

peptide bonds in a polypeptide

Pense: Final da aula anterior.....

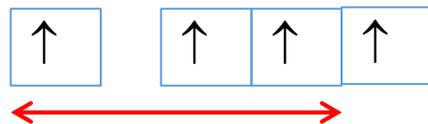
Qual a implicação do deslocamento de elétrons nas amidas para a estrutura das proteínas?

Distribuição de elétrons no **Carbono**:

$1s^2$

$2s^1$

$2p^3$



sp^2

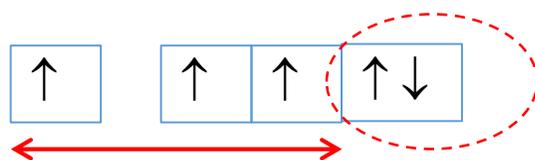
p ("puro" para a ligação π)

Distribuição de elétrons no **Nitrogênio**:

$1s^2$

$2s^2$

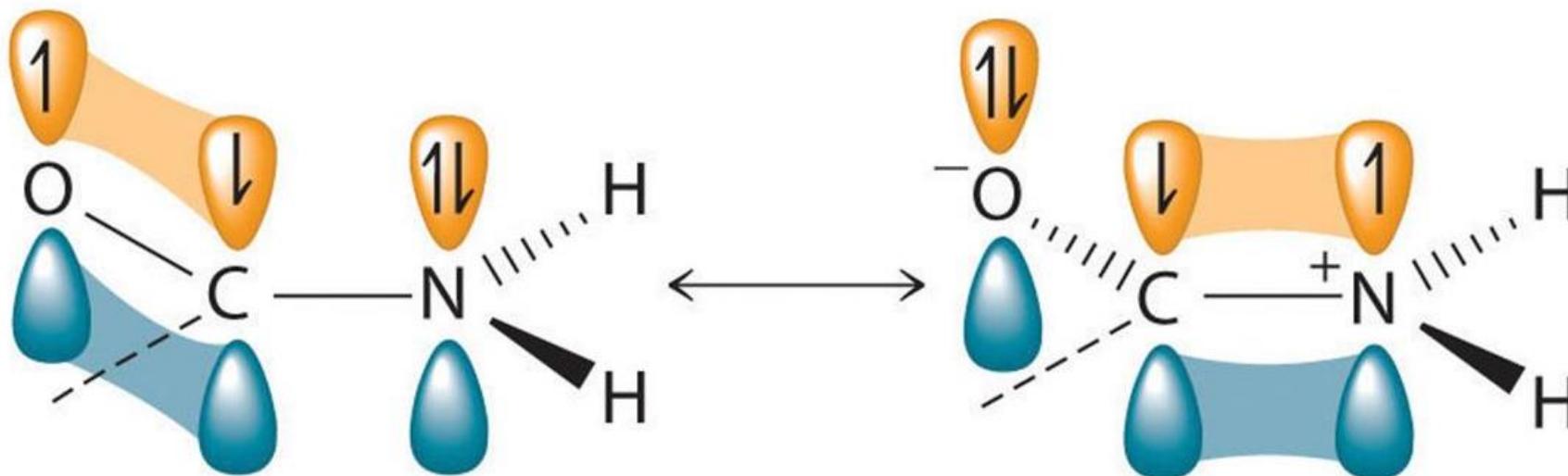
$2p^3$



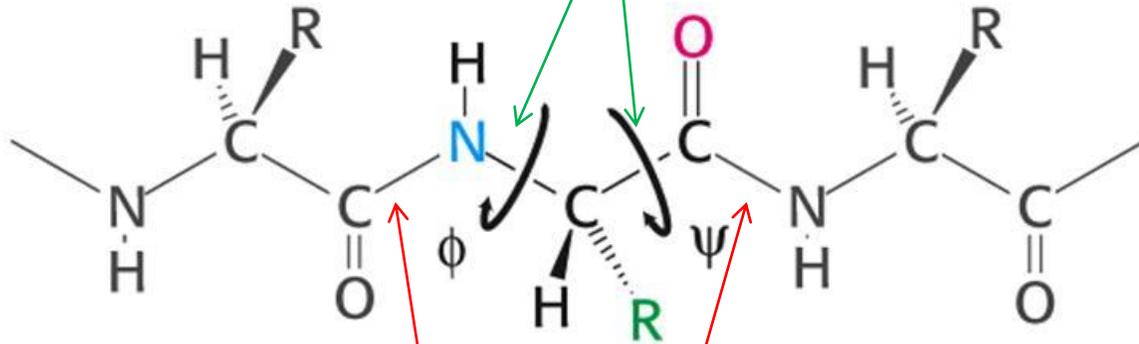
modelo que permite explicar a deslocalização de elétrons nas amidas

sp^2

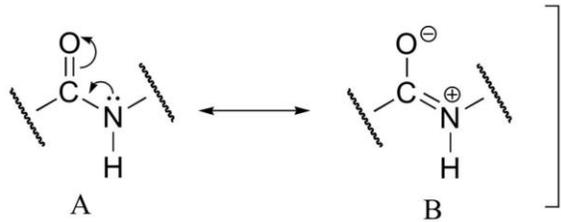
p ("puro" para a ligação π)



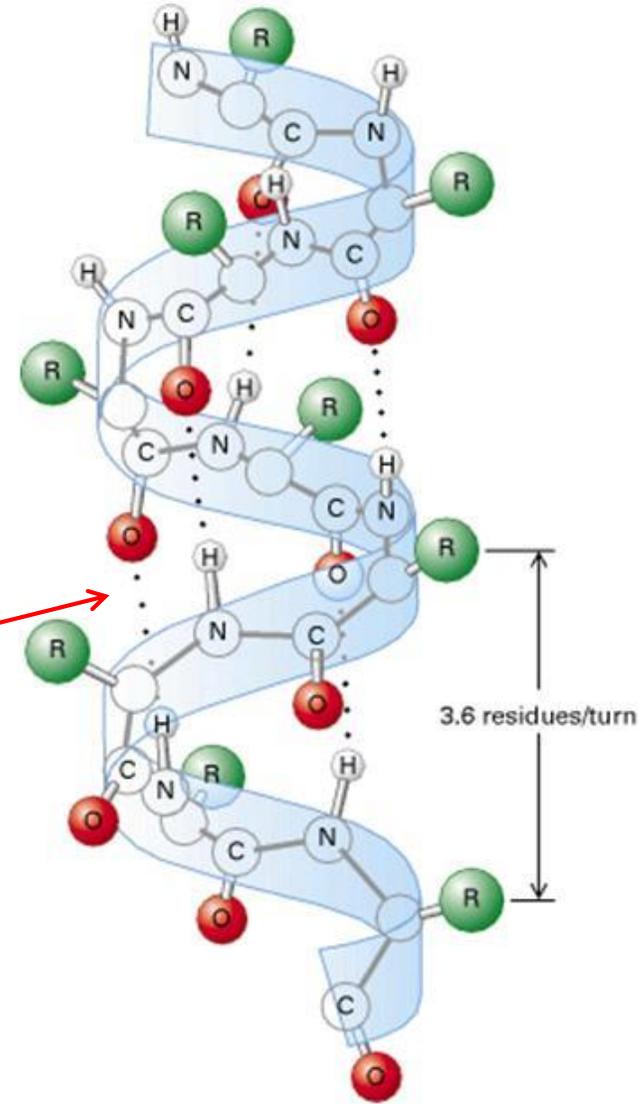
ligações com giro livre



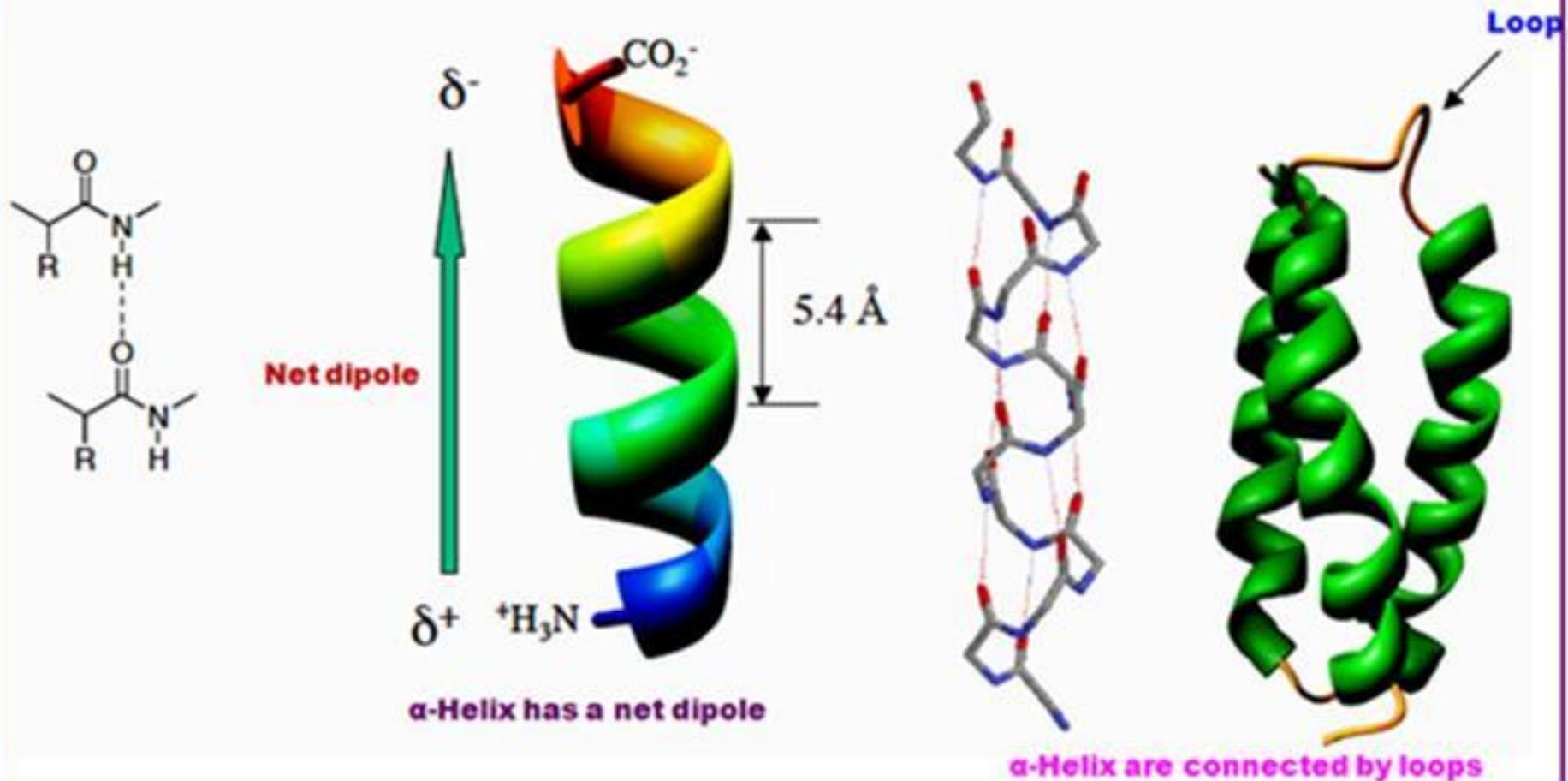
ligações fixas



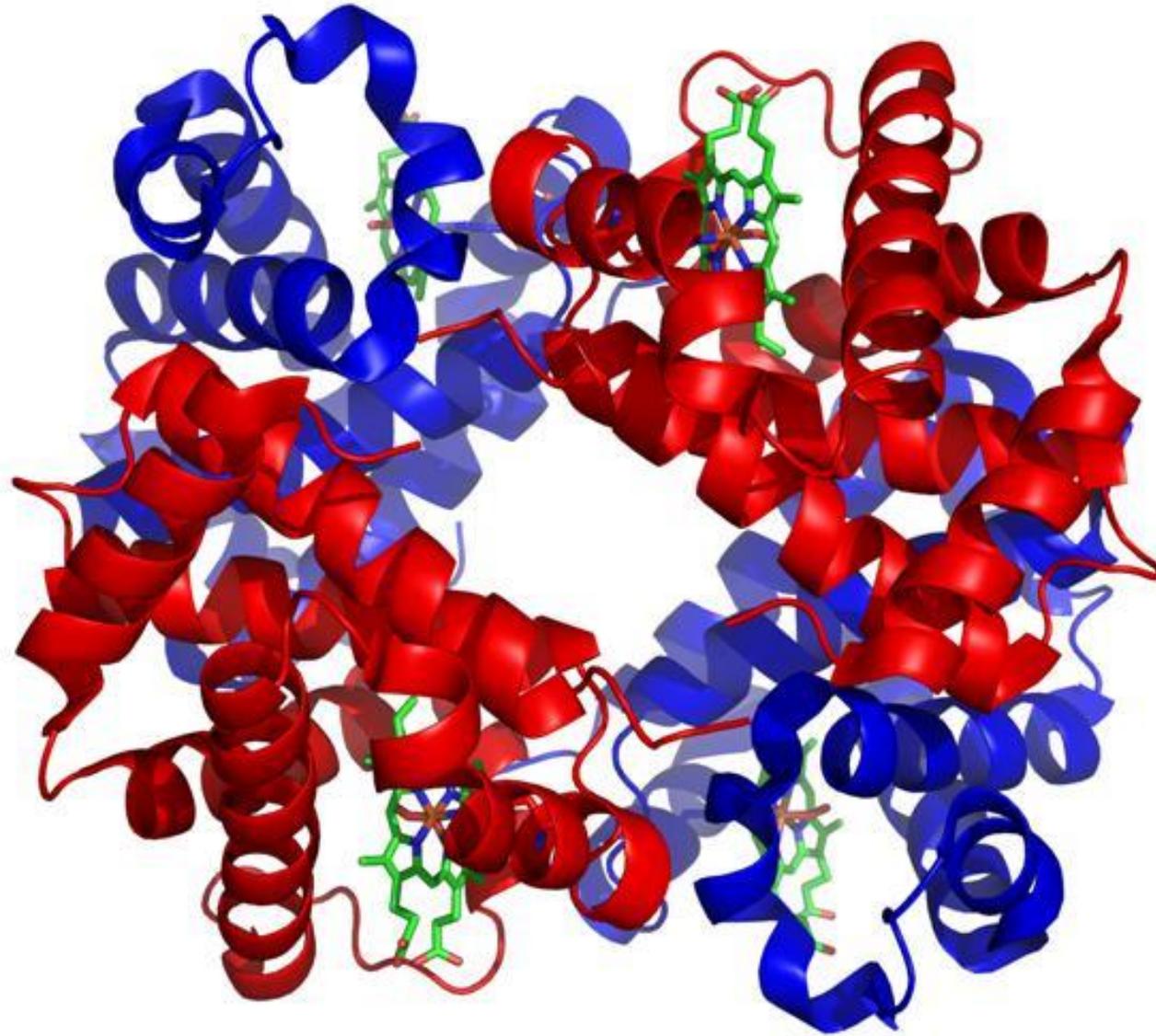
Pontes de H intramoleculares
entre o H da ligação N-H e o
Oxigênio da ligação C=O
estabilizam um polipeptídeo
na forma torcida (helicoidal)



α -Helix: Amino Acids Wound Into A Helical Structure



Várias alfa-hélices formando a parte proteica de uma molécula de hemoglobina



Voltando à molécula de água

>> aplicação do conceito de hibridação de orbitais atômicos também para o Oxigênio

2 Hidrogênios e 1 Oxigênio

Distribuição de elétrons no oxigênio: TABELA PERIÓDICA indica número atômico 8.

Portanto, número atômico 8 \leftrightarrow 8 prótons

No estado fundamental temos, portanto, 8 elétrons

$1s^2$

$2s^2$

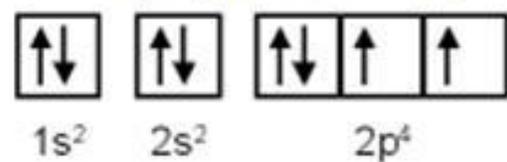
$2p^4$

(6 elétrons na camada de valência)

Um orbital híbrido sp^3 com 6 elétrons (dois deles com 2 elétrons e dois com 1 elétron indicaria uma previsão de estrutura tetraédrica com 109° e não 90°)

H₂O electron configuration and orbital diagrams:

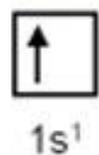
O 1s²2s²2p⁴ (six valence e⁻)



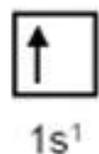
hybridize



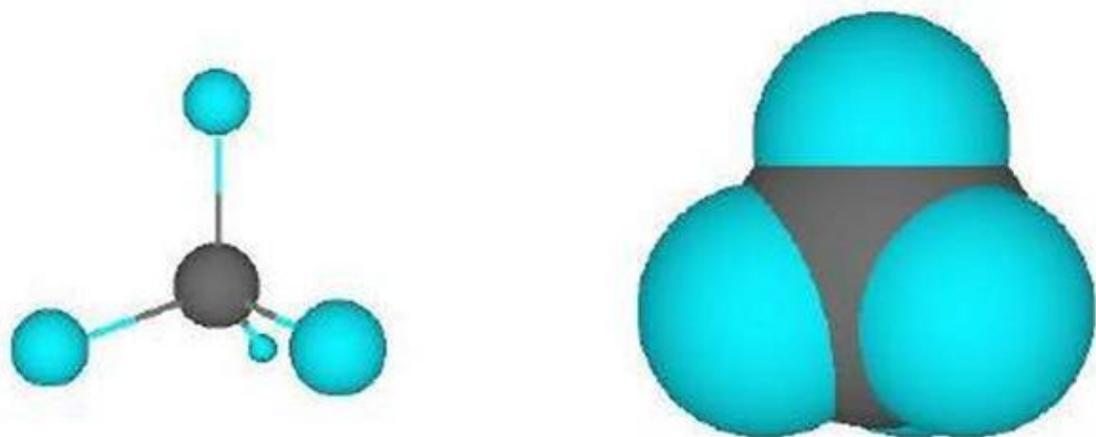
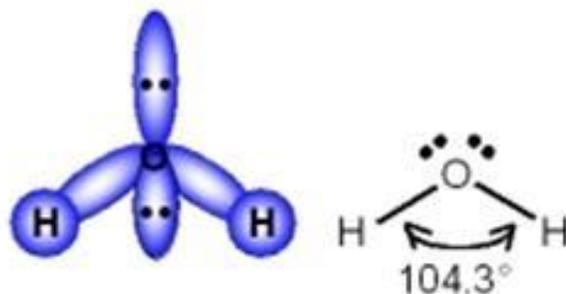
H 1s¹ (one valence e⁻)



H 1s¹ (one valence e⁻)



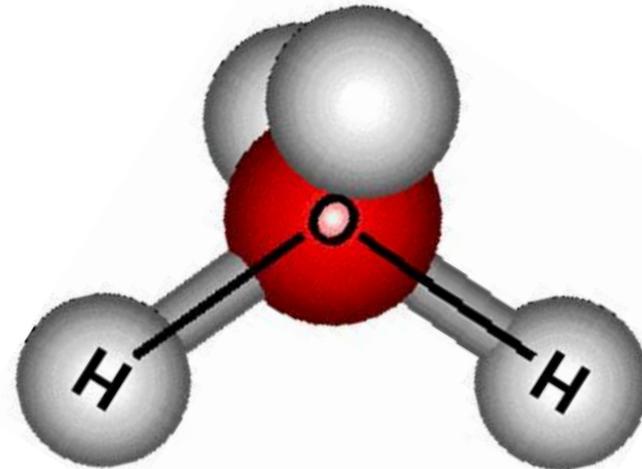
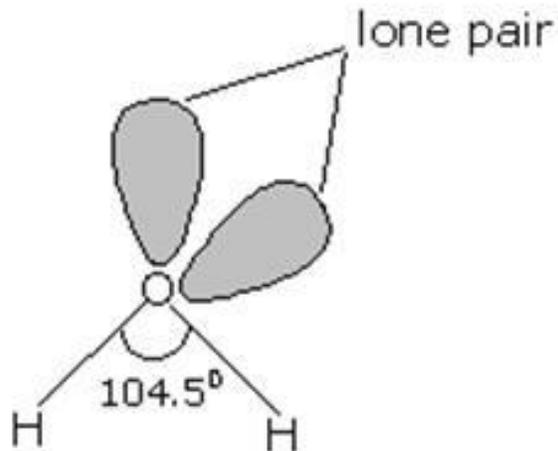
- two non-bonding pairs of e⁻
- two unpaired e⁻ for bond formation
- tetrahedral valence e⁻ geometry for the Oxygen
- "bent" molecular geometry



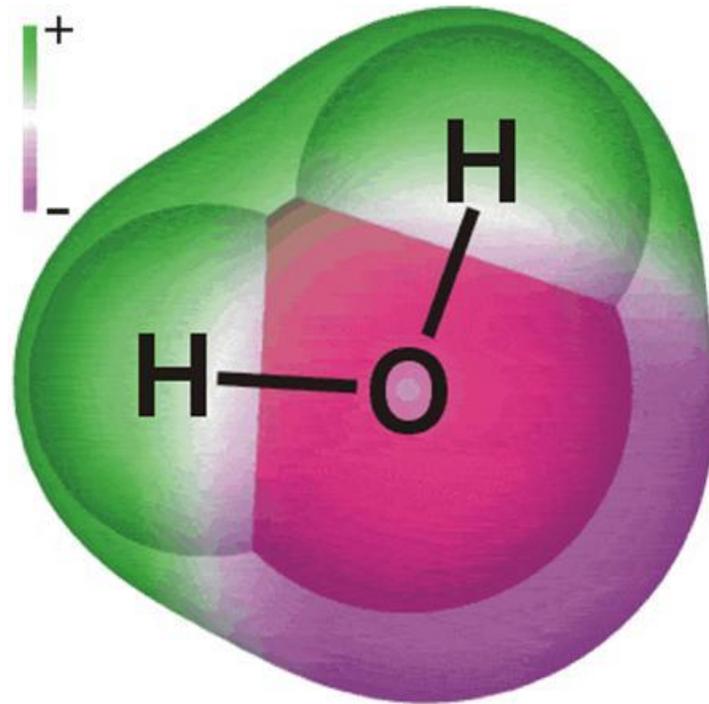
Há distorções nas formas geométricas em muitas moléculas conhecidas

O principal motivo é que há elétrons da camada de valência que ocupam um espaço onde não ocorre o compartilhamento com outros átomos. Com isso, estes orbitais tendem a ser mais volumosos, ocasionando a distorção na molécula

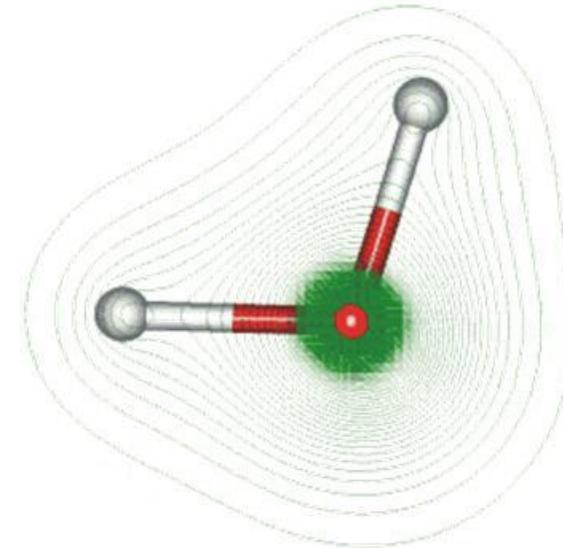
A molécula de água, novamente, serve como exemplo



Modelo contemporâneo para a molécula de água com base no cálculo da distribuição de cargas



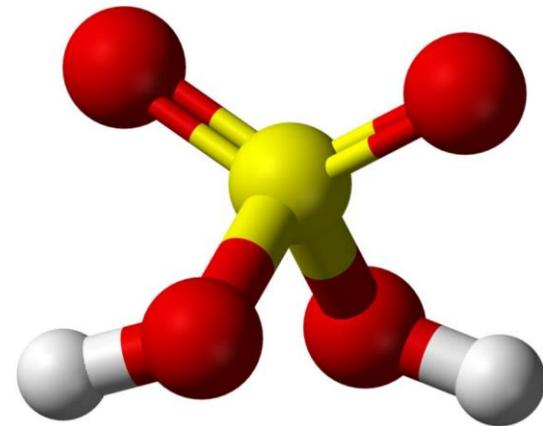
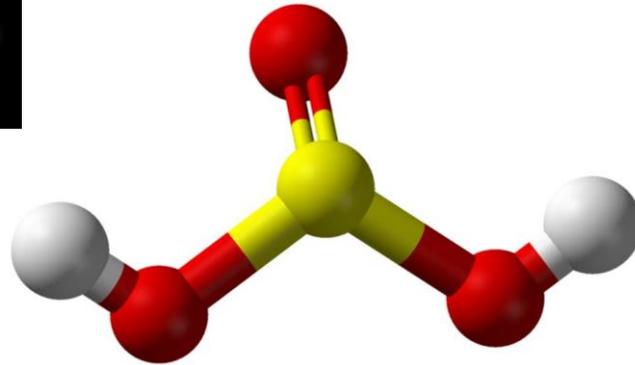
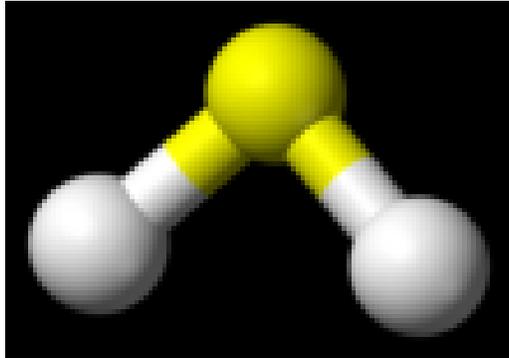
Formato e distribuição de cargas na molécula de água



As curvas ilustram a densidade de carga

Mais um exemplo e as dificuldades inerentes a uma teoria
"incompleta"

Pense: Qual seria a estrutura de Lewis para as moléculas de H_2S , H_2SO_3 e H_2SO_4 . Como é possível explicar valências múltiplas do Enxonfre?



Distribuição de elétrons no enxofre: TABELA PERIÓDICA indica número atômico 16.

Portanto, número atômico 16 $\llcorner\lrcorner$ 16 prótons

No estado fundamental temos, portanto, 16 elétrons

$1s^2$

$2s^2$ $2p^6$

$3s^2$ $3p^4$ (6 elétrons na camada de valência)

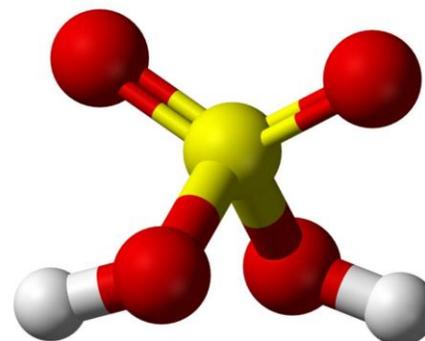
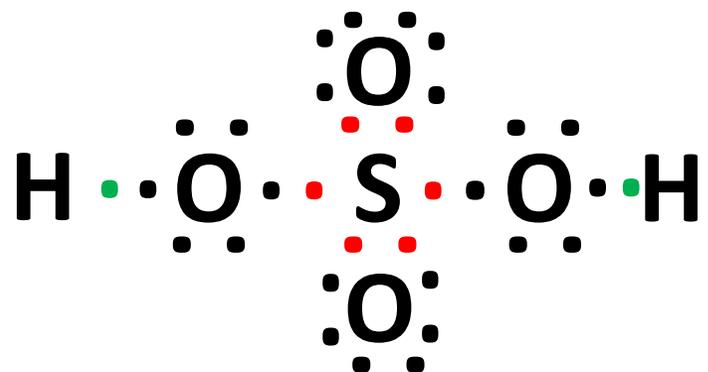
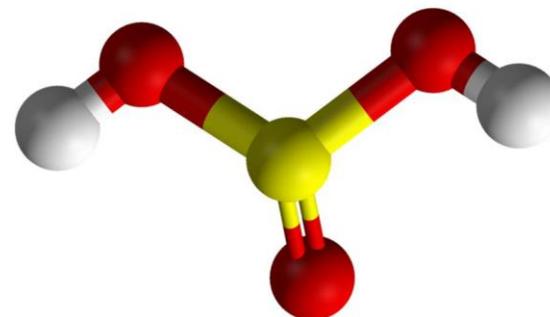
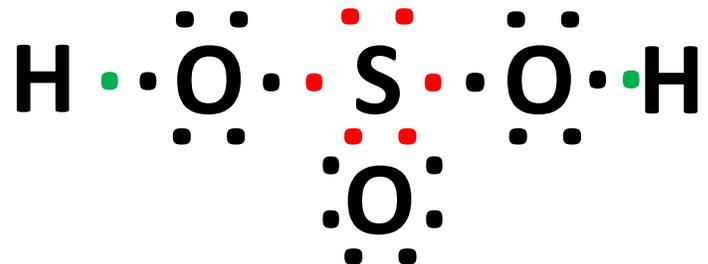
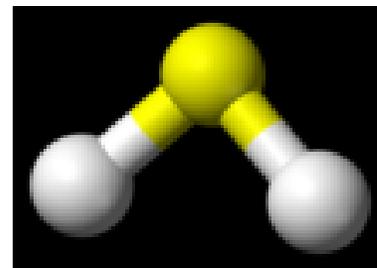
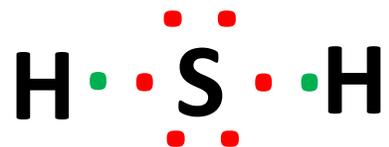
Distribuição de elétrons no oxigênio: 8 elétrons

$1s^2$

$2s^2$ $2p^4$

(6 elétrons na camada de valência)

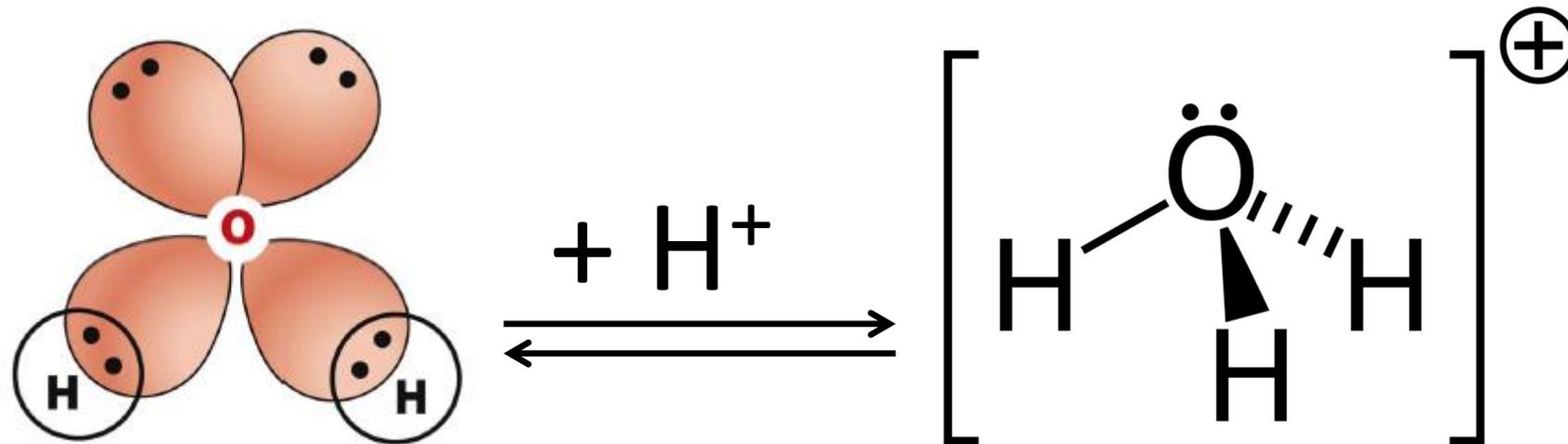
Considerando a regra do octeto



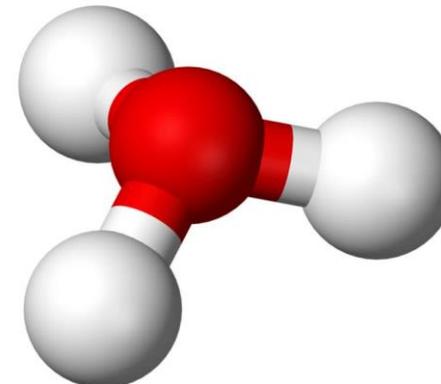
Porque o átomo de S assume múltiplas possibilidades de ligação?

Pense: quando o átomo de O assume uma situação similar formando mais do que 2 ligações?

Voltando à molécula de água como exemplo



orbital híbrido de ligação, na forma **tetraédrica**, ou sp^3



A teoria dos orbitais moleculares.....

Trata a ligação química como a combinação de orbitais atômicos, mas considera o problema do ponto de vista da “combinação” de duas funções de onda que descrevem, essencialmente, o movimento dos elétrons.

O tratamento do problema passa pela solução da combinação das funções matemáticas. O resultado é a função combinada que descreve o novo orbital da molécula e não mais dos átomos individuais.

Quando passível de solução, a TOM permite prever os níveis de energia para cada novo orbital da molécula. Os elétrons da molécula, seriam então distribuídos ao longo destes orbitais em ordem crescente de energia.

EXEMPLOS TORNARÃO ESTE TEMA MAIS ACESSÍVEL.....

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**:

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

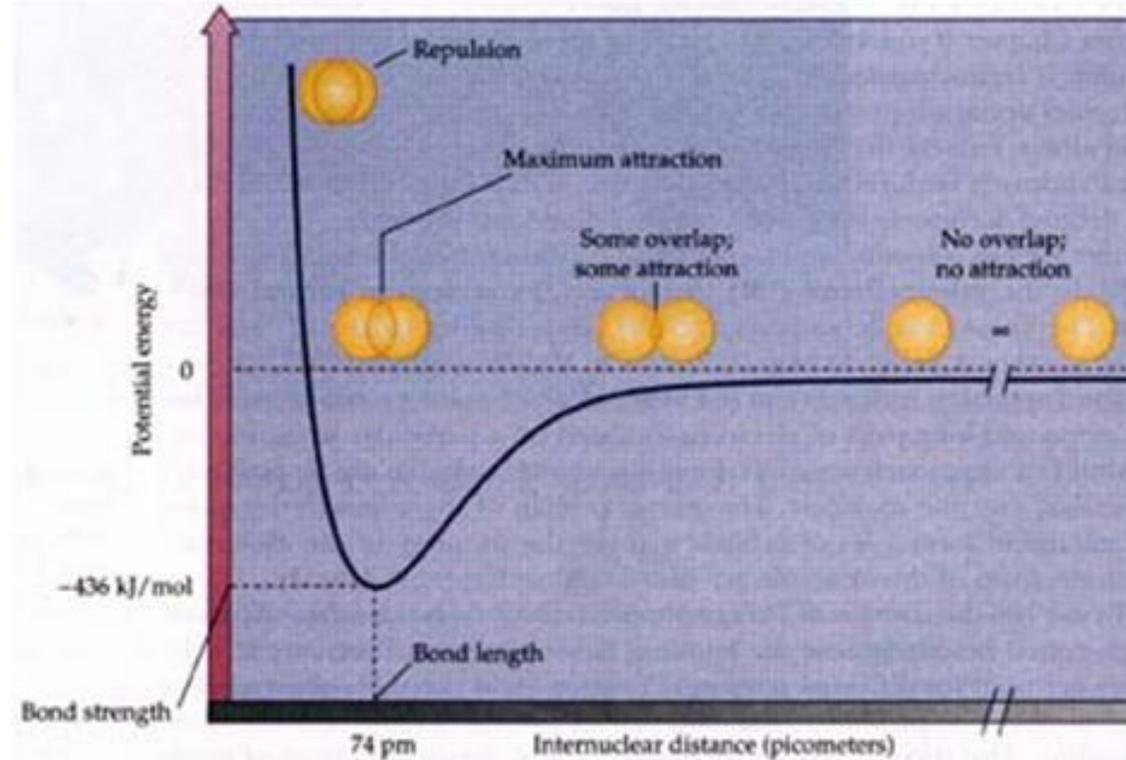
C é a contribuição ponderada de cada orbital atômico

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

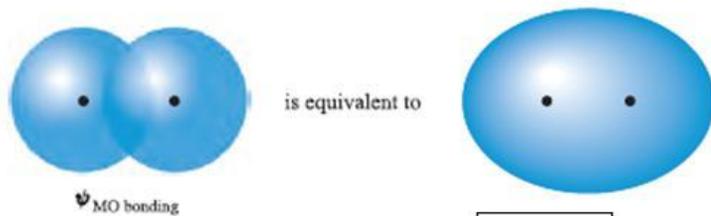
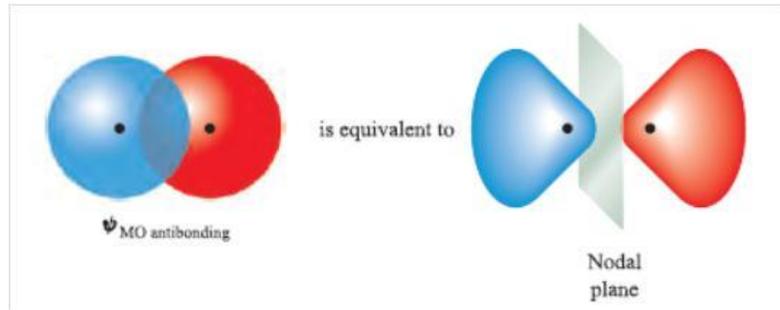
Portanto: $\psi = \phi_A + \phi_B$

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

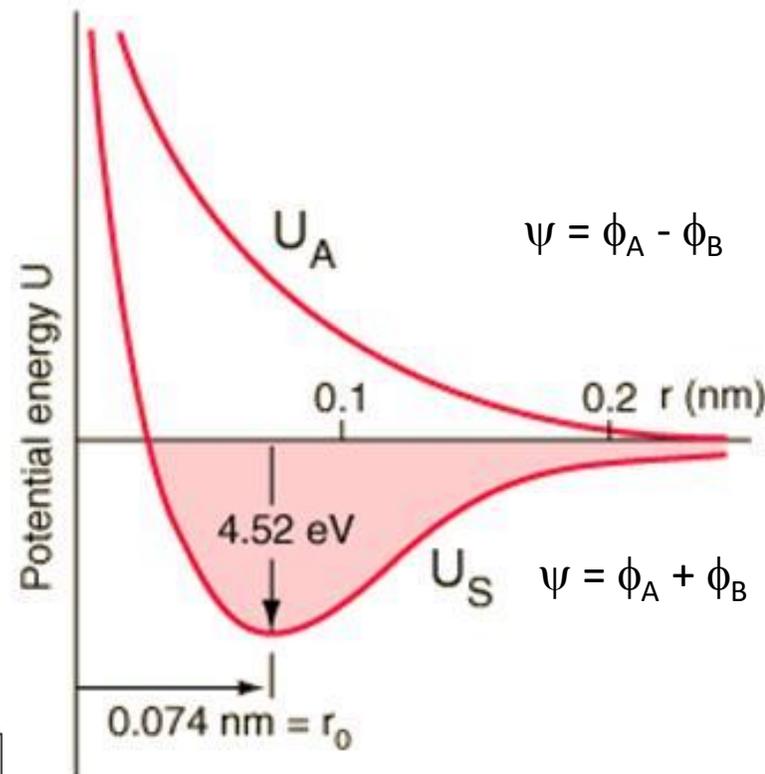
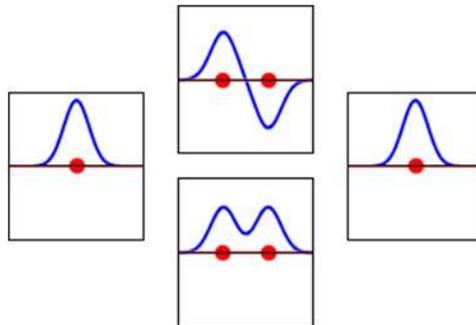


Quando $C_A = +1$ e $C_B = -1$ $\gg \gg \psi = \phi_A - \phi_B$

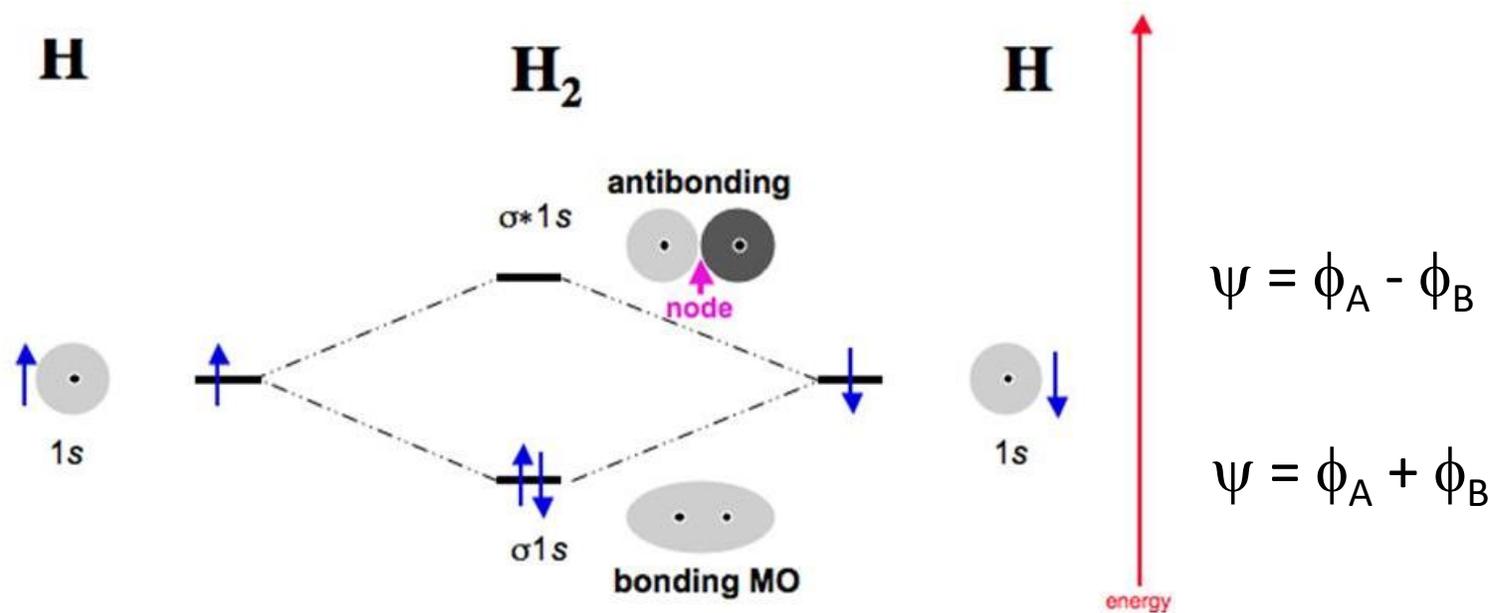
Esta combinação corresponde ao próximo orbital molecular de maior energia, decorrente da interferência destrutiva das duas funções de onda



*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**

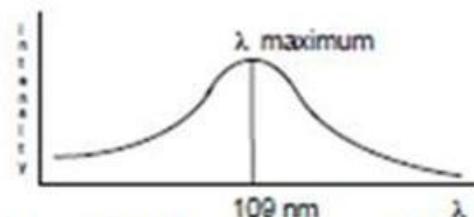
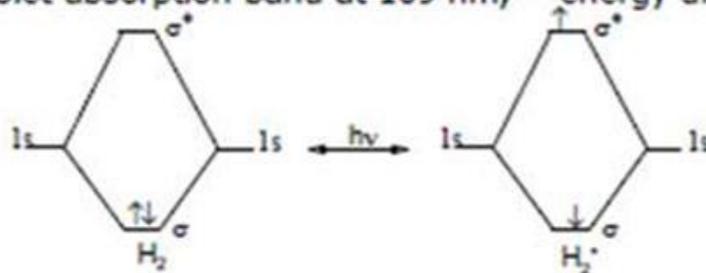
Evidência física da ocorrência de orbitais ligantes e não ligantes

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

Are empty orbitals real? – Spectroscopy!



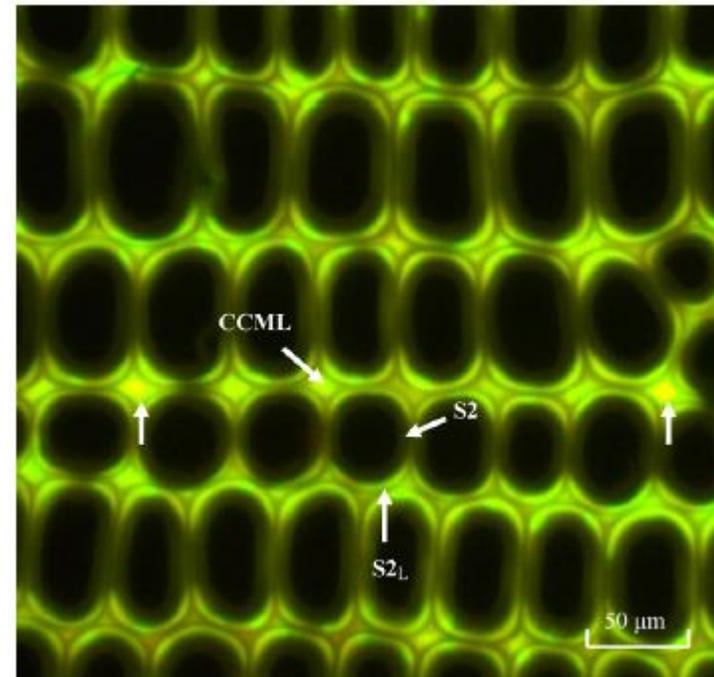
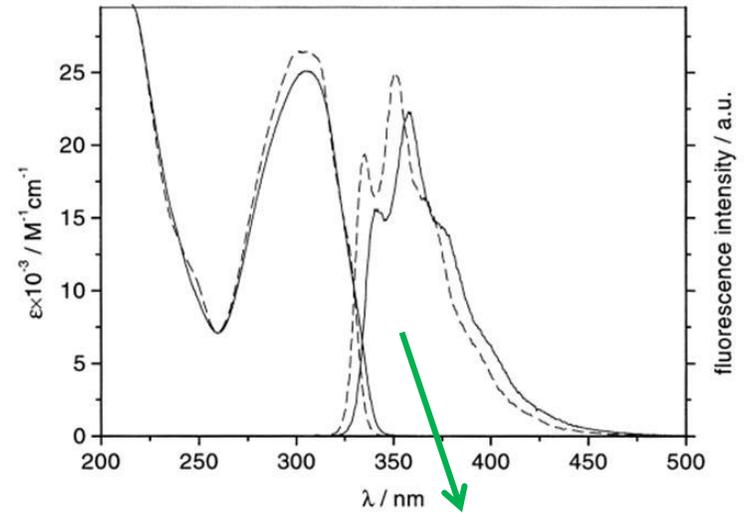
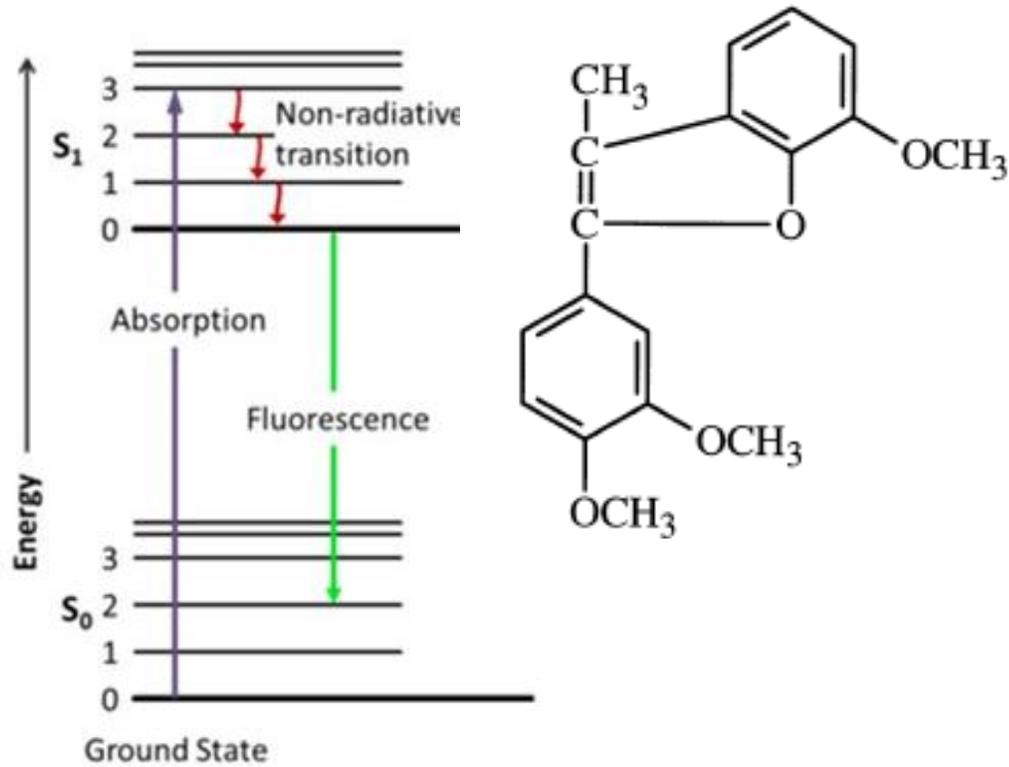
- The energy of the photon, given by $E = h\nu$, must match exactly the difference in energy between filled and empty orbital levels (just as in atoms)
- In H_2 , ultraviolet absorption band at 109 nm, = energy difference of 11.4 eV



- 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)

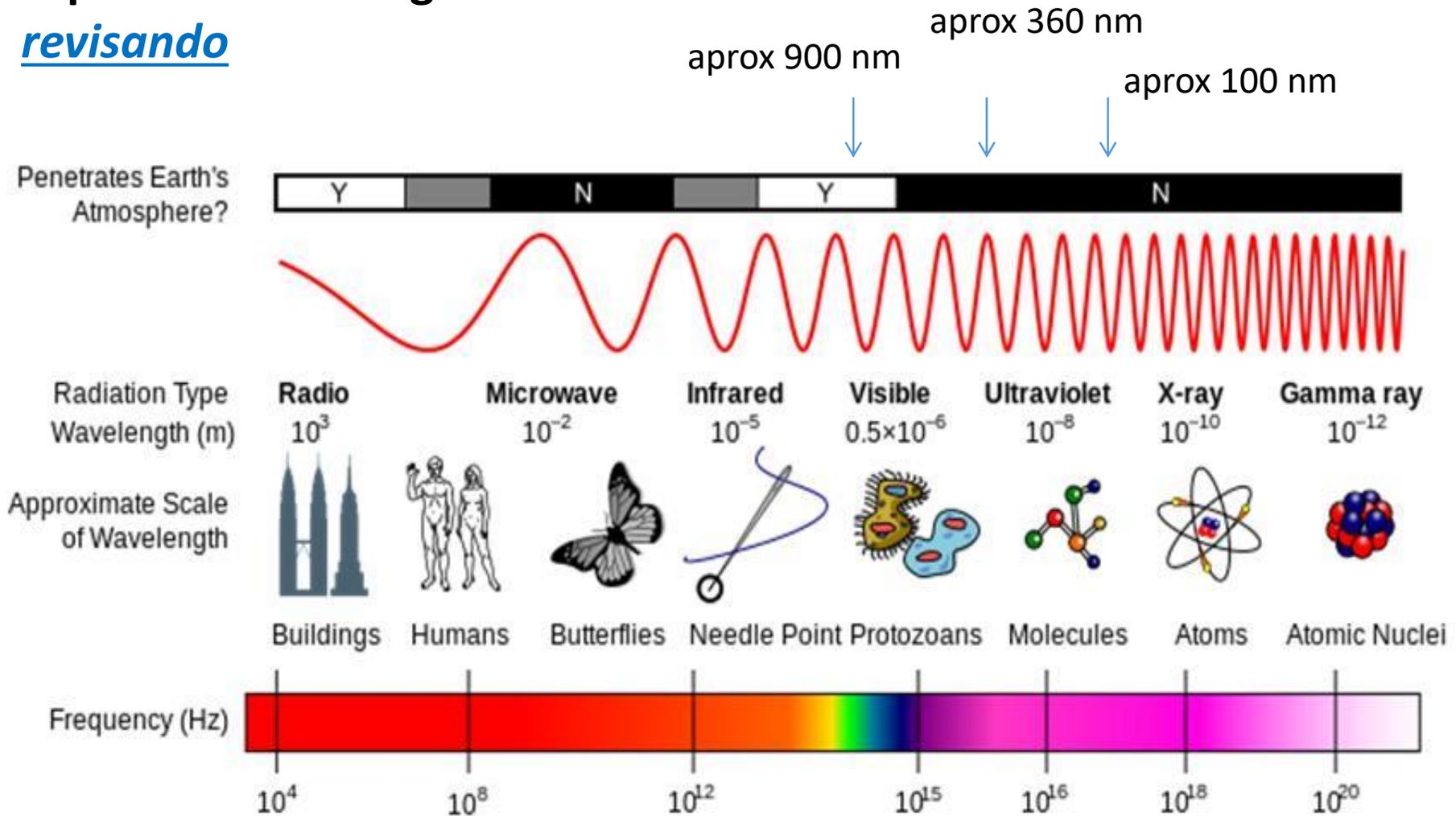
Absorção de energia, cor e fluorescência (emissão) *uso em microscopia*



Espectro eletromagnético

revisando

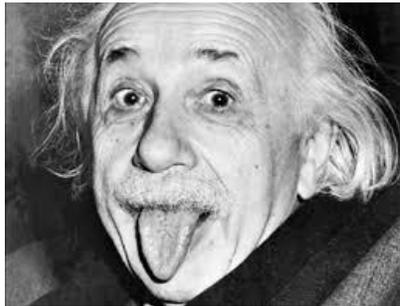
região do UV-Visível



Próxima aula

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 teoria dos orbitais moleculares continua

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

Resolver, **no mínimo**, 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