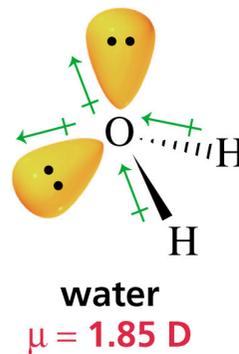
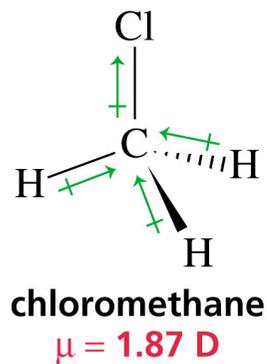
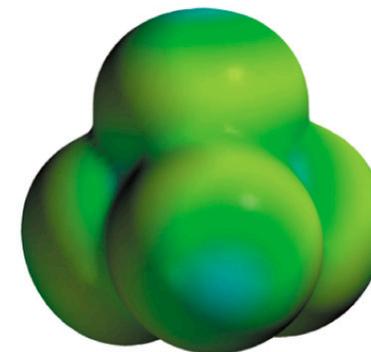
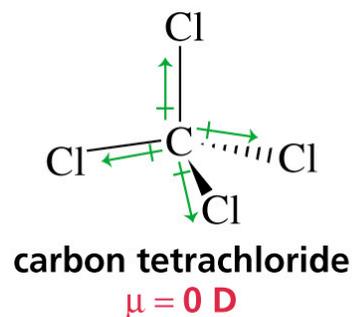
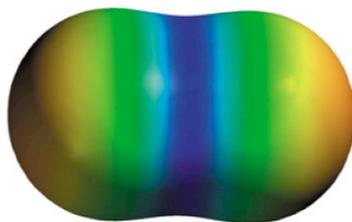
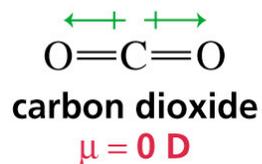
**potencial
mais
positivo**

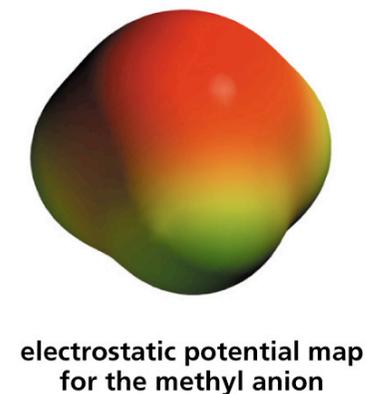
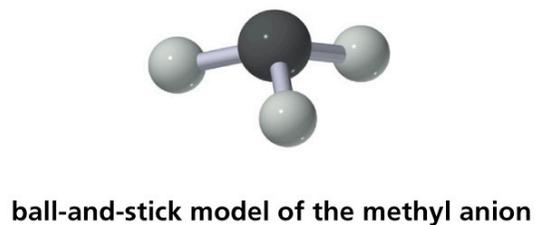
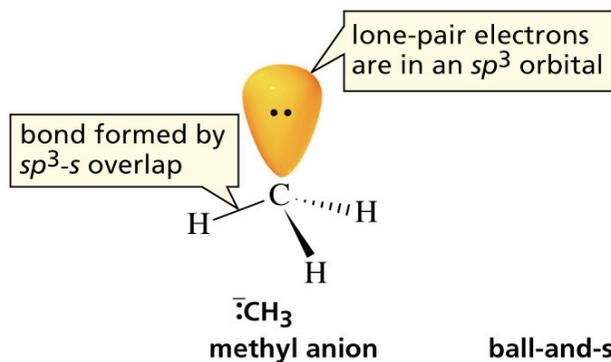
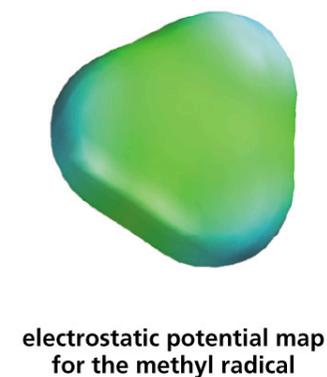
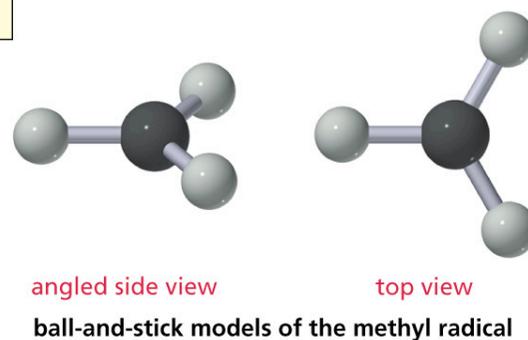
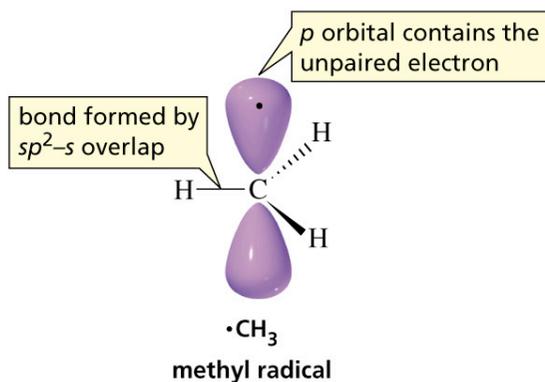
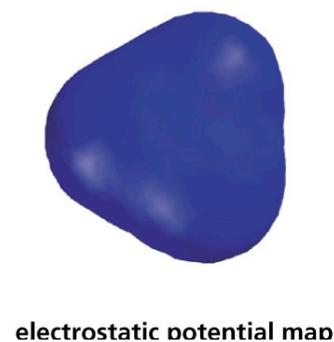
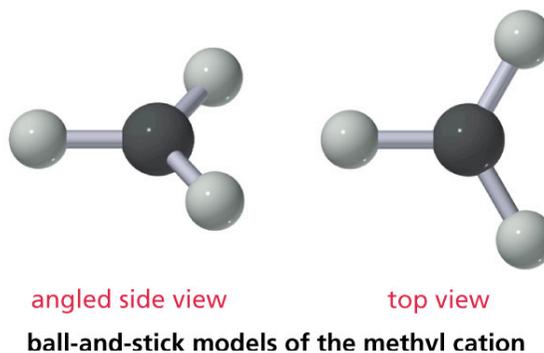
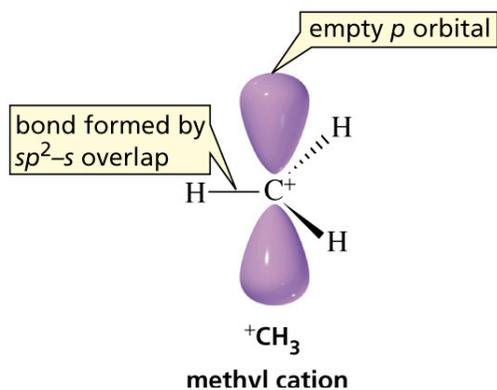


Polaridade da Ligação

Momento de dipolo

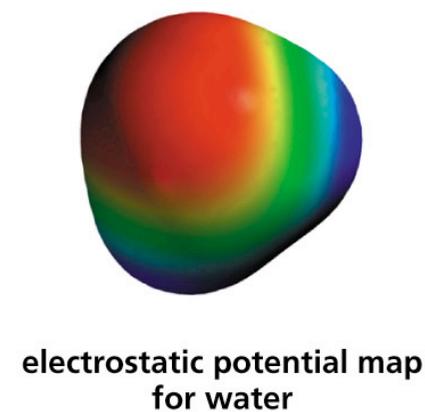
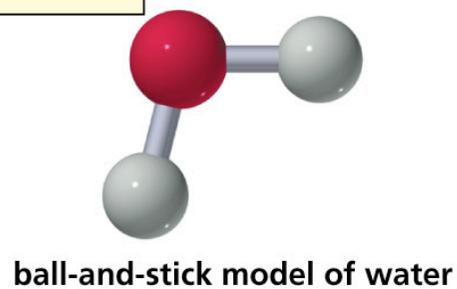
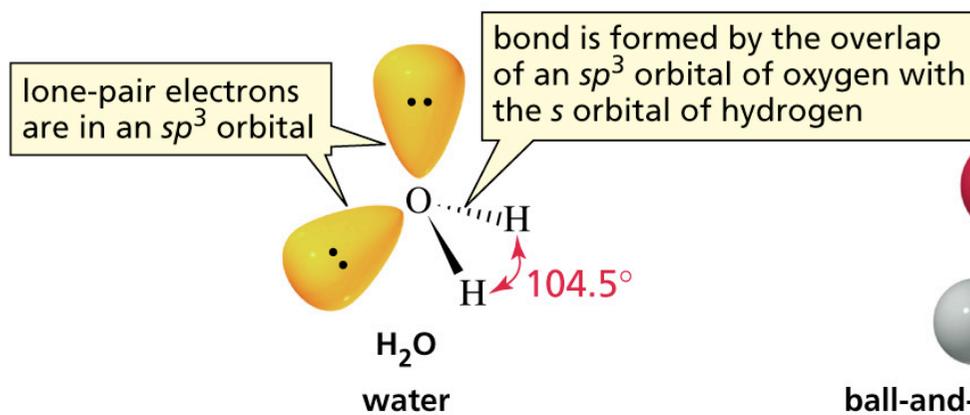
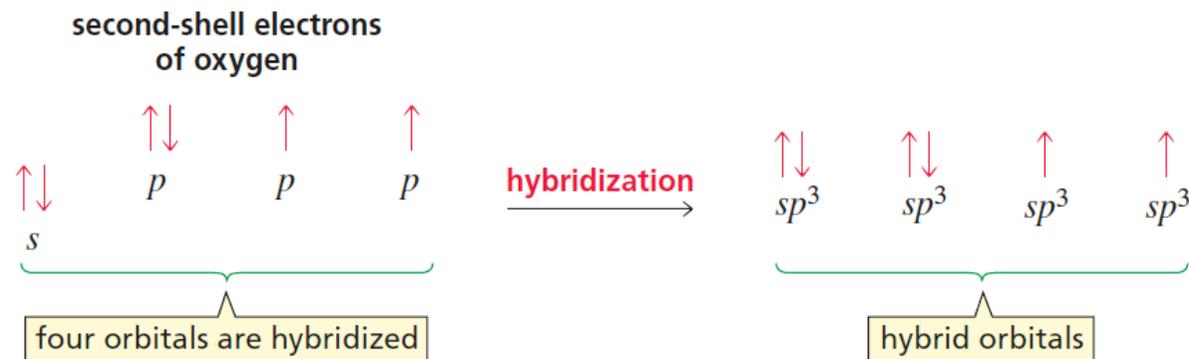
Para moléculas poliatômicas, o momento de dipolo **global** é obtido através da soma dos momentos de dipolo de todas as ligações:

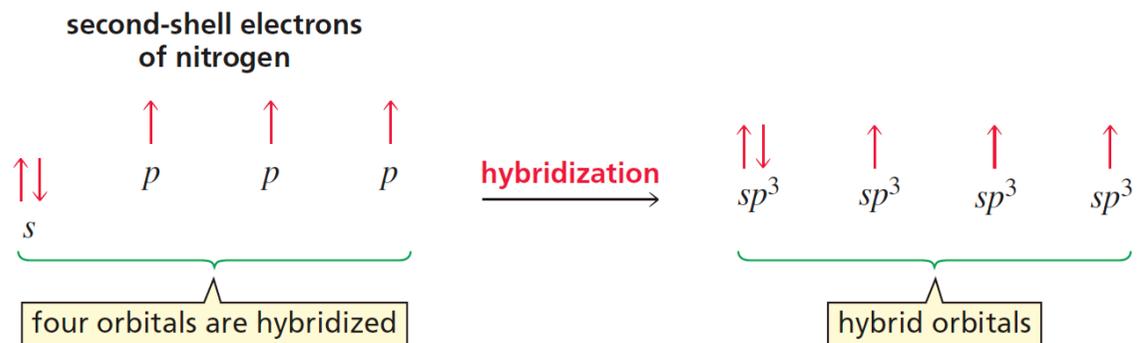


Exemplos: CH_3^+ , CH_3^\bullet , CH_3^- 

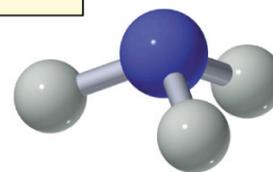
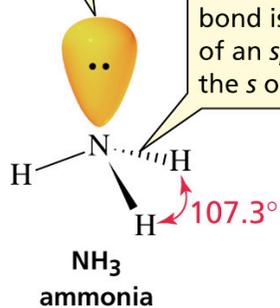


Exemplos: H₂O

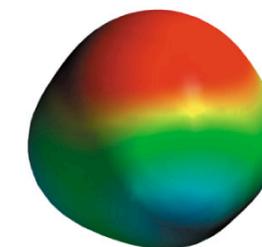


Exemplos: NH_3 , NH_4^+ 

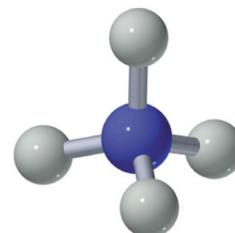
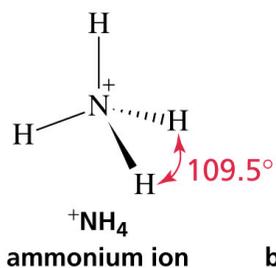
lone-pair electrons are in an sp^3 orbital



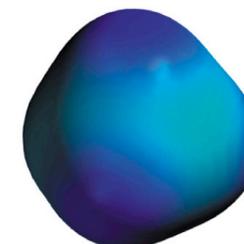
ball-and-stick model of ammonia



electrostatic potential map for ammonia



ball-and-stick model of the ammonium ion



electrostatic potential map for the ammonium ion



Exemplos: HX

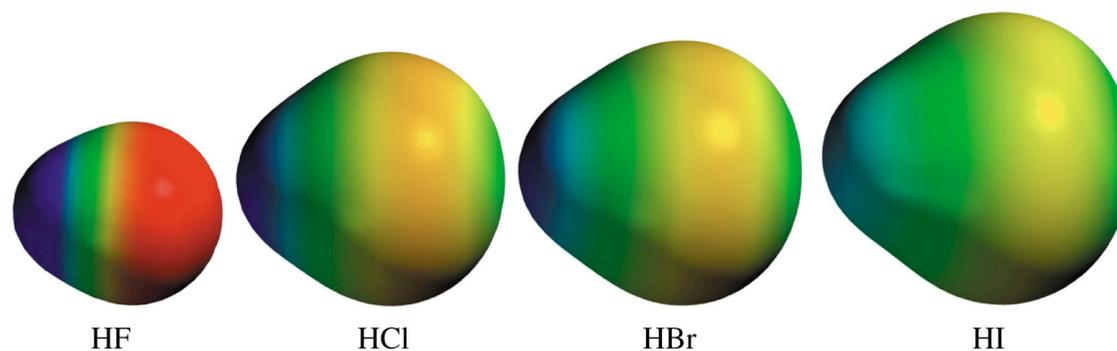


Table 1.6 Hydrogen–Halogen Bond Lengths and Bond Strengths

| 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 |