

A teoria dos orbitais moleculares

Qualitativamente, indica **regiões do espaço** (entre os átomos que formam uma molécula) nas quais a **probabilidade de encontrar os elétrons é máxima**.

Na mecânica quântica, o **orbital molecular** é tratado como a **combinação linear das funções de onda** que descrevem os **respectivos orbitais atômicos** envolvidos na formação de uma dada molécula

Uma das aproximações comumente feita nessa teoria é que somente as funções de onda relativas aos elétrons de valência de cada átomo são consideradas na definição dos orbitais de uma dada molécula composta por estes átomos.

EX.: $\text{H}_2 \gg$ os dois orbitais atômicos dão origem a um **novo orbital** (molecular), cuja função de onda é decorrente da **combinação das duas funções de onda originais**:

$$\psi = C_A \phi_A + C_B \phi_B, \text{ onde}$$

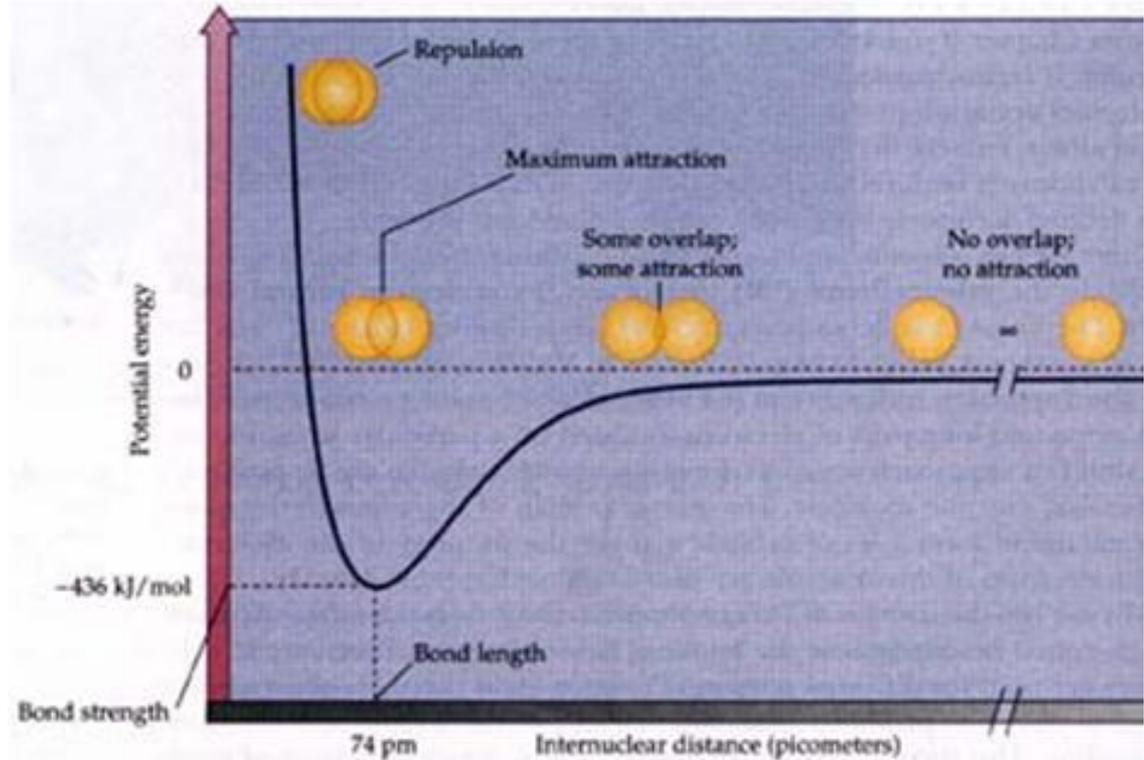
C é a contribuição ponderada de cada orbital atômico

Para H_2 (e outras moléculas homonucleares) $C_A = C_B$, normalizados = 1

Φ_A e Φ_B são as funções de onda dos orbitais atômicos

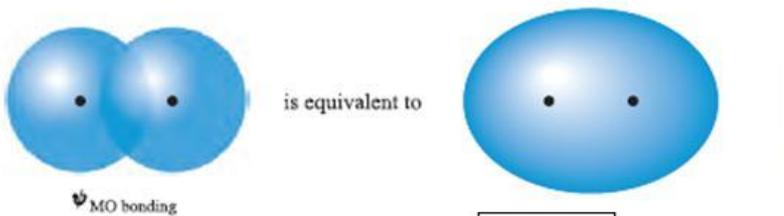
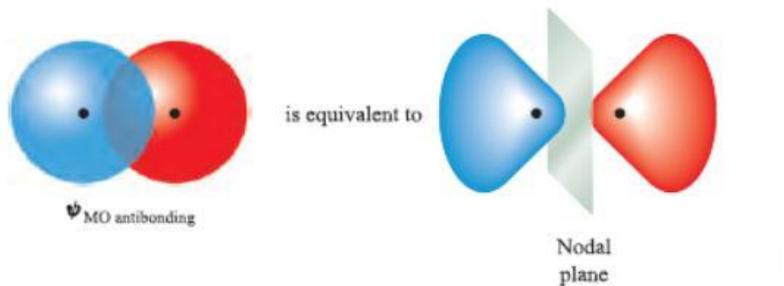
Portanto: $\psi = \phi_A + \phi_B$

Esta combinação  *corresponde ao orbital molecular de menor energia, decorrente da interferência construtiva das duas funções de onda*

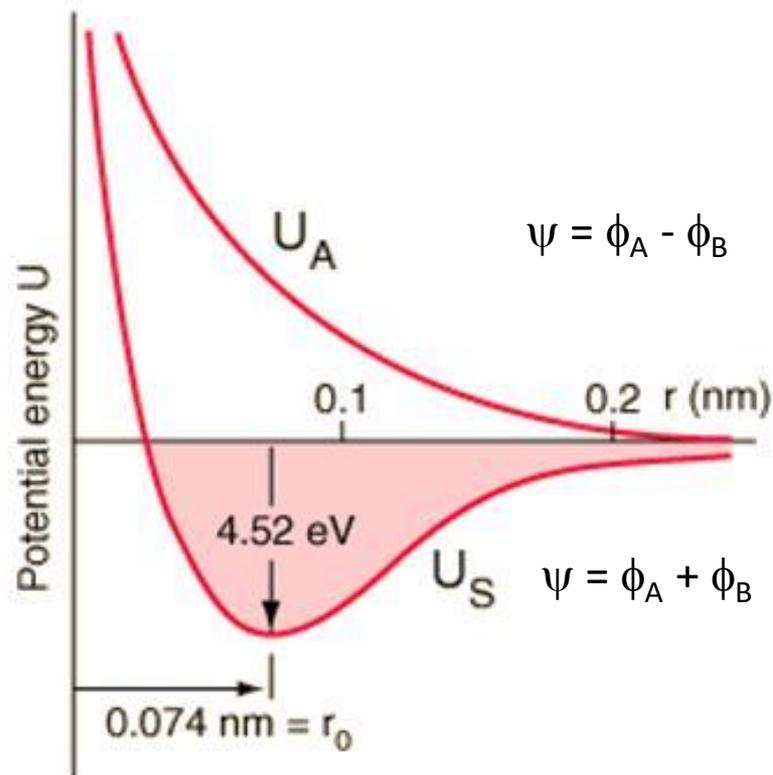
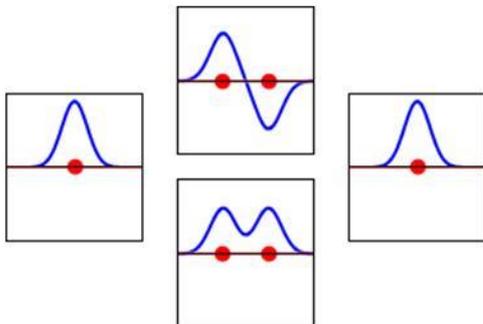


Quando $C_A = +1$ e $C_B = -1$ $\gg \gg \psi = \phi_A - \phi_B$

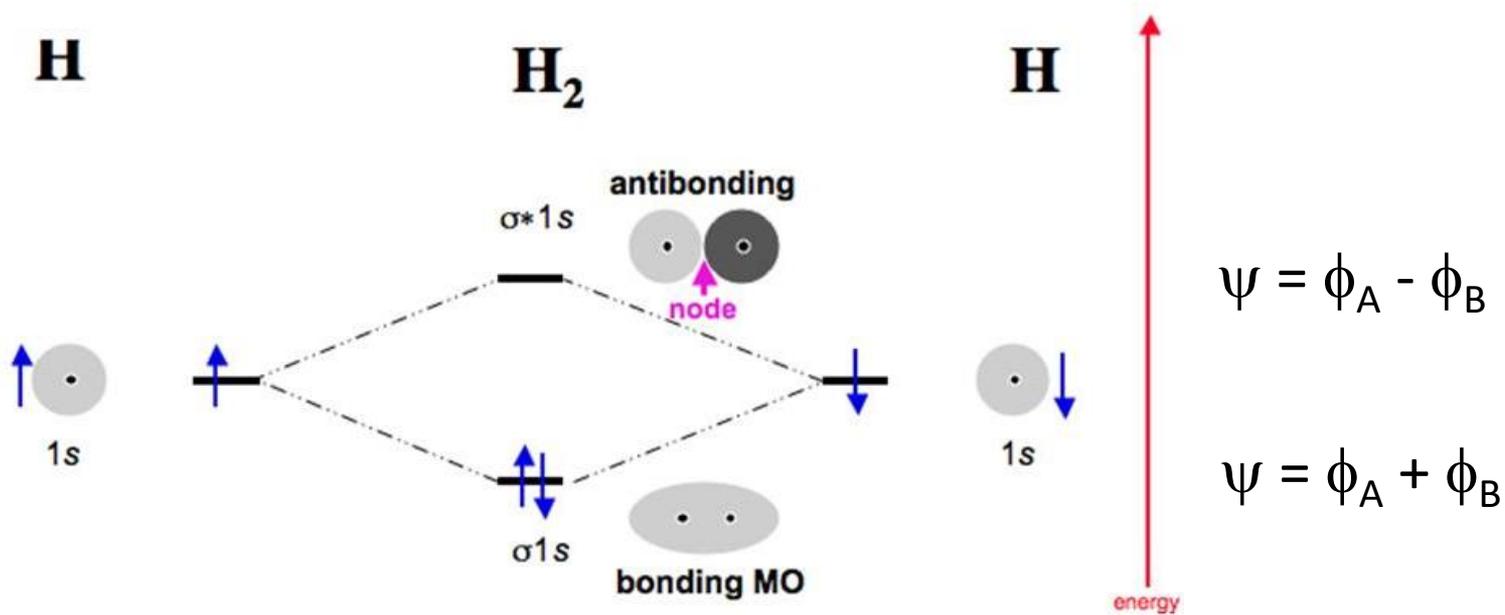
Esta combinação corresponde ao próximo orbital molecular de maior energia, decorrente da interferência destrutiva das duas funções de onda



*animação das
funções de
onda em *gif*



Em termos qualitativos e relativos,
há dois níveis de energia possíveis para os orbitais da molécula de H₂



Nota-se que a teoria dos orbitais moleculares prevê, portanto, que **uma molécula terá tantos orbitais moleculares "de valência" quanto orbitais atômicos de valência nos átomos de origem**

No H₂ >> 2 orbitais atômicos <<>> 2 orbitais moleculares

A distribuição dos elétrons nestes orbitais moleculares é simples, sendo que os 2 elétrons da ligação σ ocupam o orbital de menor energia, chamado de orbital "ligante". **A máxima separação entre os elétrons, continua regendo a estrutura molecular**

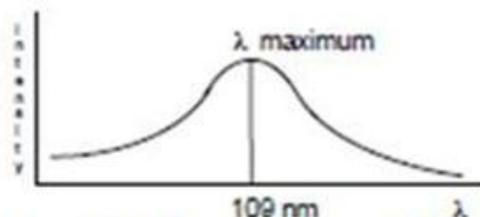
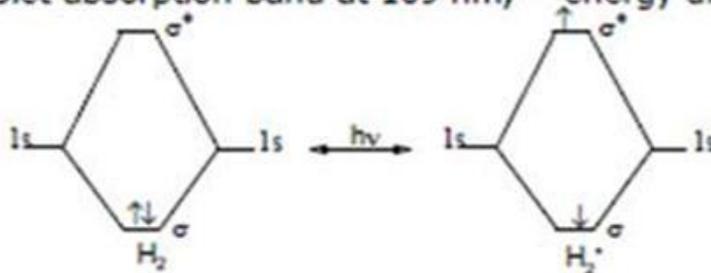
Evidência física da ocorrência de orbitais ligantes e não ligantes

Absorção de energia na região do espectro ultravioleta próxima a 109 nm por ocasião da irradiação do **H₂ gasoso**.

Are empty orbitals real? – Spectroscopy!



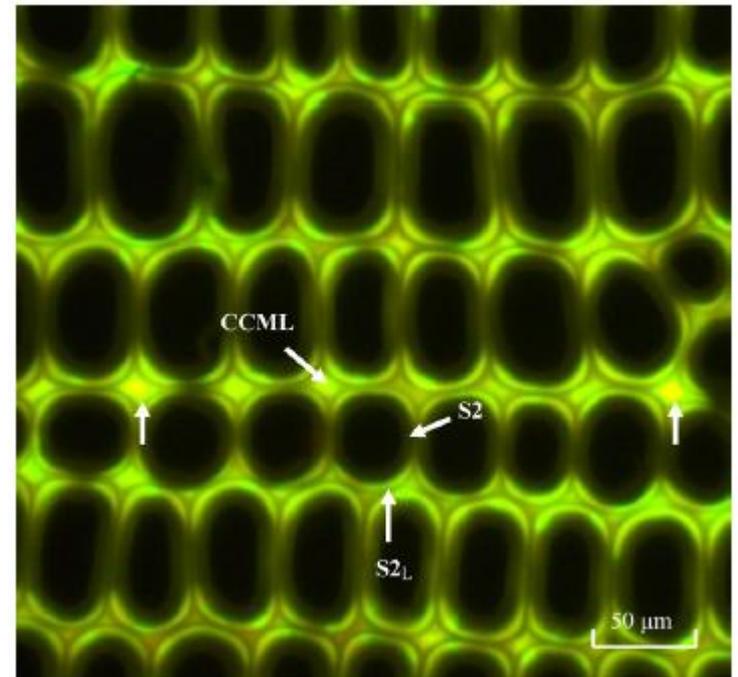
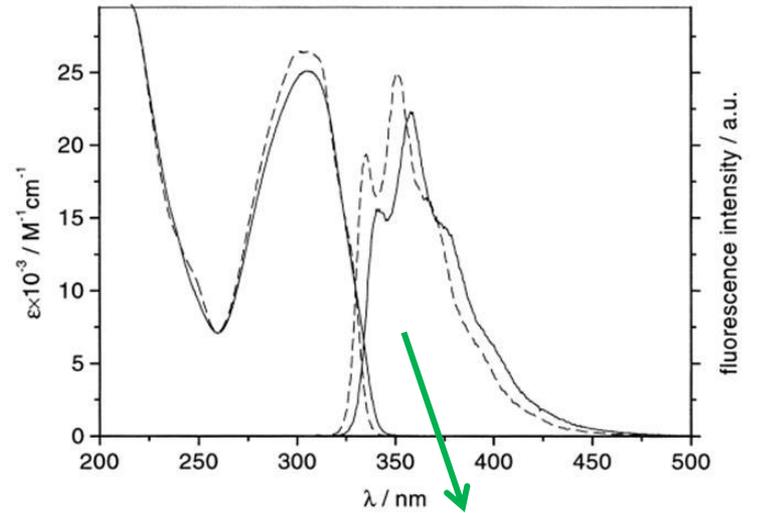
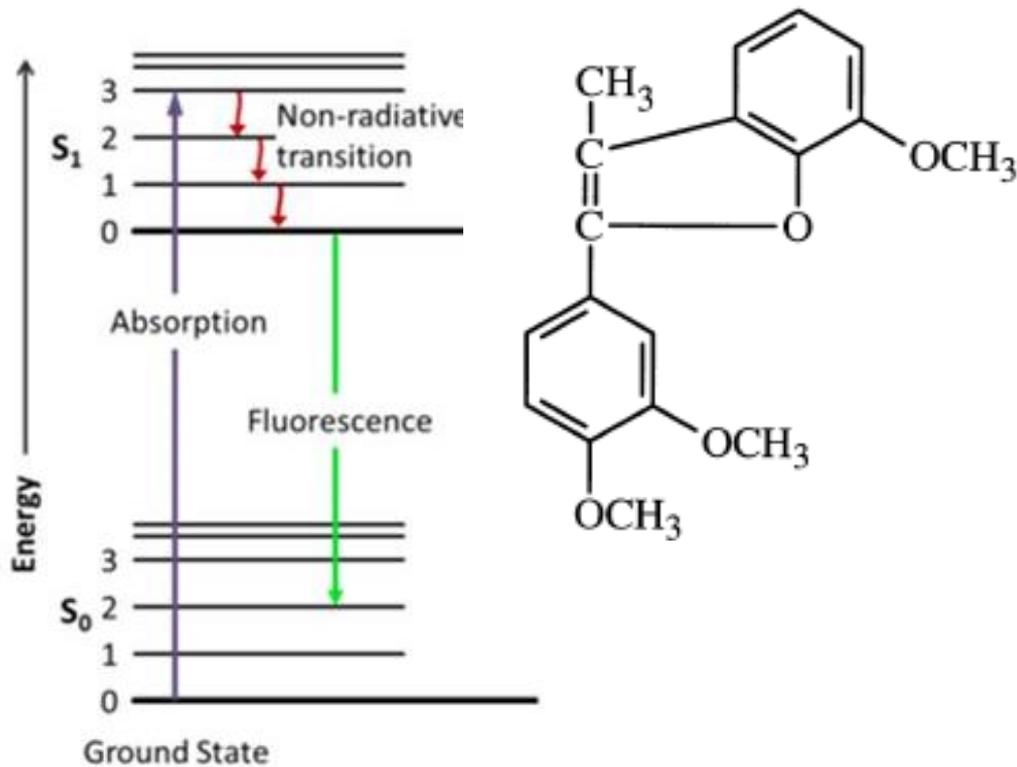
- The energy of the photon, given by $E = h\nu$, must match exactly the difference in energy between filled and empty orbital levels (just as in atoms)
- In H₂, ultraviolet absorption band at 109 nm, = energy difference of 11.4 eV



- Unlike atomic spectra, molecular spectra are broad “humps” because of the quantization of rotational and vibrational energy
- Sometimes “fine structure” is visible on the peaks

Essa absorção é atribuída a transição de um dos elétrons do orbital ligante para o orbital não ligante, dando origem a uma molécula no estado excitado (menos estável)

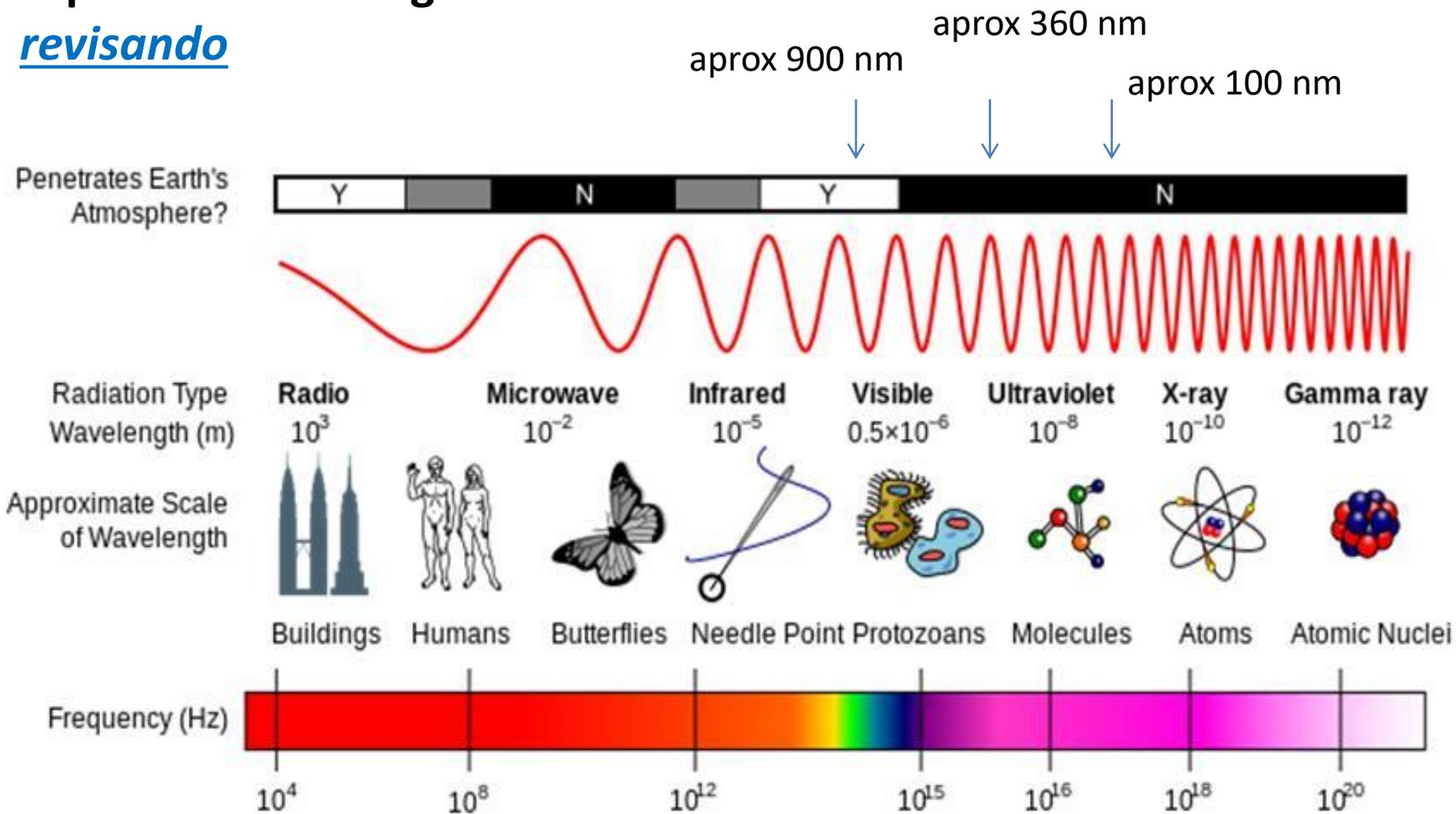
Absorção de energia, cor e fluorescência (emissão) *uso em microscopia*



Espectro eletromagnético

revisando

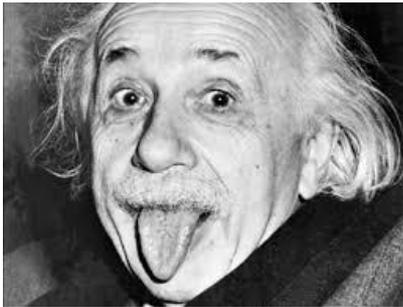
região do UV-Visível



Ondas eletromagnéticas podem ser descritas por uma das 3 propriedades físicas: frequência (ν); comprimento de onda (λ), ou energia (E)

O comprimento de onda é inversamente proporcional à frequência.

A energia da onda é diretamente proporcional à sua frequência ou inversamente proporcional ao comprimento de onda, como segue:



constante

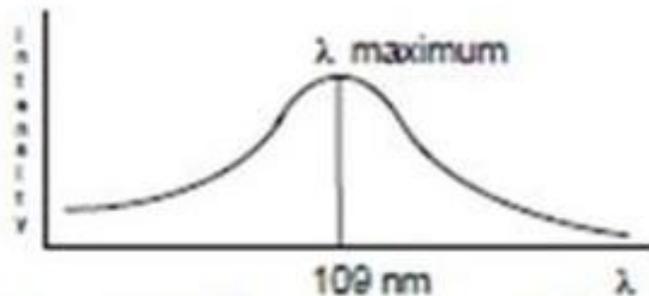
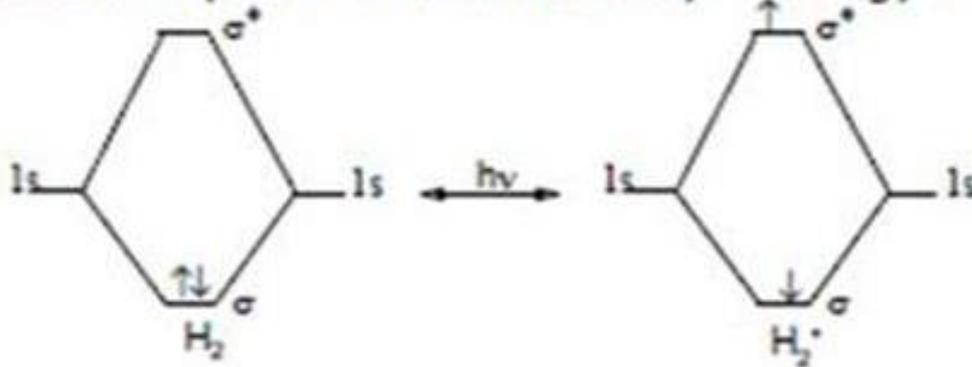
$$E = h \nu ; \nu = c / \lambda ; \uparrow E = h c / \lambda \downarrow$$

Onde:

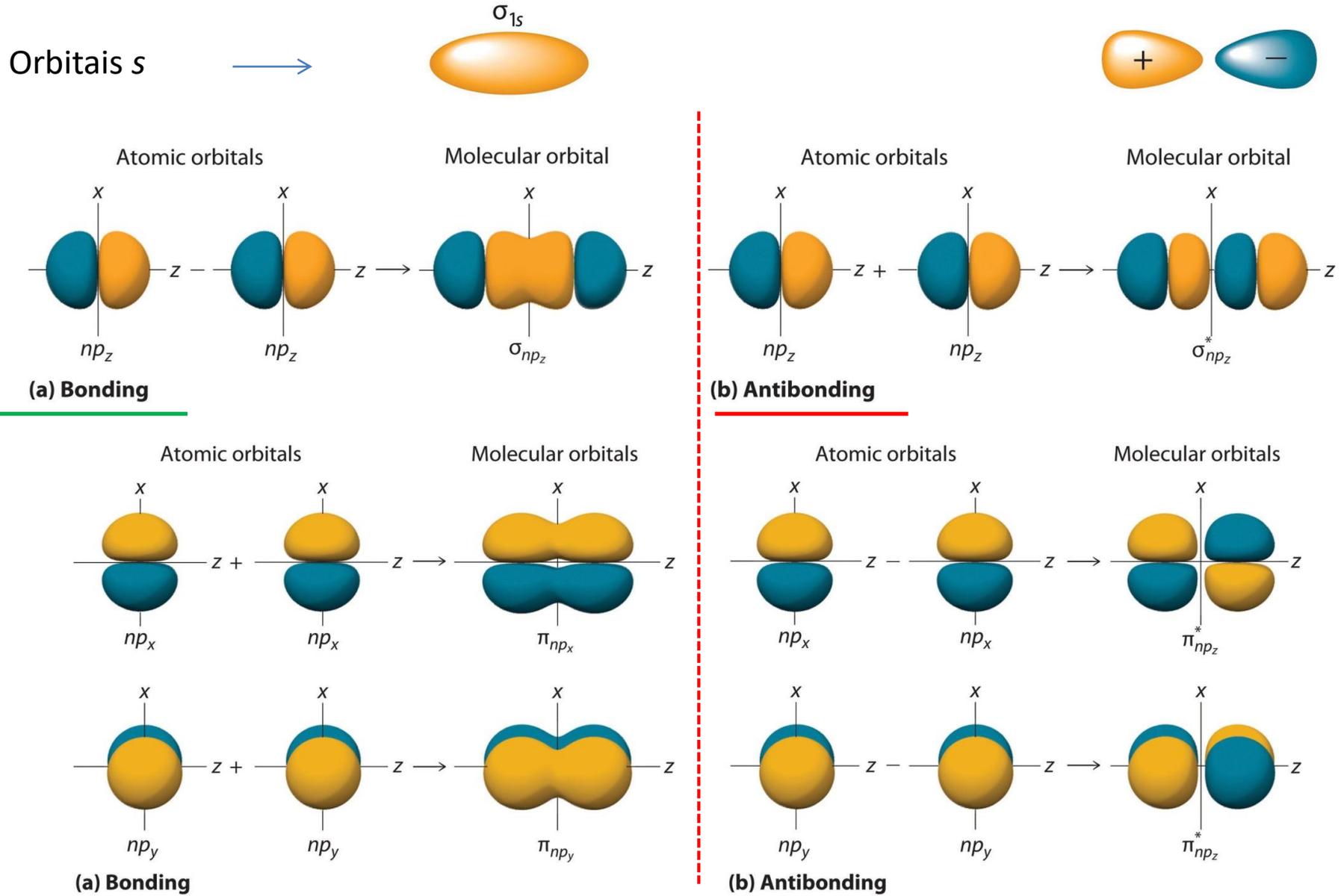
- $c = 299.792.458$ m/s é a velocidade da luz no vácuo
- $h = 6.62606896(33) \times 10^{-34}$ J s = $4.13566733(10) \times 10^{-15}$ eV é a constante de Planck

A **espectroscopia UV-Visível** é fundamental para verificar a diferença de energia entre os orbitais envolvidos em uma transição eletrônica

In H_2 , ultraviolet absorption band at 109 nm, = energy difference of 11.4 eV



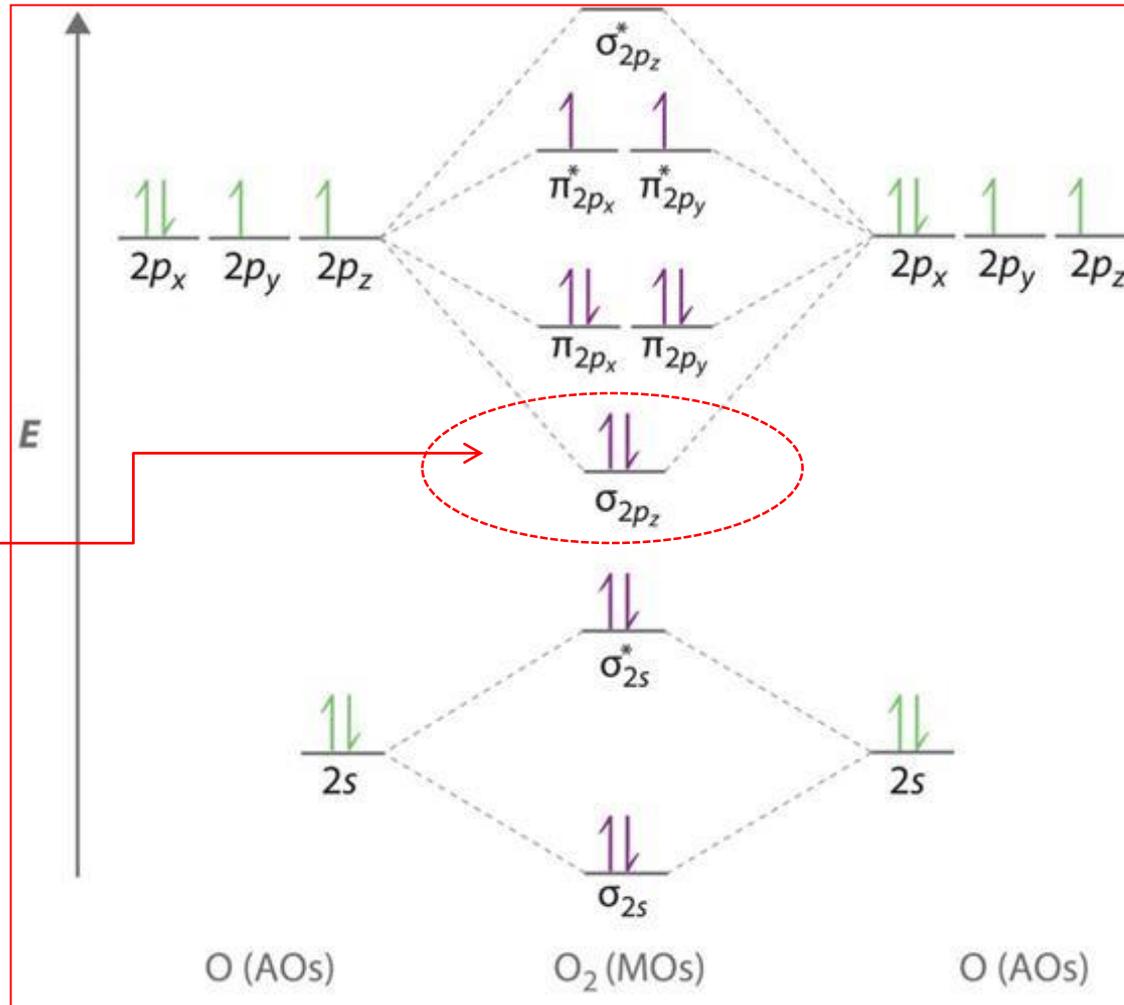
Combinações possíveis de orbitais s e p para os elementos do segundo período



Moléculas diatômicas relevantes em química inorgânica de sistemas biológicos



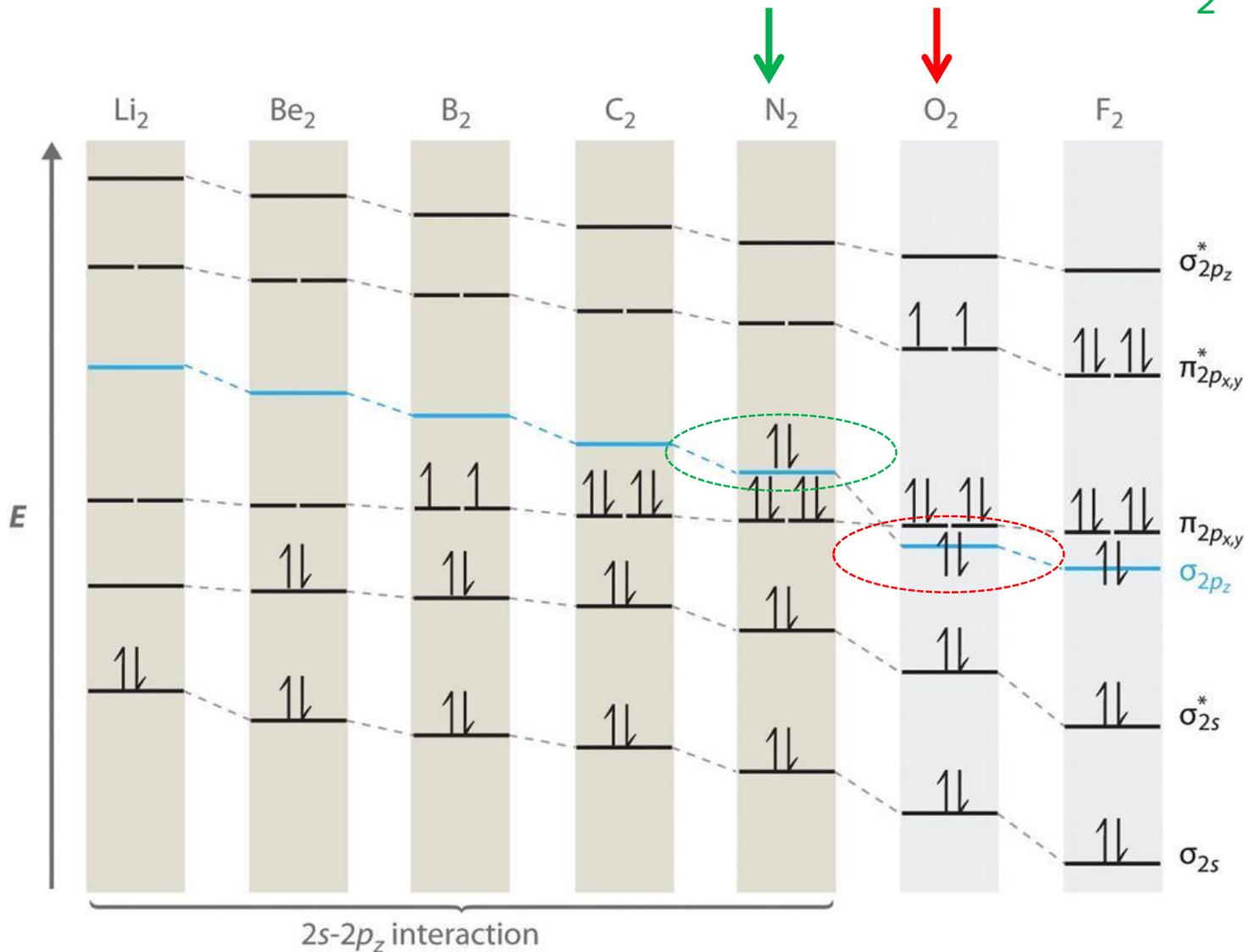
O nível de energia do orbital $\sigma 2p_z$ varia de acordo com a molécula envolvida



Note que o O₂ é um diradical no estado fundamental

Níveis relativos de energia calculados para orbitais moleculares de moléculas diatômicas

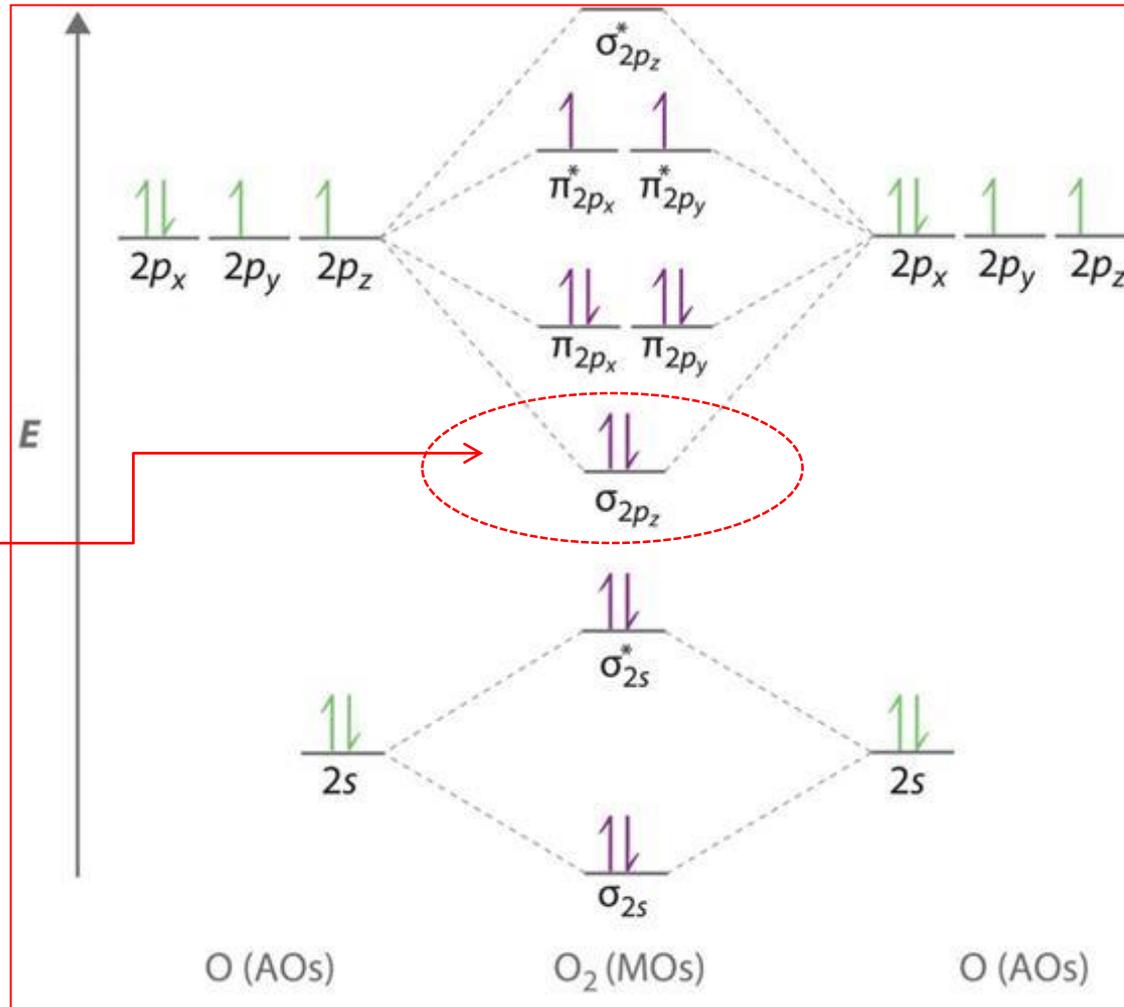
Pense na reatividade N_2 versus O_2



Moléculas diatômicas relevantes em química inorgânica de sistemas biológicos

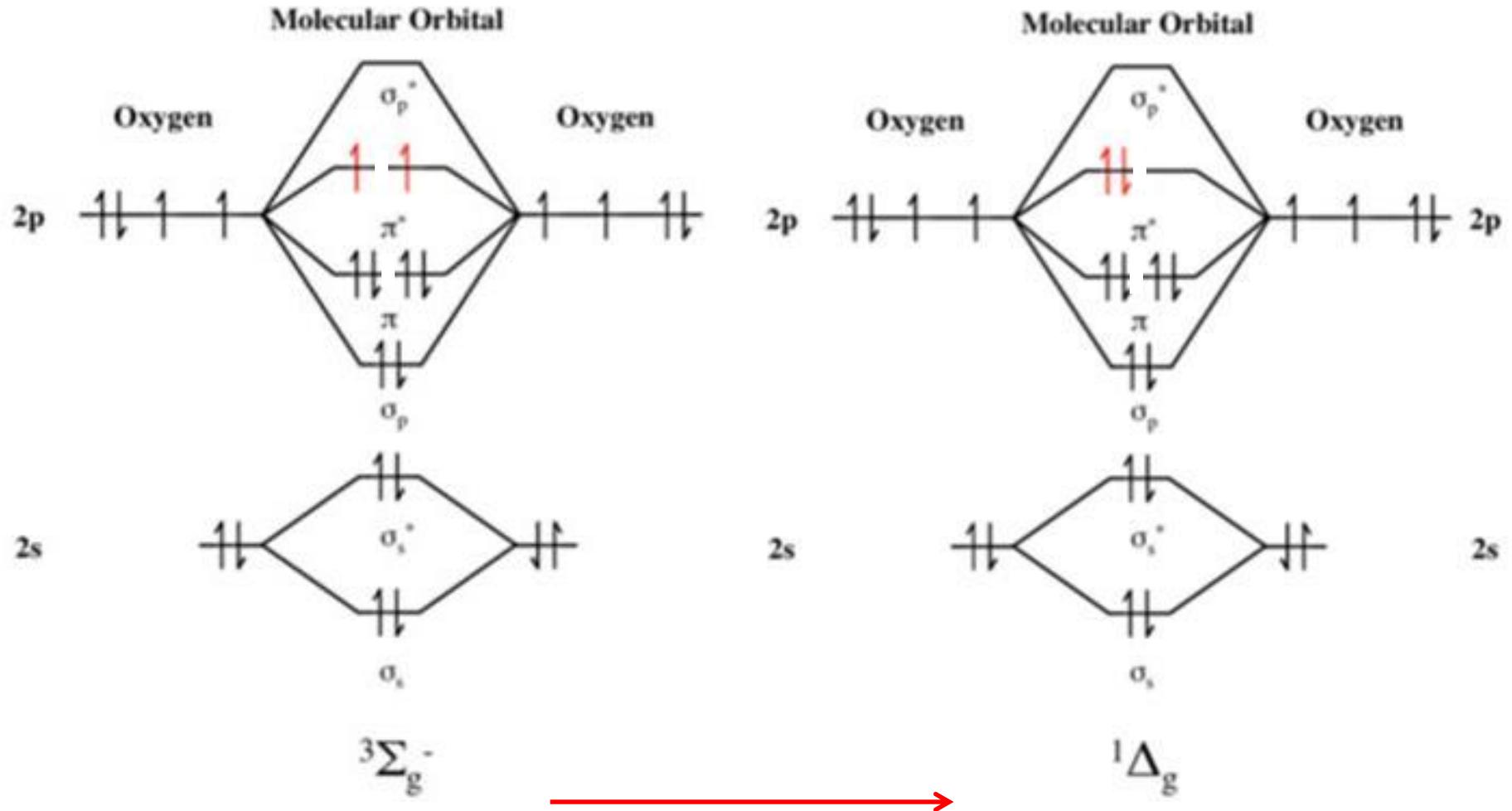


O nível de energia do orbital σ_{2p_z} varia de acordo com a molécula envolvida



Note que o O₂ é um diradical no estado fundamental

Diferentes estados da molécula de O_2



22 kcal/mol é a diferença de energia

Estado triplete (fundamental)

Estado singlete (excitado)

O conceito HOMO e LUMO na teoria dos orbitais moleculares

HOMO (**highest** occupied molecular orbital)

LUMO (**lowest** unoccupied molecular orbital)

Orbital molecular de menor energia ainda não ocupado por elétrons

Orbital molecular de maior energia que foi ocupado por elétrons

*Simplificadamente, pode-se entender que o **HOMO** será o orbital que poderá atuar como **transferidor de elétrons**, enquanto que o **LUMO** pode ser o orbital que **receberá elétrons** em muitas reações químicas*

Pense: Qual seria a distribuição de elétrons no íon superóxi-ânion?
 $O_2^{\dot{-}}$ (Um agente oxidante comumente formado nas células aeróbias)

Onde estudar??

Atkins e Jones, Princípios de Química, Cap. 3 >> p. 93-131

Como o radical superóxido ânion pode ser formado?

Exemplo:

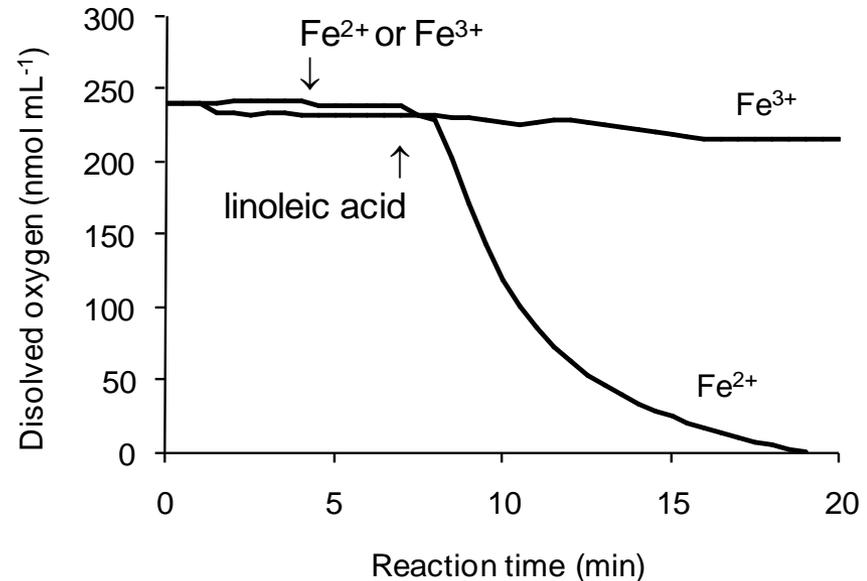
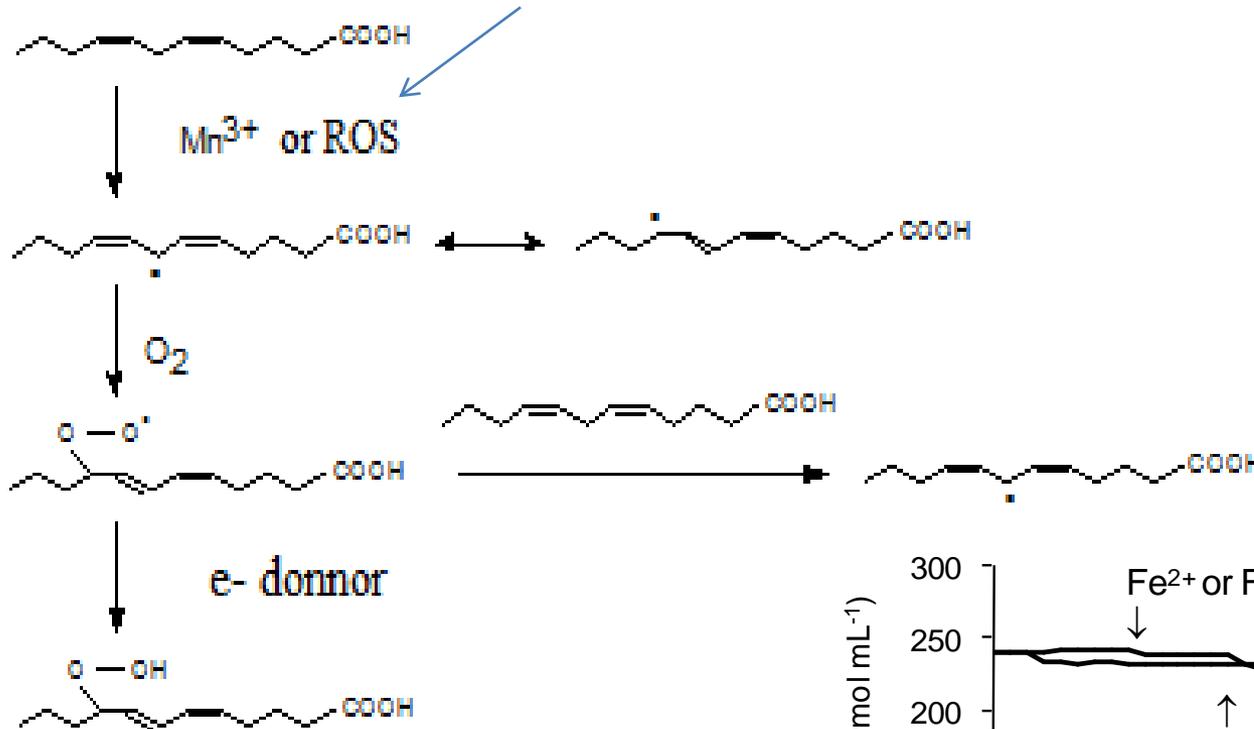
Uma solução aquosa de FeSO_4 , rapidamente irá gerar um precipitado que contém Fe^{3+}



Em meio ácido, esta espécie é rapidamente protonada, $pK_a = 4.9$, gerando HO-O^\bullet

As espécies derivadas do O_2 apresentam enorme importância nos sistemas biológicos, pois O_2 está envolvido em muitos ciclos metabólicos.

Curiosidade: A *peroxidação de lipídeos* em sistemas biológicos
 Os ácidos graxos insaturados protegem a célula dos radicais de O_2
 ($ROS \gg$ - *reactive oxygen species*)



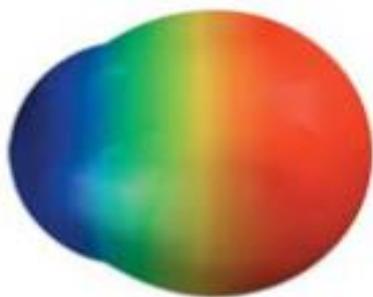
Um pouco mais sobre orbitais moleculares

Moléculas heteronucleares simples

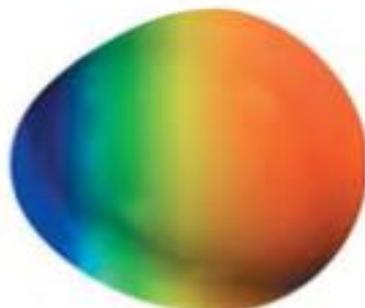
Exemplo do HF

(revisando polaridade das ligações)

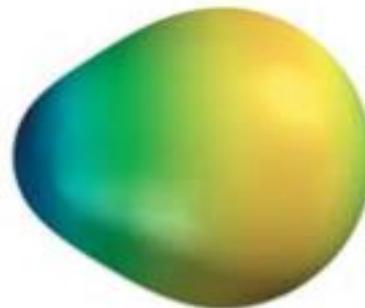
Compound	Bond Length (Å)	Electronegativity Difference	Dipole Moment (D)
HF	0.92	1.9	1.82
HCl	1.27	0.9	1.08
HBr	1.41	0.7	0.82
HI	1.61	0.4	0.44



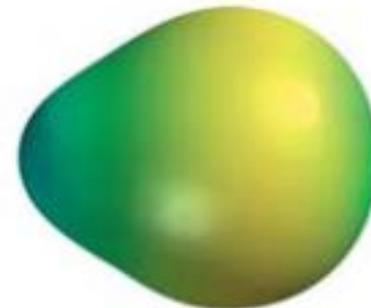
HF



HCl



HBr



HI

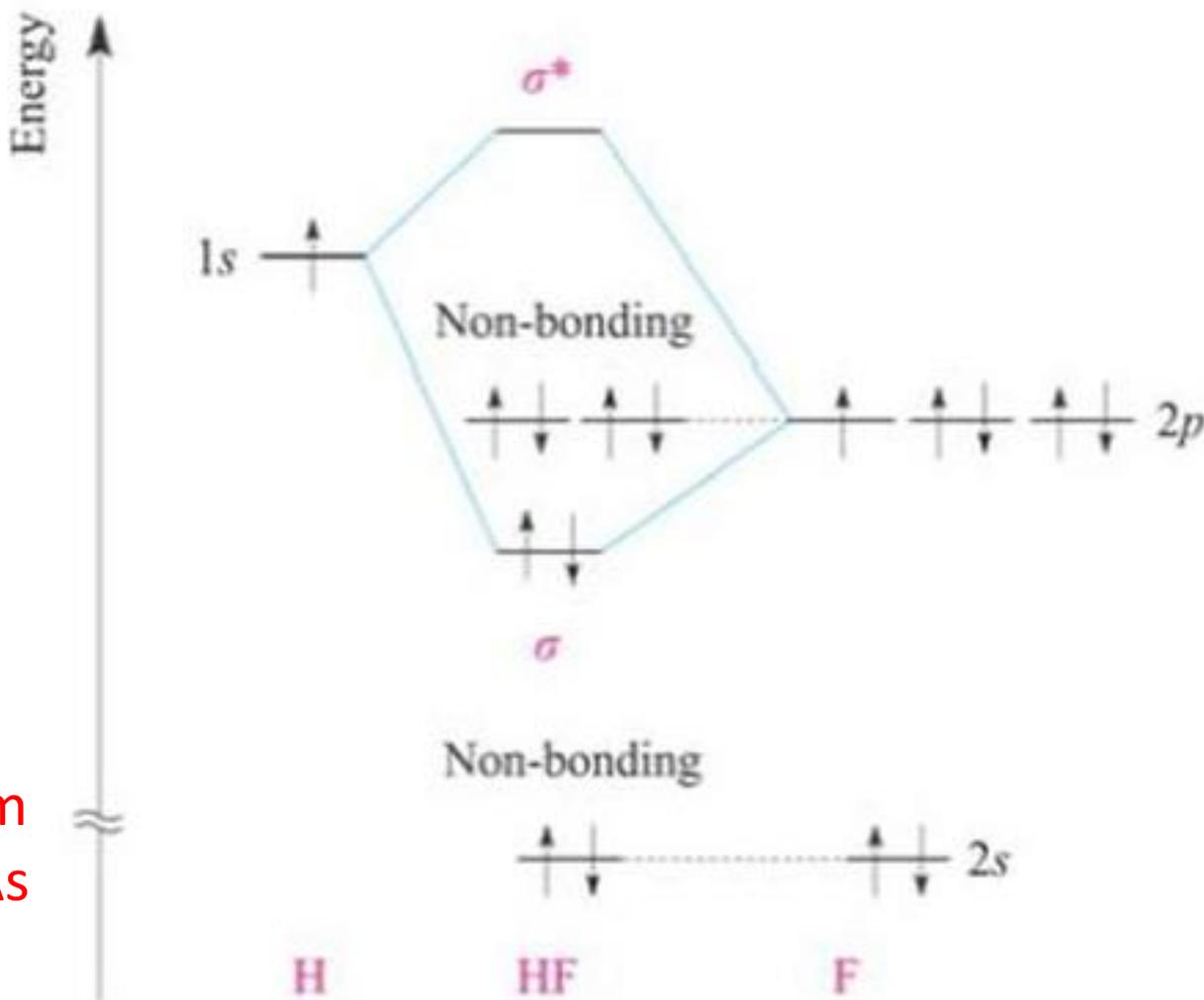
Orbitais atômicos de valência e o orbital molecular resultante para a molécula de HF

Note que os níveis de energia dos OM não estão equidistantes como nas moléculas homonucleares.

Isso indica que:

$\psi = C_H\phi_H + C_F\phi_F$, sendo $C_H \neq C_F$.

De fato, C_F é maior e os OMs se assemelham, em energia e forma, aos OAs do átomo mais eletronegativo

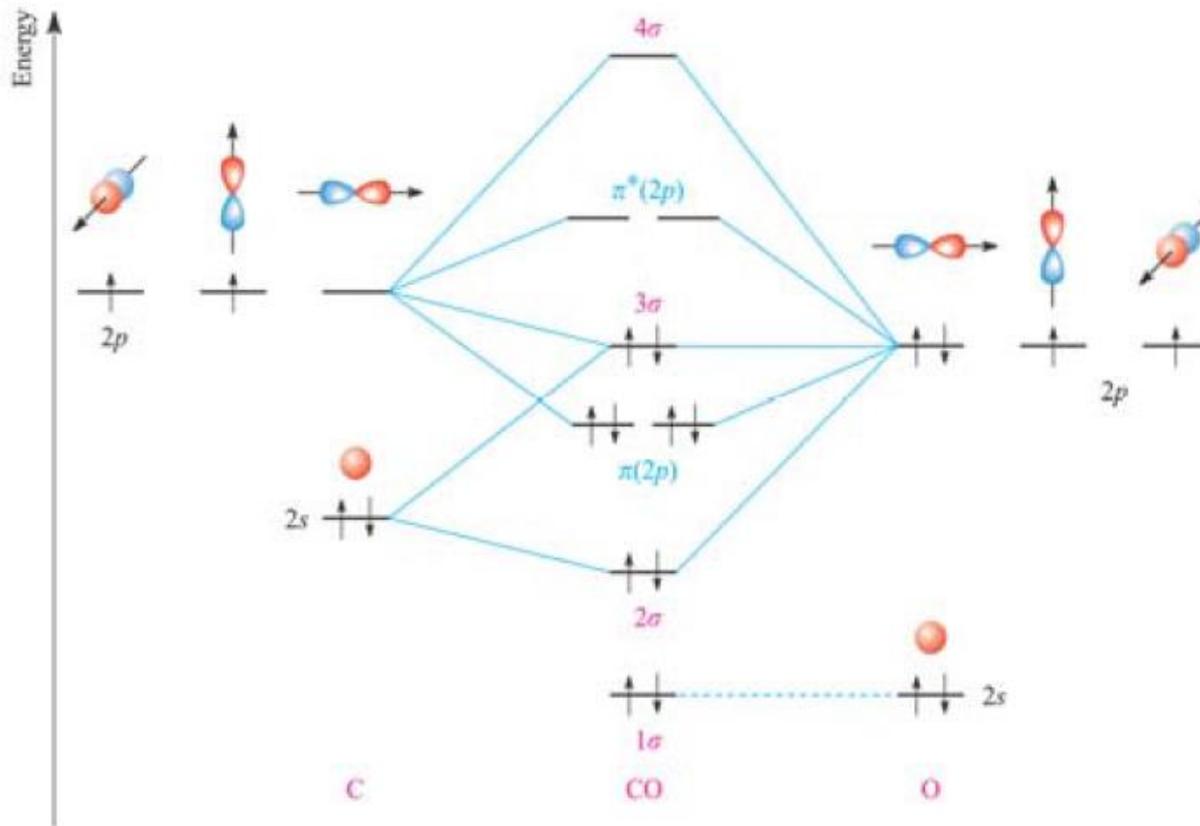


Um pouco mais sobre orbitais moleculares

Moléculas heteronucleares simples

Exemplo do CO

Heteronuclear diatomic: CO



LUMO

HOMO

Contraponto entre a teoria de ligação de valência e teoria dos OMs

Orbitais atômicos híbridos do C e hibridação

1 Carbono e 1 Oxigênio

Distribuição de elétrons no **oxigênio (8 elétrons)**:



Distribuição de elétrons no **carbono (6 elétrons)**:



Como é possível explicar a molécula de CO com base no modelo de hibridação dos orbitais atômicos?

A molécula de **CO** é a única molécula em que o **C apresenta-se como um átomo divalente**

A explicação pela teoria de ligação de valência indicaria que há um orbital híbrido sp no C que faz a ligação σ com o Oxigênio (com um elétron advindo de um dos orbitais p , o p_z). O outro elétron é compartilhado através de um orbital p do C e 1 orbital p do O, formando uma ligação π

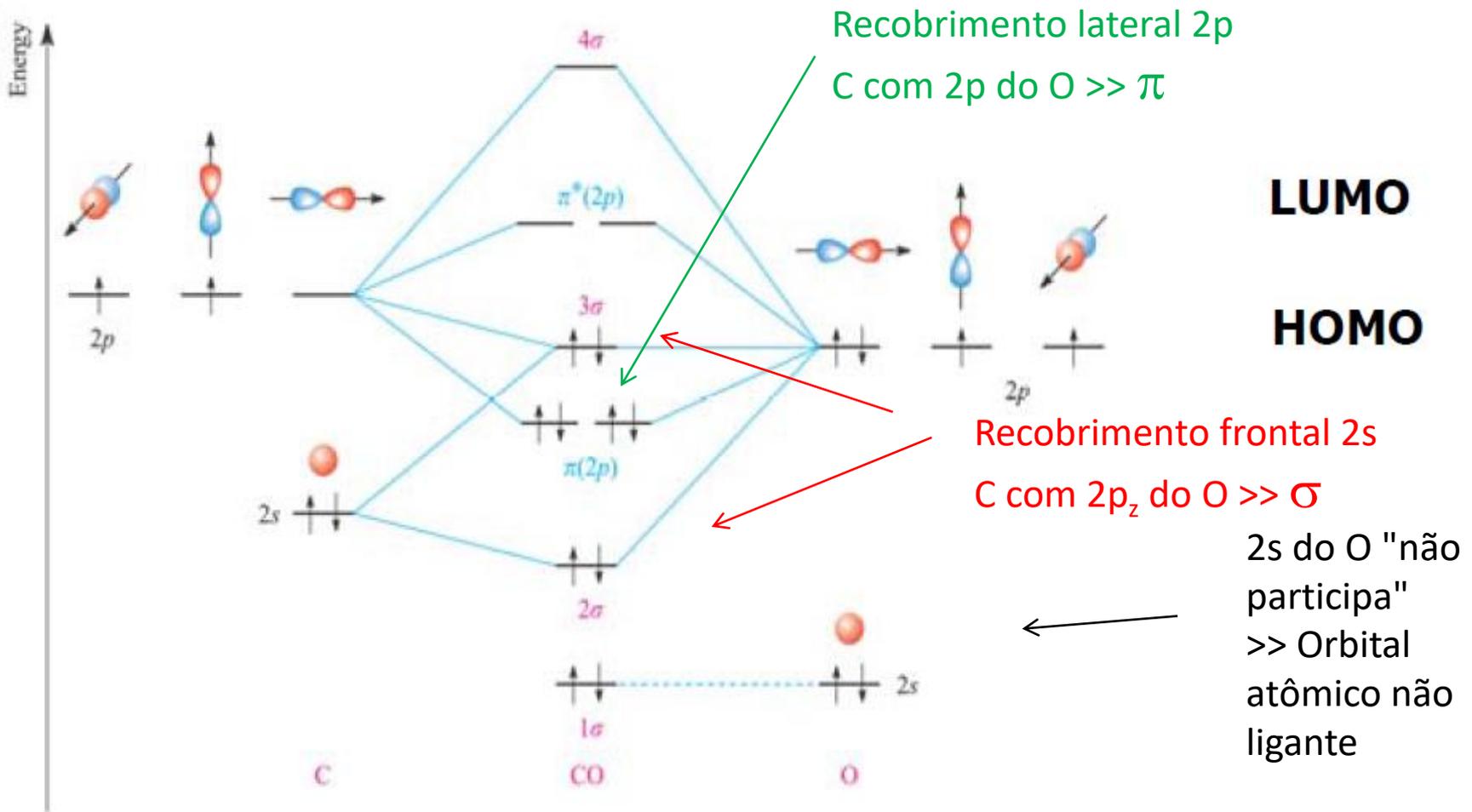
Revisando, porque o C é tetravalente?

Exemplo da molécula de CH_4 - quadro

A promoção de 1 elétron $2s$ para o nível $2p$ requer cerca de 96 kcal/mol, enquanto que a estabilização (diminuição de energia) decorrente da formação de 4 ligações no C (para a molécula de CH_4) é da ordem de 174 kcal/mol

CO de acordo com a teoria dos OMs

Heteronuclear diatomic: CO



Os **níveis de energia** nos orbitais moleculares podem ser **calculados a partir da resolução das funções de onda** derivadas da combinação entre as funções de cada orbital molecular envolvido

O nível de complexidade para a solução destas equações aumenta com o número e diversidade de átomos envolvidos na molécula

Moléculas ainda simples como NH_3 e CH_4 já representam solução complexa das funções de onda

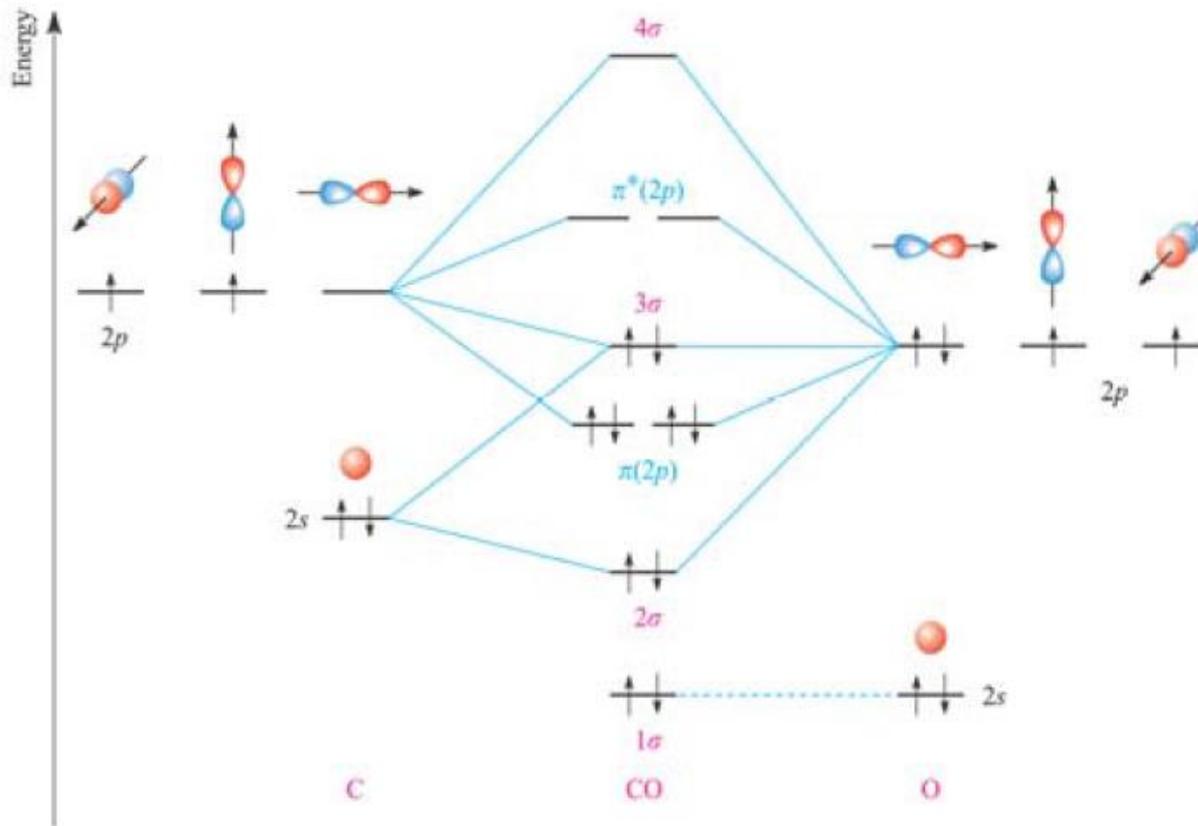
No entanto, o conceito de **orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO)** e o de **menor energia não ocupado (LUMO)** é frequentemente recuperado para se entender a transferência de elétrons entre bases e ácidos de Lewis, bem como entre moléculas orgânicas e metais

Um pouco mais sobre orbitais moleculares

Moléculas heteronucleares simples

Exemplo do CO

Heteronuclear diatomic: CO



LUMO

HOMO

Exercícios sobre ligação química, estrutura molecular e propriedade de moléculas com ligações covalentes

CONCLUÍMOS O CAPÍTULO 3

Resolver ao menos os exercícios listados a seguir:

Atkins, Princípios de Química, capítulo 3, pag. 124-129

Exercícios: 15, 19, 21-25, 33, 38, 45, 46, 54, 75, 77, 94, 100, 102, 108, 109