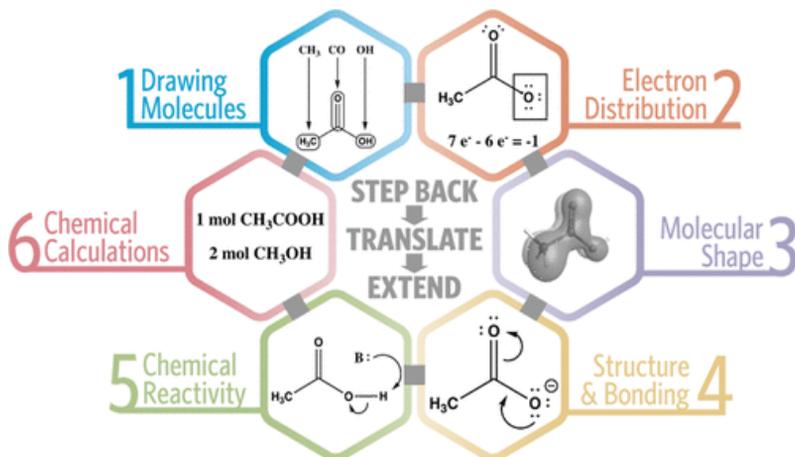


Química Orgânica

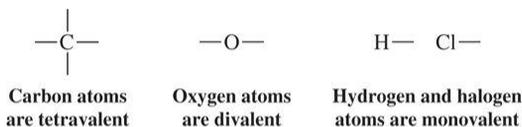


J. Chem. Educ. 2021, 98, 10, 3073–3083

Structural Theory

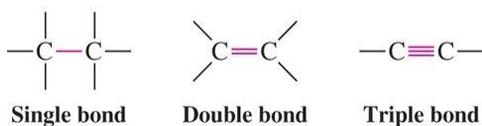
Two central ideas make up *The structural theory*

1. Valency: the atoms of the elements in organic compounds can form a fixed number of bonds



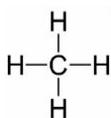
2. A Carbon atom can form one or more bonds to other carbons

Carbon-carbon bonds

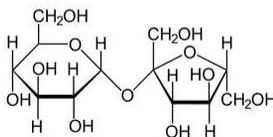


Organic chemistry

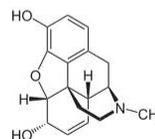
- The branch of chemistry that deals with carbon based compounds
 - Organic compounds may contain any number of other elements, including hydrogen, nitrogen, oxygen, halogens, phosphorus, silicon, and sulfur



Methane



Sucrose



Morphine

2

Sumário

- Orbitais Atômicos e Moleculares
- Orbitais Híbridos
- Ligações Simples
- Ligações Múltiplas
- Ligações e Estruturas de Lewis
- Momentos de Dipolo e Ligações Polares
- Interações Intermoleculares e Propriedades Físicas
- Ácidos e Bases

■ Representação do átomo



X = símbolo do átomo

A = massa atômica (prótons + nêutrons)

Z = número atômico (prótons)

C = carga (+ ou -)

= número de átomos em uma fórmula

Tabela Periódica

Tabela Periódica

A Tabela Periódica é um modelo que agrupa todos os elementos químicos conhecidos e suas propriedades. Eles estão organizados em ordem crescente correspondente aos números atômicos (número de prótons).

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 Lanthanides	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 Actinides	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

■ Não metais
 ■ Metais alcalinos
 ■ Semimetais
 ■ Outros metais
 ■ Lantanídeos
■ Gases nobres
 ■ Metais alcalino-terrosos
 ■ Halogênios
 ■ Metais de transição
 ■ Actinídeos

A tabela periódica da Química Orgânica

Organic chemistry and the periodic table

the organic chemist's periodic table

<https://www.chemistry1science.com/>

7

28 elementos essenciais para a vida:
99 % da massa C, H, O, N, P, Ca

C, H, O, N,
blocos de
construção
da vida

Amarelo:
minerais
presentes
nos tecidos
vivos em
pequenas
quantidades

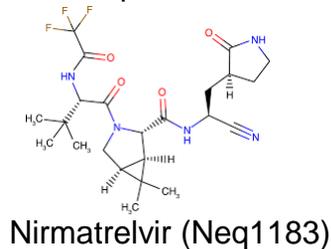
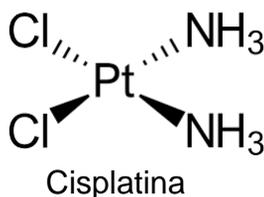
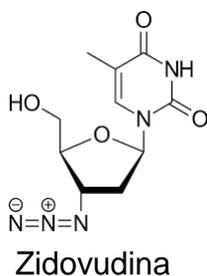
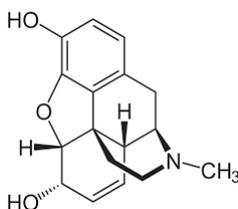
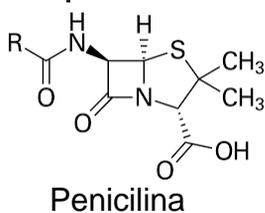
Verde: elementos
presentes nos
tecidos vivos em
grandes
quantidades

1	2											13	14	15	16	17	18				
H	He											B	C	N	O	F	Ne				
3	4											11	12								
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
5	6	7	8	9	10											13	14	15	16	17	18
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar											37	38	39	40
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
55	56											81	82	83	84	85	86				
Cs	Ba											Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
87	88											111	112	113	114	115	116	117	118		
Fr	Ra											Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og			

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

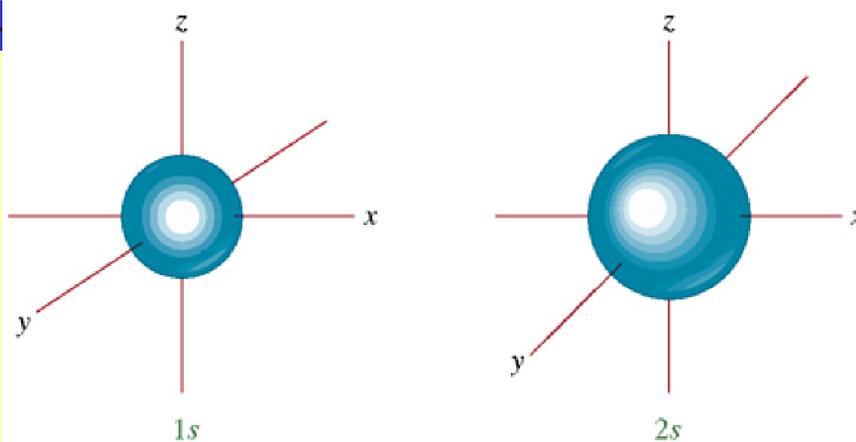
Essays in Biochemistry (2017) **61** 401–427
<https://doi.org/10.1042/EBC20160094>

Alguns dos fármacos mais importantes da história



Boundary surfaces of a 1s and 2s orbital

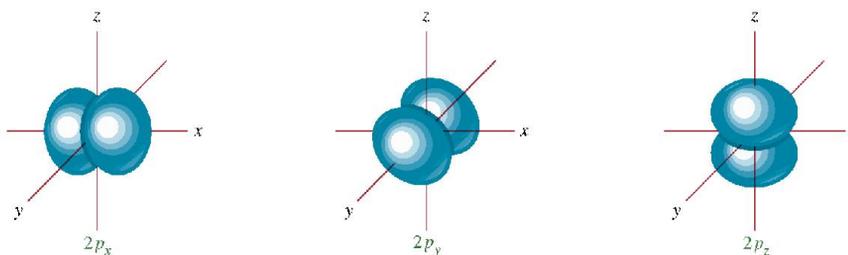
Figure 1.3



Francis A. Carey, *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Boundary surfaces of the 2p orbitals

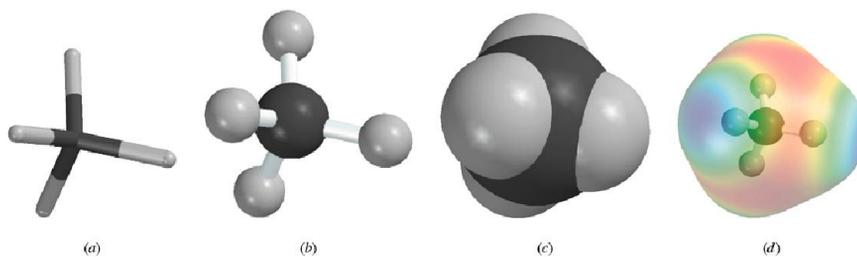
Figure 1.4



Francis A. Carey, *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Molecular models of methane

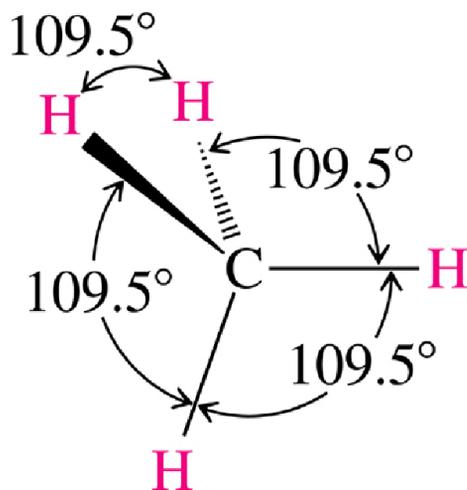
Figure 1.7



Francis A. Carey, *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

A wedge-and-dash drawing of the structure of methane

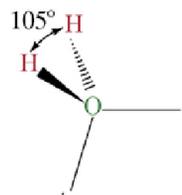
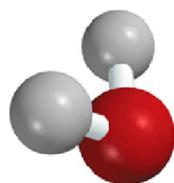
Figure 1.8



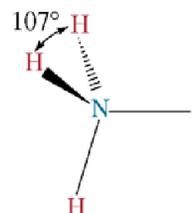
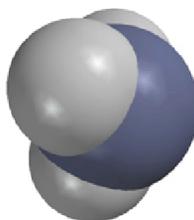
Francis A. Carey, *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Shape of a molecule in terms of its atoms

Figure 1.9



(a) Water (H_2O) has a bent structure.

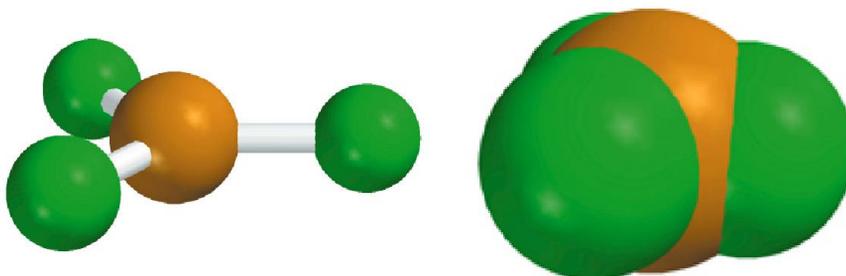


(b) Ammonia (NH_3) has a trigonal pyramidal structure.

Francis A. Carey, *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Representations of the trigonal planar geometry of boron trifluoride

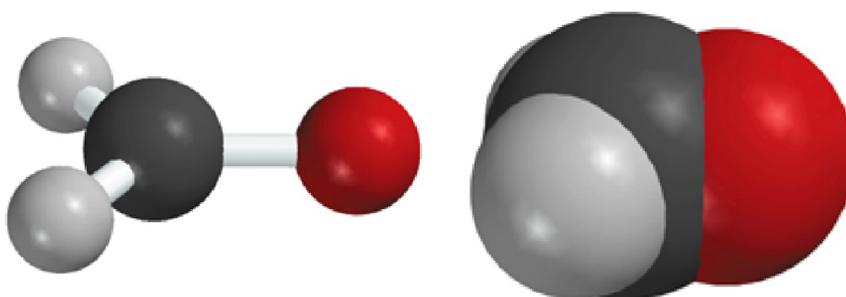
Figure 1.10



Francis A. Carey, *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Models of formaldehyde showing the trigonal planar geometry of the bonds to carbon

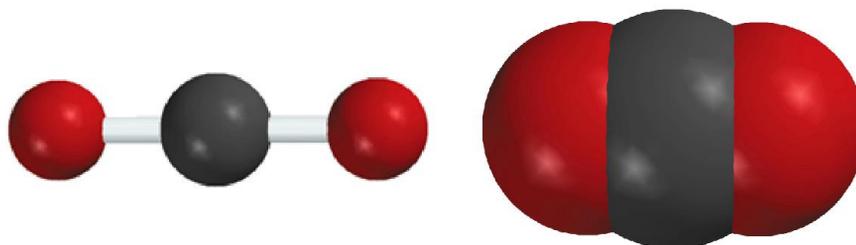
Figure 1.11



Francis A. Carey, *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Linear geometry of carbon dioxide

Figure 1.12



Francis A. Carey, *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

TABLE 1.1 Electron Configurations of the First Twelve Elements of the Periodic Table

Element	Atomic number Z	Number of electrons in indicated orbital					
		1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	3s
Hydrogen	1	1					
Helium	2	2					
Lithium	3	2	1				
Beryllium	4	2	2				
Boron	5	2	2	1			
Carbon	6	2	2	1	1		
Nitrogen	7	2	2	1	1	1	
Oxygen	8	2	2	2	1	1	
Fluorine	9	2	2	2	2	1	
Neon	10	2	2	2	2	2	
Sodium	11	2	2	2	2	2	1
Magnesium	12	2	2	2	2	2	2

Francis A. Carey, *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

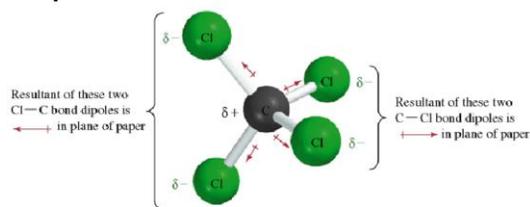
TABLE 1.2 Selected Values from the Pauling Electronegativity Scale

Period	Group number						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H						
	2.1						
2	Li	Be	B	C	N	O	F
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
4	K	Ca					Br
	0.8	1.0					2.8
5							I
							2.5

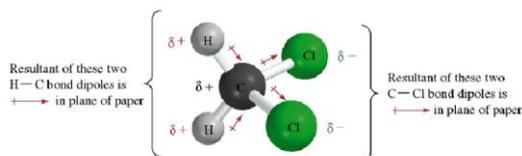
Francis A. Carey, *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Contribution of individual bond dipole moments to molecular dipole moments

Figure 1.13



(a) There is a mutual cancellation of individual bond dipoles in carbon tetrachloride. It has no dipole moment.



(b) The H—C bond dipoles reinforce the C—Cl bond moment in dichloromethane. The molecule has a dipole moment of 1.62 D.

Francis A. Carey, *Organic Chemistry*, Fourth Edition. Copyright © 2000 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

HIBRIDIZAÇÃO

As soluções das equações de Schrödinger resultam na alocação dos elétrons em orbitais

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, etc.

Todavia, a formação de ligações covalentes através da interpenetração (ou sobreposição) de orbitais puros não leva a formação de ligações estáveis □ não explica a estabilidade das ligações.

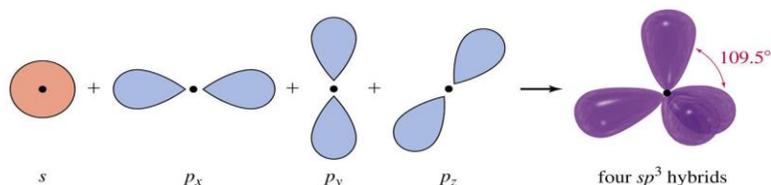
Logo, os orbitais experimentam modificações para formar ligações □ orbitais hibridizados (misturados).

Qual a “motivação” para que ocorra a hibridização?

- O volume dos orbitais hibridizados que participam das ligações é maior.
- Consequentemente □ ligações mais fortes.
- Os elétrons ocupam “espaços maiores” em orbitais híbridos, diminuindo a energia de repulsão elétron – elétron.
- Diminui a energia do sistema □ **MAIOR ESTABILIDADE!!**

Hibridização sp^3

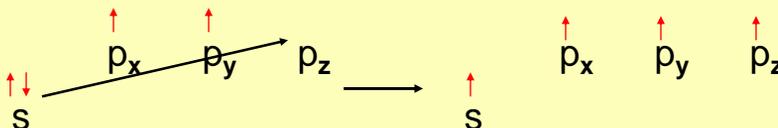
4 orbitais atômicos \rightarrow 4 orbitais híbridos equivalentes



- Orbitais sp^3 apresentam 2 lobos assimétricos
- Os orbitais sp^3 adotam um arranjo espacial de maneira a minimizar a interação entre os orbitais \square tetraedro.
- Quando estabelece ligações, cada orbital híbrido acomoda 2 elétrons

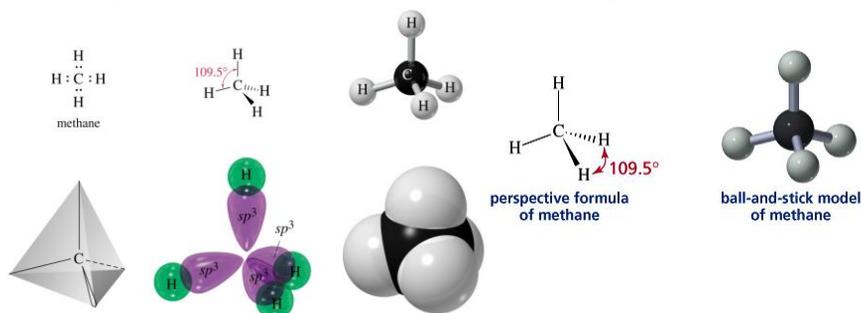
Orbitais Híbridos

- A configuração eletrônica do carbono no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$.
- Todavia, nesta configuração eletrônica existem apenas 2 orbitais “p” parcialmente preenchidos capazes de participar em ligações químicas.
- Como é possível que o C forme 4 ligações?
- Solução \square promovendo 1 elétron do orbital 2s para o orbital p vazio.



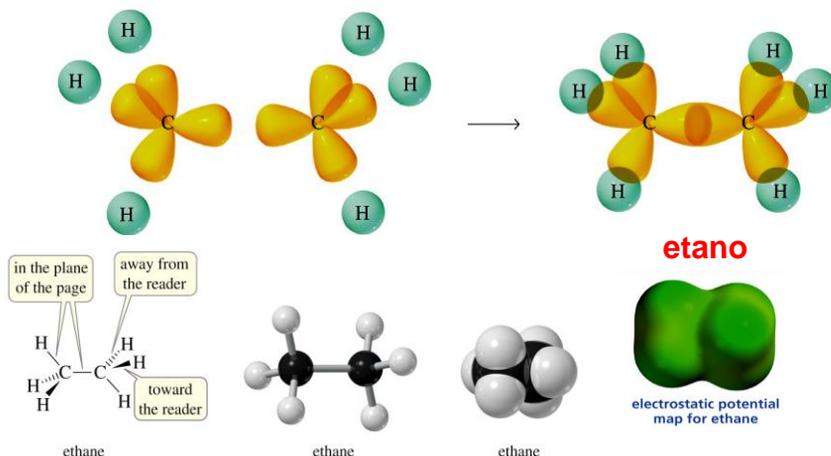
Metano

- Os orbitais híbridos sp^3 do carbono resultam da sobreposição de 1 orbital s (2s) com 3 orbitais p ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$), formando 4 orbitais $2sp^3$ que irão se ligar a 4 átomos de H.
- Cada ligação C–H apresenta uma energia (força de ligação) de 438 kJ/mol e comprimento de 110 pm
- O ângulo de cada H–C–H é 109.5° , o ângulo tetraédrico.



Etano

- Um orbital sp^3 de um carbono também pode formar ligação com outro orbital sp^3 de outro carbono □ ligação simples (σ) C-C.



Mapa de potencial eletrostático: Um mapa que mostra a força atrativa ou repulsiva sentida por uma carga fixa em vários pontos no espaço que são equidistantes de uma superfície molecular.

Pode ser interpretado como um mapa de regiões de excesso de elétrons e deficiência de elétrons.

Hibridização sp^2 no Eteno

- Os dois carbonos do eteno ligam-se através de uma ligação dupla $C=C$.
- Cada carbono liga-se a 2 átomos de hidrogênio.
- Para ligar-se somente a 3 outros átomos, cada átomo de C do eteno hibridiza 3 orbitais (e não 4, como no metano ou no etano) □ hibridização sp^2 .



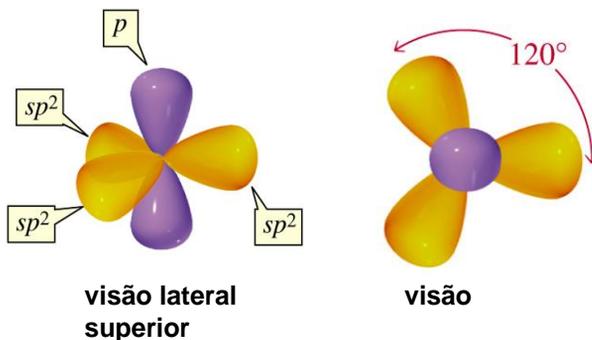
Hibridização sp^2

4 orbitais atômicos \rightarrow 3 orbitais híbridos equivalentes + 1 orbital p não hibridizado

$$s + p_x + p_y + p_z \rightarrow 3 sp^2 + 1 p = 3 sp^2 + 1 p$$

- Formato = trigonal plano (ângulo entre $sp^2 = 120^\circ$)
- O orbital p não hibridizado permanece perpendicular ao plano dos orbitais sp^2 hibridizados

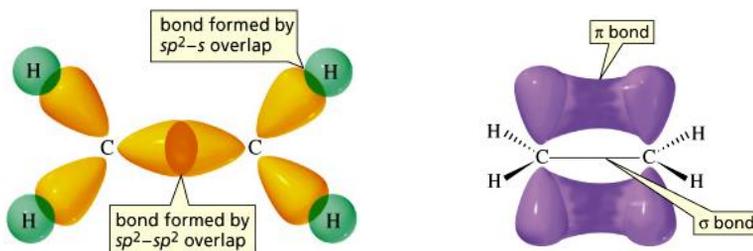
Hibridização sp^2 no Eteno



- Os três orbitais híbridos sp^2 ficam em um plano, formando ângulos de 120° entre si.
- Tais carbonos são chamados “trigonais planos”

Hibridização sp^2 no Eteno

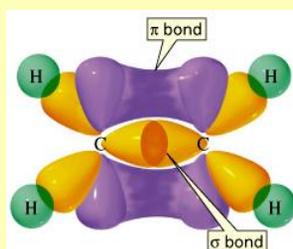
- A ligação C-C resultante da sobreposição entre o orbital sp^2 de um dos carbonos com o orbital sp^2 do outro carbono resulta em uma ligação sigma (σ).



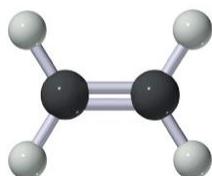
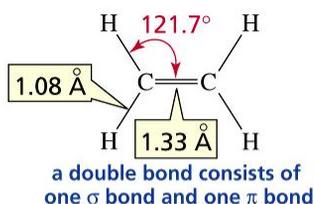
- Uma segunda ligação é formada entre os dois átomos de C, através da sobreposição lateral dos orbitais p “puros”, não hibridizados
- A ligação resultante da sobreposição dos orbitais p é chamada ligação pi (π).

Hibridização sp^2 no Eteno

- Para formar a ligação π , os orbitais p devem estar paralelos um aos outro.
- Como os hidrogênios irão se ligar aos orbitais sp^2 , os hidrogênios estarão todos no mesmo plano.
- A ligação dupla é rígida, e não permite rotação entre os dois átomos de carbono.



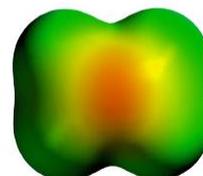
Hibridização sp^2 no Eteno



ball-and-stick model
of ethene



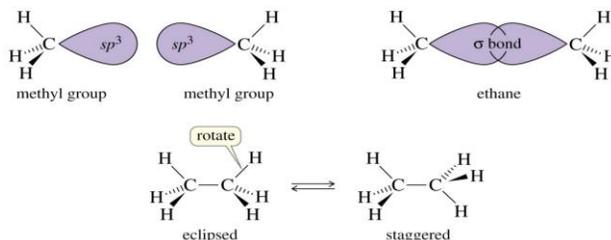
space-filling model
of ethene



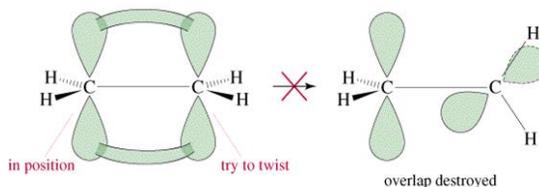
electrostatic potential map
for ethene

Rotação em ligações covalentes

- Ligações simples (σ) apresentam “rotação livre”



Ligações múltiplas (com ligações π) são rígidas e não apresentam rotação livre



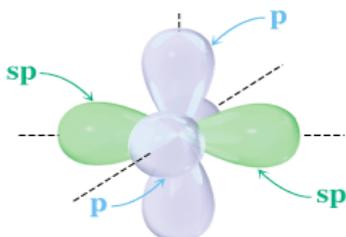
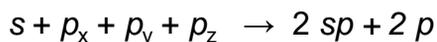
Hibridização sp do Etino

- Cada carbono do etino ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) está ligado a apenas dois outros átomos.
- De maneira a justificar tal propriedade, cada carbono do etino promove a hibridização do orbital $2s$ com apenas 1 dos orbitais $2p$, de maneira a formar a hibridização sp .



Hibridização sp

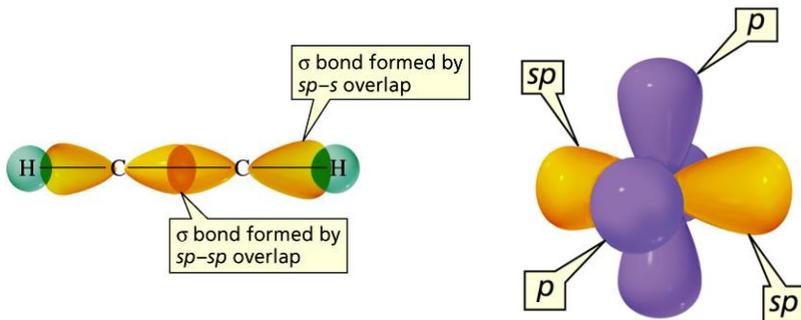
4 orbitais atômicos \rightarrow 2 orbitais híbridos equivalentes +
2 orbitais p “puros” (não hibridizados)



- Formato = linear (ângulos dos orbitais híbridos = 180°)
- Os dois orbitais p “puros” permanecem perpendiculares entre si e ao eixo de ligação dos orbitais híbridos

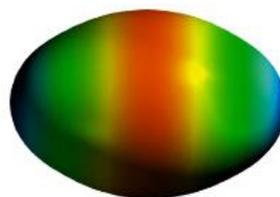
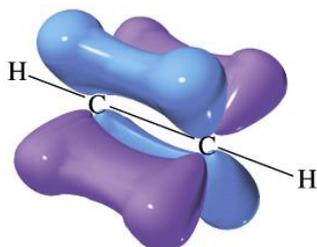
Hibridização sp do etino (acetileno)

- A sobreposição dos orbitais híbridos forma uma ligação $sp-sp$ sigma (σ) C-C, e uma ligação $sp-s$ sigma C-H.



Hibridização sp do etino

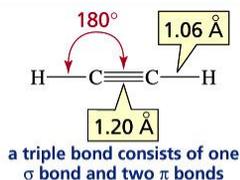
- Os orbitais p não hibridizados se sobrepõem paralelamente, formando duas ligações pi (π).



electrostatic potential map
for ethyne

- Em conjunto, as duas ligações π tornam o etino um “cilindro” de densidade eletrônica mais pronunciada entre os dois carbonos, e menos pronunciada nas suas extremidades.

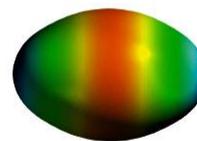
Hibridização sp do Etino



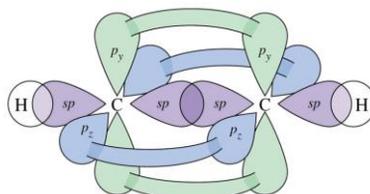
ball-and-stick model
of ethyne



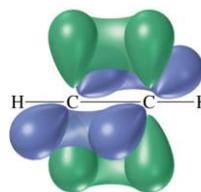
space-filling model
of ethyne



electrostatic potential map
for ethyne



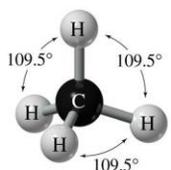
acetylene



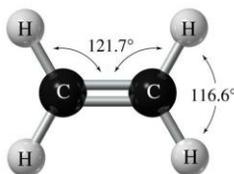
acetylene

Sumário sobre hibridização

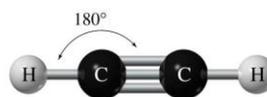
Hibridização do C	sp^3	sp^2	sp
Exemplo	metano, etano	eteno (etileno)	Etino (acetileno)
# de átomos ligados ao C	4	3	2
Geometria	Tetraédrica	Trigonal plana	Linear
Ângulos entre os orbitais híbridos	109.5	~120	~180
Tipos de ligações formadas	4σ	$3\sigma, 1\pi$	$2\sigma, 2\pi$
Comprimento da ligação C-C (pm)	154	133	120
Força da ligação C-C (kcal/mol)	90	146	200
Comprimento ligação C-H (pm)	110	108	106



methane, 109.5°



ethylene, close to 120°

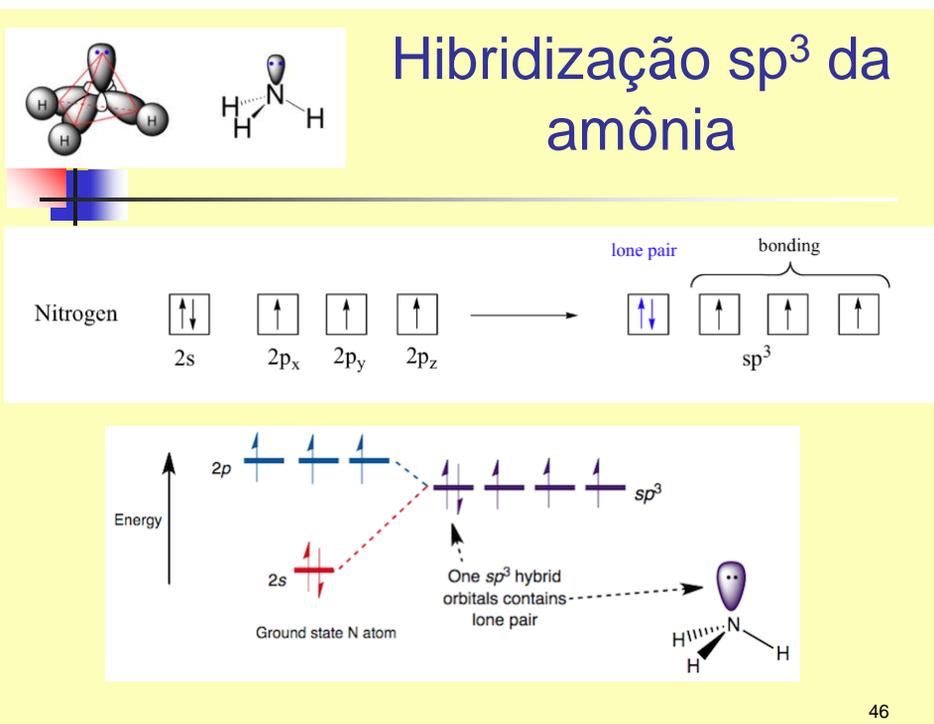
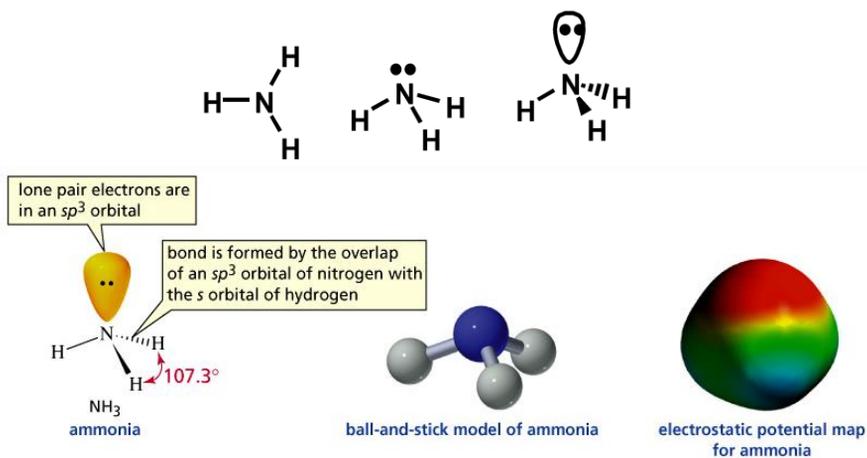


acetylene, 180°

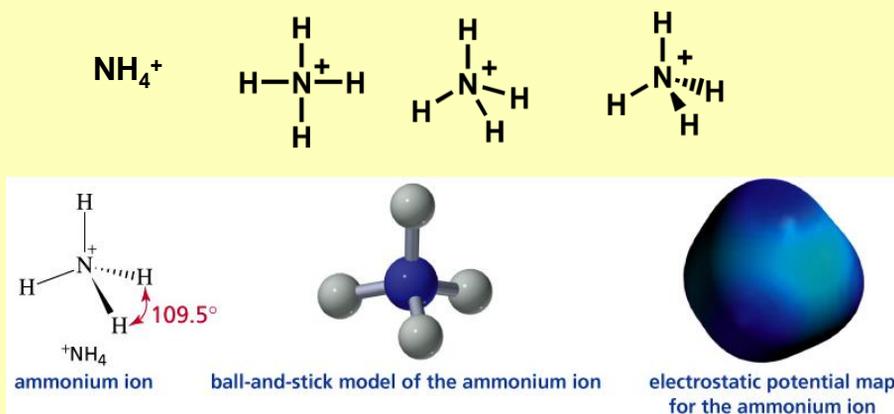
Perguntas

- 1. Quantos elétrons de valência tem o elemento carbono?
- 2. Escreva a configuração eletrônica do átomo de carbono.
- 3. Qual (ou quais) dos seguintes íons possui configuração eletrônica de gás nobre?
- (a) K^+ ; (b) H^- ; (c) O^- ; (d) F^-

Hibridização sp^3 da amônia (NH_3)

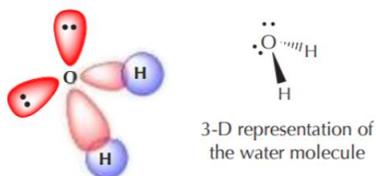


Hibridização sp^3 do cátion amônio

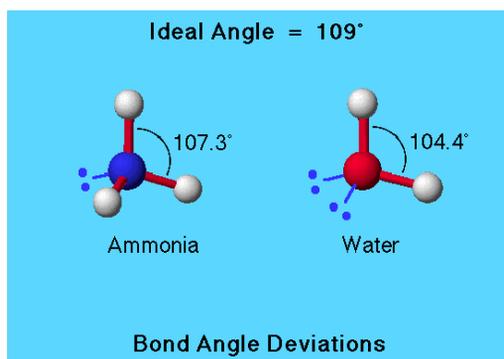
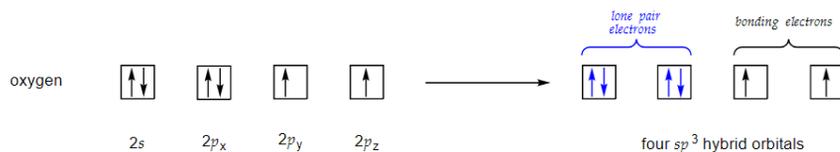


Hibridização sp^3 do oxigênio

- As ligações sp^3 do oxigênio com 2 átomos de hidrogênio formam água, que tem um **ângulo tetraédrico distorcido**, e dois pares de elétrons não ligantes na estrutura.

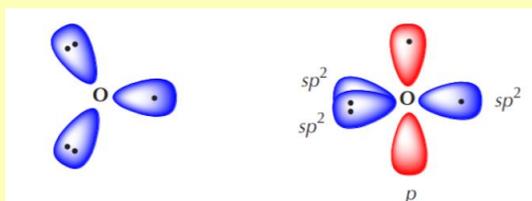
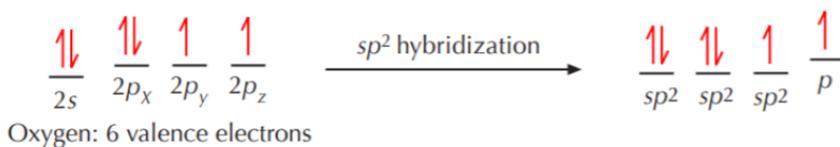


Hibridização sp^3 do oxigênio...



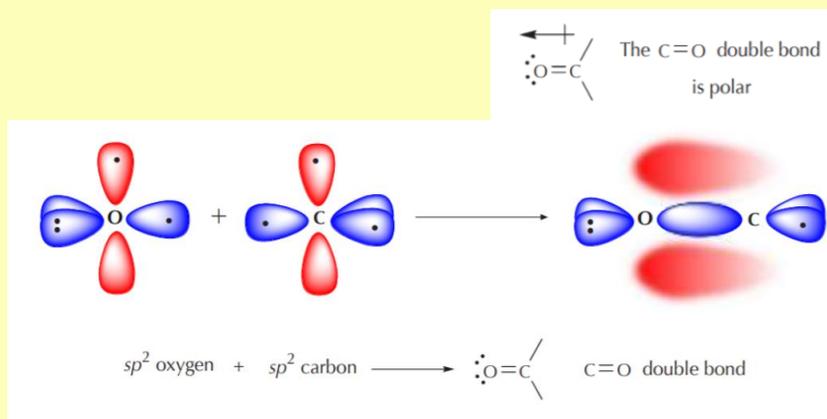
49

O que acontece quando o nitrogênio ou o oxigênio tornam-se hibridizados sp^2 ?



50

Quando um oxigênio sp^2 aproxima-se de um carbono sp^2 , o processo de ligação é análogo ao seguido por dois carbonos sp^2 e uma “ligação dupla” é formada.



Hibridização, comprimento e força de ligação

Em geral, ligações formadas por orbitais próximos ao núcleo (1s ou 2s, 2p) tendem a ser mais fortes e mais curtas do que ligações formadas entre orbitais distantes do núcleo. Exemplo

TABLE 1.6 Hydrogen–Halogen Bond Lengths and Bond Strengths

Hydrogen halide	Bond length (Å)	Bond strength (DH°) ^a	
		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

^a DH° is the bond dissociation energy.

Hibridização, comprimento e força de ligação

Em compostos orgânicos, quanto maior a participação do orbital “s” na formação do orbital híbrido, mais curta e mais forte vai ser a ligação.

Na hibridização sp^3 □ 25% “s” e 75% “p”

Na hibridização sp^2 □ 33,3% “s” e 66,6% “p”

Na hibridização sp □ 50% “s” e 50% “p”

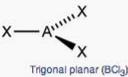
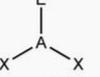
Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory

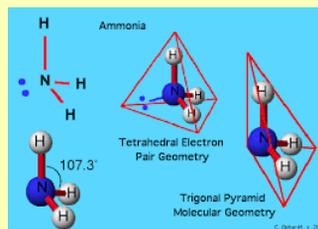
Teoria básica que determina a geometria da molécula de acordo com o número de substituintes (incluindo pares de elétrons) ligados ao átomo de maior valência da molécula.

A teoria VSEPR permite determinar a geometria da molécula em se considerando a configuração eletrônica dos átomos presentes na molécula, de tal maneira que os átomos ocupem a maior distância possível entre si em uma superfície esférica.

Número de ligantes	2	3	4	5	6
Geometria	linear	Trigonal plana	tetraédrica	Bipirâmide trigonal	octaédrica

Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory

Steric No.	Basic geometry 0 lone pair	1 lone pair	2 lone pairs	3 lone pairs
2	$X-A-X$ Linear (CO_2)			
3	 Trigonal planar (BCl_3)	 Bent (SO_2)		
4	 Tetrahedral (CH_4)	 Trigonal pyramidal (NH_3)	 Bent (H_2O)	
5	 Trigonal bipyramidal (PCl_5)	 Seesaw (SF_4)	 T-shaped (CF_3)	 Linear (I_3^-)
6	 Octahedral (SF_6)	 Square pyramidal (BrF_5)	 Square planar (XeF_4)	



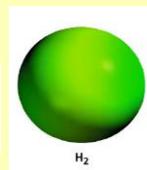
Ligações Covalentes Polares

- Na ligação Flúor-Flúor, bem como na ligação Hidrogênio-Hidrogênio, os elétrons estão sendo igualmente compartilhados entre dois átomos idênticos

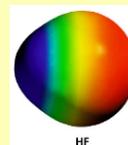
red < orange < yellow < green < blue

most negative electrostatic potential

most positive electrostatic potential

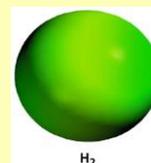
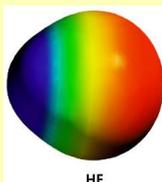
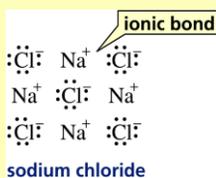


- Todavia, na molécula do fluoreto de hidrogênio (HF) bem como na água (H_2O), os elétrons do hidrogênio são atraídos pelo átomo mais eletronegativo



Ligações Covalentes Polares

- A tendência de certos átomos de atrair elétrons é chamada de **eletronegatividade**
- Logo, as ligações podem ser: iônicas, covalentes polares ou covalentes apolares

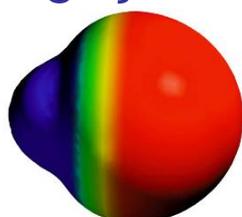


ionic bond

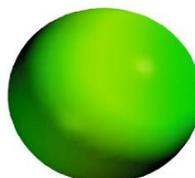
polar covalent bond

nonpolar covalent bond

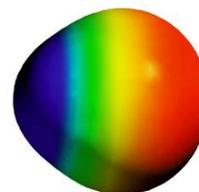
Ligações Covalentes Polares



LiH



H₂



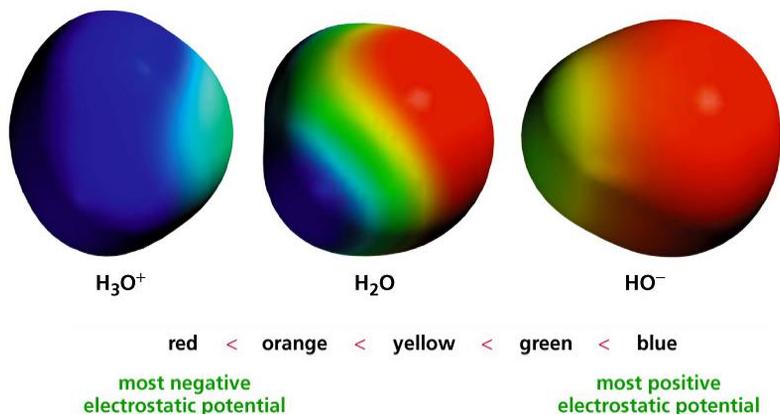
HF

red < orange < yellow < green < blue

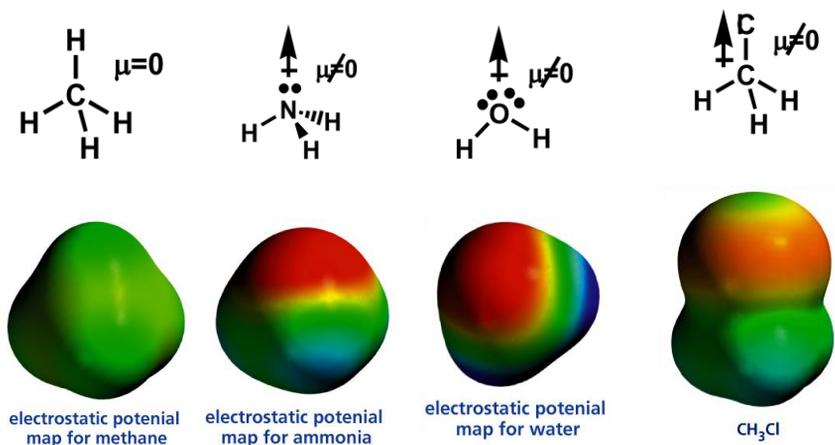
most negative
electrostatic potential

most positive
electrostatic potential

Ligações Covalentes Polares



Mapas de Potencial Eletrostático e Momentos de Dipolo



Estruturas de Lewis

- **Estruturas de Lewis** são representadas por símbolos dos átomos e seus elétrons da sua camada de valência.

Lewis structures



Desenhando Estruturas de Lewis

- Desenhe os símbolos dos elementos da forma como estes estabelecem ligações entre si.
- Por exemplo, o ácido nítrico HNO_3



Desenhando Estruturas de Lewis



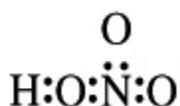
- Calcule o número de elétrons de valência de todos os elementos

1	H	□	1 elétron	=	1
3	O	□	6 elétrons	=	18
1	N	□	5 elétrons	=	5
Total				=	24

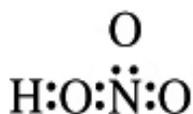
Desenhando Estruturas de Lewis



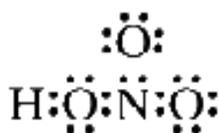
- Coloque um par de elétrons entre cada símbolo de átomo, já que **cada par constitui uma ligação química covalente**



Desenhando Estruturas de Lewis

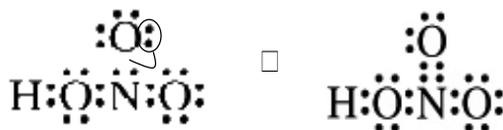


- Complete a camada de valência dos átomos mais eletronegativos, de tal maneira que estes tenham seus octetos completos.



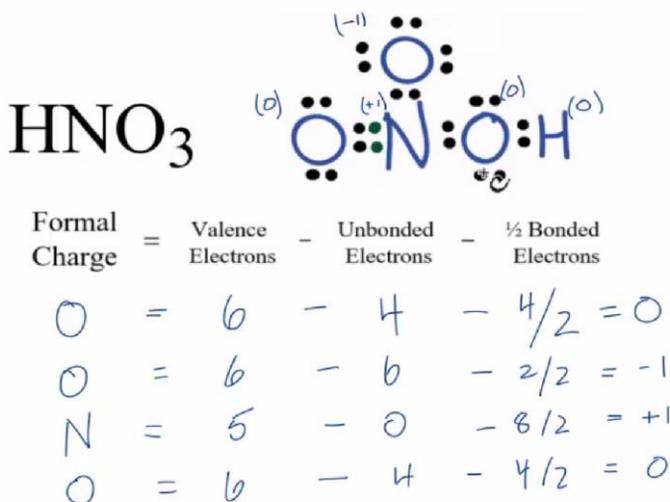
Desenhando Estruturas de Lewis

- Por último, complete a camada de valência dos átomos mais eletronegativos, formando ligações múltiplas (duplas ou triplas).



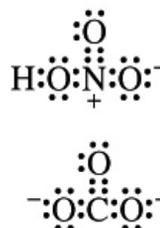
Cargas Formais

- Estas representam, aproximadamente, a distribuição de densidade eletrônica em uma molécula ou íon poliatômico pela atribuição formal de carga (s) a determinado(s) átomo(s).



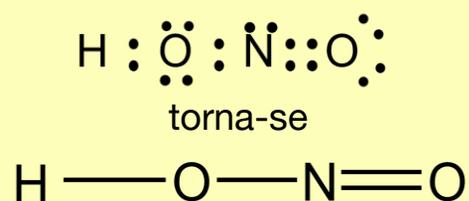
Estruturas de Lewis & Cargas Formais

- A soma algébrica de todas as cargas formais de uma determinada espécie (molécula ou íon) deve ser equivalente à carga real da espécie.
 - Zero para moléculas neutras
 - Positiva para cátions
 - Negativa para ânions



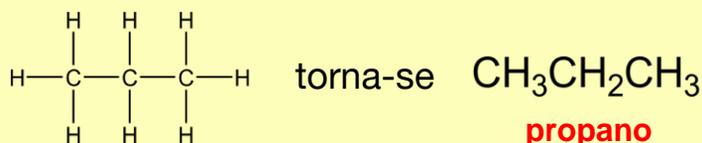
Estruturas de Pauling (Kekulé)

- A representação mais comum de ligações covalentes faz uso de uma linha para representar um par de elétrons que constitui uma ligação.
- Em geral não se representam os pares de elétrons livres (que não tomam partes nas ligações), a não ser em caso necessário.



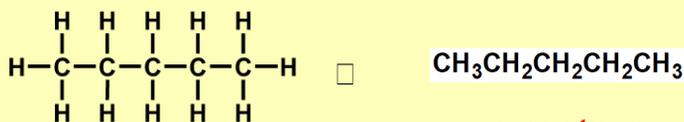
Fórmulas Estruturais Condensadas

- Fórmulas de Pauling também são denominadas **fórmulas estruturais**
- Muitas vezes, fórmulas estruturais são escritas em sua forma condensada.

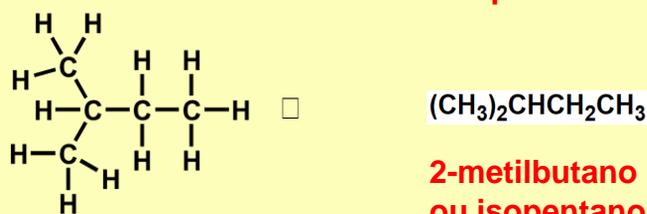


Fórmulas Estruturais Condensadas

- Exemplos adicionais



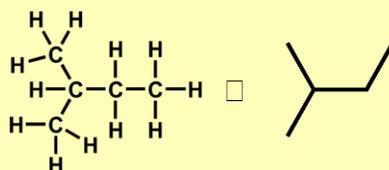
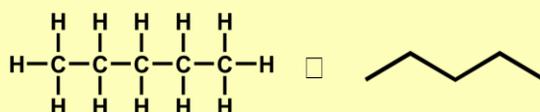
n-pentano



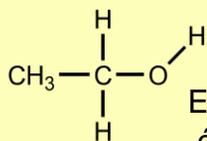
**2-metilbutano
ou isopentano**

Fórmulas Estruturais

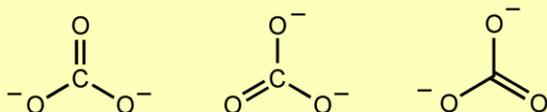
- Nestas formulas são representados somente as ligações químicas e os átomos diferentes de C e H.



Fórmulas Estruturais e Ressonância



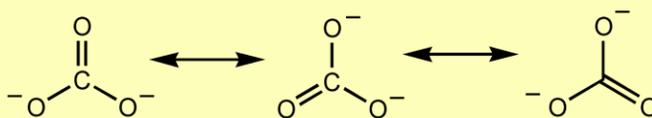
Etanol: apenas 1 estrutura de Pauling (e de Lewis) é possível



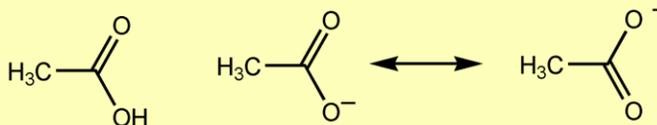
Ânion carbonato (CO_3^{2-}) ao menos três representações possíveis

Qual delas é a melhor? Na verdade, **NENHUMA DELAS!!**

Fórmulas estruturais e conjugação (ressonância)



O ânion carbonato apresenta 3 **formas de ressonância** que são idênticas entre si.



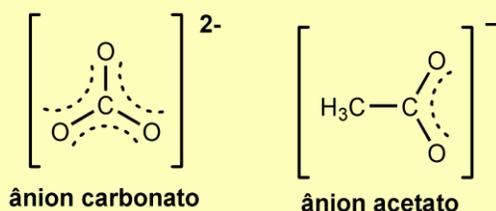
ácido acético

ânion acetato

Ácido acético uma única fórmula **relevante** de Pauling

Ânion acetato duas **formas de ressonância**

Fórmulas estruturais e Ressonância



Tanto o ânion carbonato como o ânion acetato apresentam **elétrons deslocalizados**, que podem estar em diferentes ligações na molécula.

As estruturas possíveis do ânion carbonato e do ânion acetato são chamadas de **híbridos (misturas) de ressonância**.

Fórmulas estruturais e Ressonância

Importante: a “**dupla flecha**” que indica **estruturas de ressonância**



Não deve, nunca, ser confundida com as **duas flechas** que indicam um **equilíbrio químico**

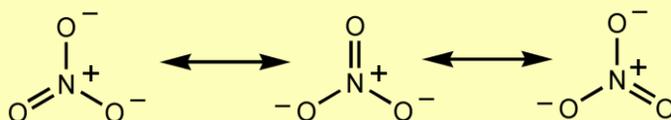


A flecha de ressonância indica estruturas eletronicamente equivalentes (em termos de distribuição dos elétrons), mas ocorrendo uma variação na posição dos elétrons na estrutura da molécula.

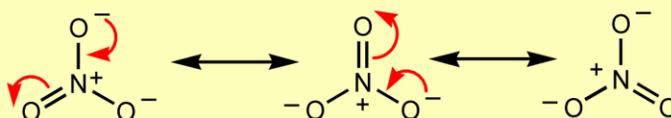
Fórmulas estruturais e Ressonância

Outros exemplos:

Estrutura eletrônica e ressonância do ânion nitrato (NO_3^{-1})



Nesse caso, a deslocalização dos elétrons deve ser representada da seguinte maneira:

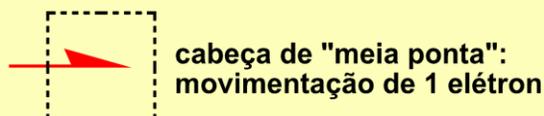


Fórmulas estruturais e Ressonância

Repare que a flecha que indica o movimento dos elétrons apresenta uma "cabeça inteira", o que indica a movimentação de 2 elétrons:



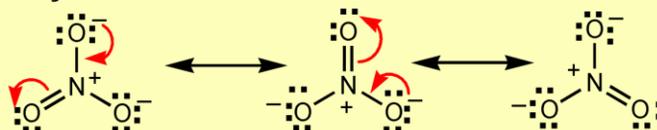
Já que flechas análogas, mas que apresentam $\frac{1}{2}$ ponta, indicam a movimentação de um único elétron:



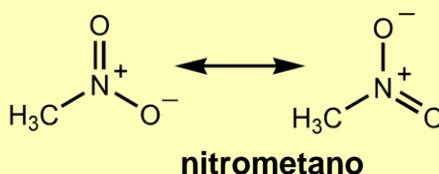
comum em reações de radicais livres.

Fórmulas estruturais e Ressonância

Ou seja, em se considerando a estrutura eletrônica de Lewis completa do ânion nitrato, teríamos as seguintes representações:

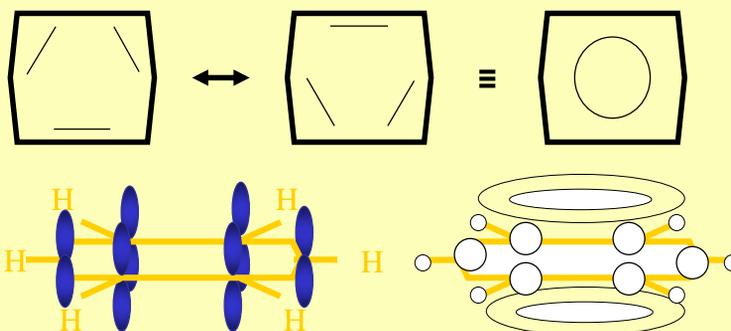


Já o grupo nitro, presente em vários compostos orgânicos, como no nitrometano ($\text{H}_3\text{C-NO}_2$), apresenta a seguintes estruturas de Lewis e formas de ressonância:



Fórmulas estruturais e Ressonância

- O benzeno, C_6H_6 , é o melhor exemplo de moléculas que apresentam elétrons deslocalizados
- Estrutura do benzeno □ ordem de ligação = 1.5



- Os orbitais p se interpenetram todos ao longo do anel. Não existem duplas ligações localizadas (em posições fixas).

Ácidos e Bases Orgânicos

- **Acidez e basicidade são conceitos fundamentais sobre propriedades químicas de compostos orgânicos, importantes para a compreensão do seu comportamento em solução e frente à outros compostos (em reações químicas).**
- **Várias reações envolvem a transferência de cátion hidrogênio (H^+), também chamado de “próton” ou ainda de “cátion hidrônio” (menos comum).**

Ácidos e Bases Orgânicos

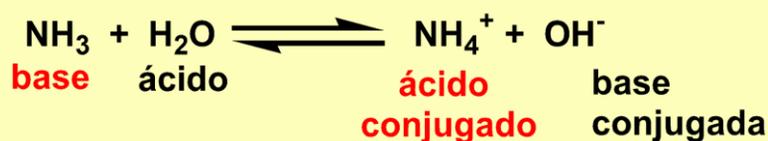
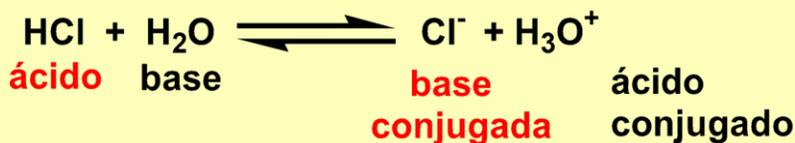
- Definições de ácidos e bases:
- **Arrhenius** □ ácidos ionizam em solução originando H^+ ; bases ionizam em solução originando OH^- . Limitada à soluções aquosas.
- **Bronsted e Lowry** □ ácidos doam H^+ ; Bases recebem H^+ . Limitadas a espécies que possuem hidrogênios ionizáveis.
- **Lewis** □ ácidos recebem pares de elétrons; bases doam pares de elétrons. Conceito universal.

Ácidos e Bases Orgânicos

- Definições de ácidos e bases:
- Arrhenius** □ ácidos ionizam em solução originando H^+ ; bases ionizam em solução originando OH^- . Limitada à soluções aquosas.
- Bronsted e Lowry** □ ácidos doam H^+ ; Bases recebem H^+ . Limitadas a espécies que possuem hidrogênios ionizáveis.
- Lewis** □ ácidos recebem pares de elétrons; bases doam pares de elétrons. Conceito universal.

Ácidos e Bases Orgânicos

- Exemplos:**



Ácidos e Bases Orgânicos

- Definição de pKa:

$$-\log K_a \text{ e } K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \text{ logo...}$$

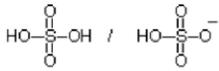
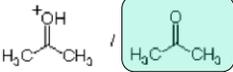
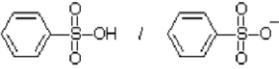
Quanto maior K_a , menor pKa, ou seja,
quanto mais forte o ácido, menor pKa

Valores de pKa aproximados

TABLE 1.8 Approximate pK _a Values			
pK _a < 0	pK _a ~ 5	pK _a ~ 10	pK _a ~ 15
$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$ $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}(\text{OH})_2$ H_3O^+	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	CH_3OH H_2O

Valores de pKa aproximados

pK_a Values for Organic and Inorganic Bronsted Acids at 25 °C

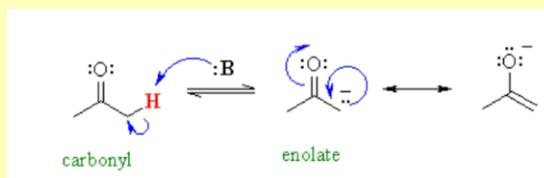
Name	Acid / Conjugate base	pK _a
Sulfuric acid		-10
Hydrogen iodide	H-I / I ⁻	-10
Hydrogen bromide	H-Br / Br ⁻	-9
Hydrogen chloride	H-Cl / Cl ⁻	-7
Acetone conjugate acid		-7
Benzenesulfonic acid		-6.5

Ácidos e Bases Orgânicos

- Segundo Bronsted e Lowry, o grau de acidez é medido pela **facilidade segundo a qual uma espécie perde H⁺**. Basicidade é medida pela facilidade segundo a qual uma espécie aceita H⁺.
- Quanto mais uma espécie for ácida (ácido mais forte), menos básica será sua base conjugada (base mais fraca), e vice-versa.

Valores de pKa aproximados

carboxylic acid	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	pKa 5
nitro	CH_3-NO_2	9
amide	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	15



nitrile	CH_3-CN	25
amide	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	30
alkane	CH_3-CH_3	-50

Valores de pKa aproximados

Trifluoroacetic acid	$\text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} / \text{F}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	0.5
Bisulfate ion	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}^- / ^-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}^-$	2.0
Benzoic acid		4.2
Anilinium ion		4.6
Acetic acid		4.8
Pyridinium ion		5.2
Carbonic acid		6.4
Thiophenol		6.6
Hydrogen sulfide	$\text{H}-\text{S}-\text{H} / \text{H}-\text{S}^-$	7.0

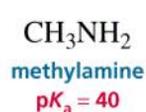
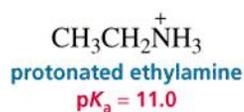
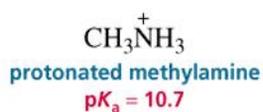
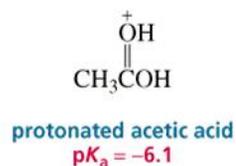
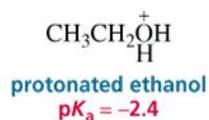
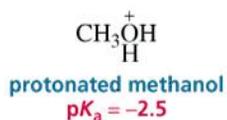
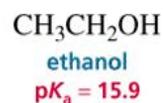
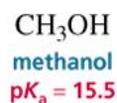
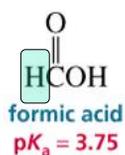
Ph
↓
Me
↓
OH

Valores de pKa aproximados

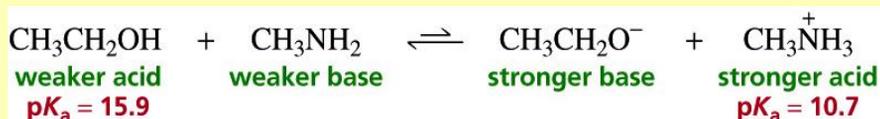
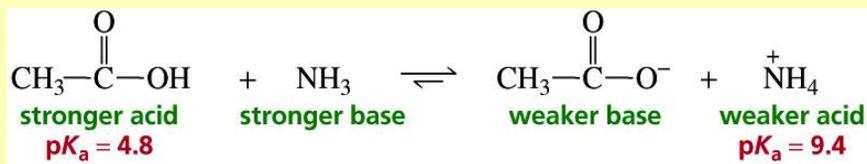
Ammonium ion		9.3
Hydrogen cyanide	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ / $\text{C}\equiv\text{N}^-$	9.3
Hexafluoroisopropanol		9.3
Phenol		9.9
Bicarbonate ion		10.3
Methanethiol	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{H}$ / $\text{H}_3\text{C}-\text{S}^-$	10.3
Ethylammonium ion		10.8
Diethyl malonate		12.9
Guanidinium ion		13.6

Ácidos e Bases Orgânicos

- Compostos orgânicos apresentam grau variado de acidez



Exemplos de Reações Orgânicas Ácido-Base



Efeito da estrutura no pK_a

- Quanto mais **eletronegativo** for o átomo ao qual se liga o hidrogênio ácido, mais forte será o ácido.

Table 1.9 The pK_a Values of Some Simple Acids

CH_4 $pK_a = 50$	NH_3 $pK_a = 36$	H_2O $pK_a = 15.7$	HF $pK_a = 3.2$
		H_2S $pK_a = 7.0$	HCl $pK_a = -7$
			HBr $pK_a = -9$
			HI $pK_a = -10$

Efeito da estrutura no pK_a

- **Todavia, o mesmo princípio não é válido para ácidos de elementos de uma mesma família!**



Table 1.9 The pK_a Values of Some Simple Acids

CH_4 $pK_a = 50$	NH_3 $pK_a = 36$	H_2O $pK_a = 15.7$	HF $pK_a = 3.2$
		H_2S $pK_a = 7.0$	HCl $pK_a = -7$
			HBr $pK_a = -9$
			HI $pK_a = -10$

Efeito da estrutura no pK_a

- **De fato, qual o princípio que rege este comportamento?**



Table 1.9 The pK_a Values of Some Simple Acids

CH_4 $pK_a = 50$	NH_3 $pK_a = 36$	H_2O $pK_a = 15.7$	HF $pK_a = 3.2$
		H_2S $pK_a = 7.0$	HCl $pK_a = -7$
			HBr $pK_a = -9$
			HI $pK_a = -10$

Efeito da estrutura no pK_a

- O fato que, em uma mesma família, quanto maior o número atômico (ou a massa atômica), mais fraca será a ligação H-X.

TABLE 1.6 Hydrogen–Halogen Bond Lengths and Bond Strengths

Hydrogen halide	Bond length (Å)	Bond strength (DH°) ^a	
		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

^a DH° is the bond dissociation energy.

Efeito da estrutura no pK_a

- Conseqüentemente, com o aumento da massa de X, a ligação H-X terá **maior tendência a se dissociar e mais forte será o ácido**. Também, as bases conjugadas são mais fracas quanto maior o seu volume.

TABLE 1.6 Hydrogen–Halogen Bond Lengths and Bond Strengths

Hydrogen halide	Bond length (Å)	Bond strength (DH°) ^a	
		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

^a DH° is the bond dissociation energy.

Efeito da estrutura no pK_a

	ACID	APPROXIMATE pK_a	CONJUGATE BASE	
Strongest Acid	HSbF_6	>-12	SbF_6^-	Weakest Base
	HI	-10	I^-	
	H_2SO_4	-9	HSO_4^-	
	HBr	-9	Br^-	
	HCl	-7	Cl^-	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	-6.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	
	H_3O^+	-1.74	H_2O	
	HNO_3	-1.4	NO_3^-	

↑ Increasing acid strength

↓ Increasing base strength

Efeito da estrutura no pK_a

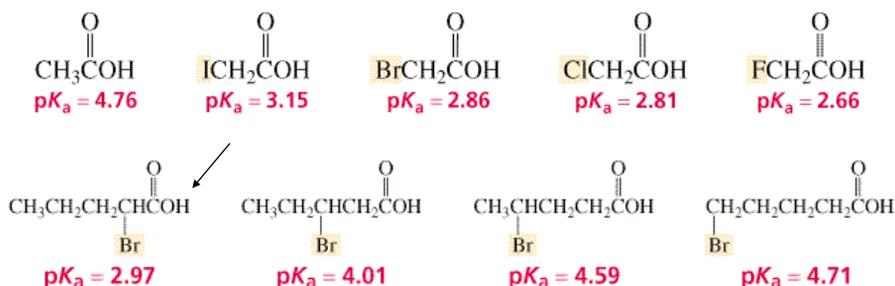
	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	0.18	CF_3CO_2^-	
	HF	3.2	F^-	
	NH_4^+	9.2	NH_3	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9.9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	
	CH_3NH_3^+	10.6	CH_3NH_2	
	H_2O	15.7	OH^-	
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	
	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$	
	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	25	$\text{HC} \equiv \text{C}^-$	
	H_2	35	H^-	
	NH_3	38	NH_2^-	
Weakest Acid	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	44	$\text{CH}_2 = \text{CH}^-$	
	CH_3CH_3	50	CH_3CH_2^-	Strongest Base

↑ Increasing acid strength

↓ Increasing base strength

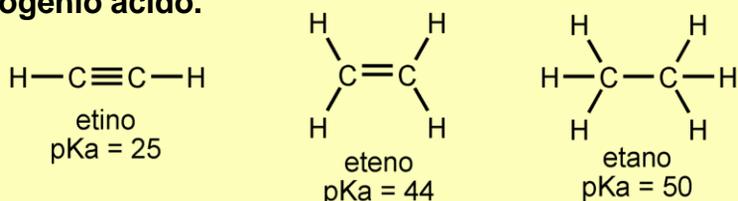
Um pouco mais de efeitos da estrutura sobre o pK_a

- O efeito de átomos eletronegativos, captadores de elétrons, se manifesta ao longo das ligações químicas, e é “sentido” por hidrogênios que podem sofrer dissociação.



Efeitos da estrutura no pK_a

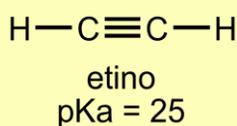
- Outros efeitos da estrutura sobre o pK_a podem ser observados.
- A **hibridização do átomo de carbono** ao qual se liga o hidrogênio ácido.



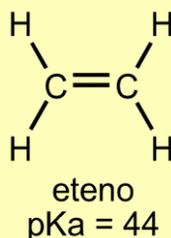
- C_{sp} têm 50% caráter “s” e 50% caráter “p” □ ++
eletronegativo
- C_{sp^2} têm 33% caráter “s” e 66% caráter “p” □ +-
eletronegativo
- C_{sp^3} têm 25% caráter “s” e 75% caráter “p” □ --
eletronegativo

Efeitos da estrutura no pK_a

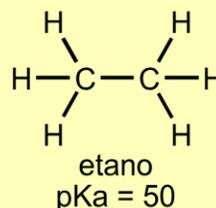
C_{sp}
 50% caráter "s"
 50% caráter "p"
 ++ eletronegativo



C_{sp²}
 33% caráter "s"
 66% caráter "p"
 +- eletronegativo

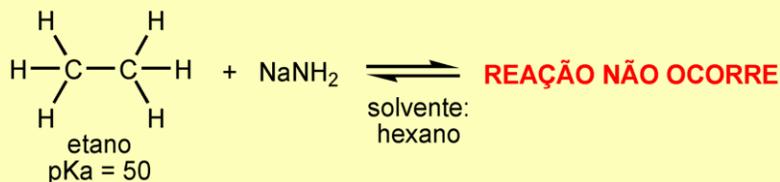
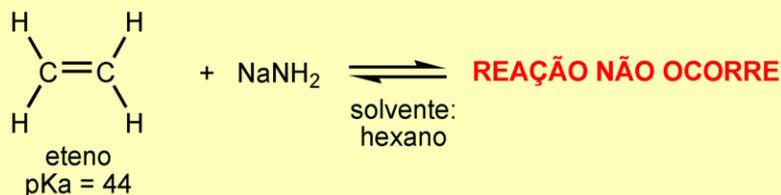
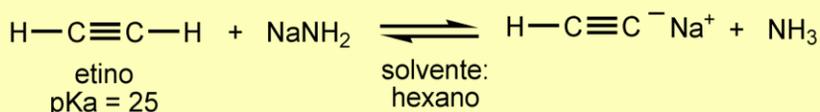


C_{sp³}
 25% caráter "s"
 75% caráter "p"
 -- eletronegativo



Efeitos da estrutura no pK_a

Reações ácido-base possíveis



Qual é a importância de aprender ácidos e bases?

Processos químicos

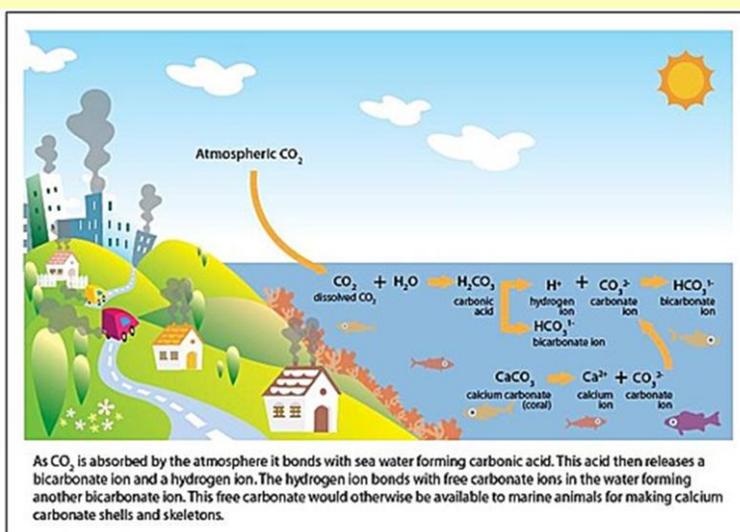
manter um ambiente interno estável no corpo humano,

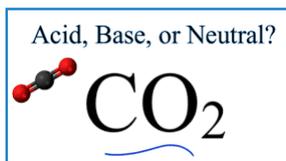
assar um bolo delicioso,

determinar se um lago pode sustentar a vida aquática.

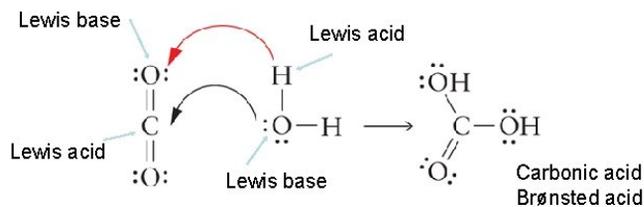
108

CO₂ na atmosfera





Lewis Acid/Base Theory



The C atom of CO₂, is the Lewis acid, accepting an electron pair from the O atom on water, the Lewis base.

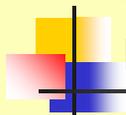
A proton migrates from H₂O atom to a CO₂ oxygen atom producing H₂CO₃.



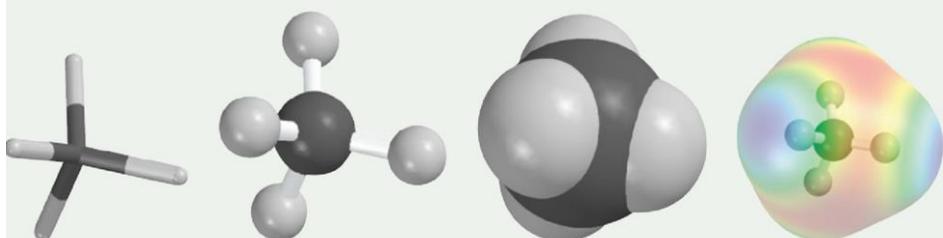
Chemsketch

- Instruções:
- 1. Acesse
 - <https://edisciplinas.usp.br/mod/url/view.php?id=43161>
 - Clique no link <http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/> para abrir o recurso.
- 2. Escolha
 - Freeware Version
 - Free for personal and academic use.
 - e clique em
 - Download Freeware
- 3. Preencha o formulário usando suas credenciais da USP
- 4. Vá ao seu email, abra a mensagem recebida e clique em
 - DOWNLOAD SOFTWARE
 - 5. Salve na pasta desejada (downloads)
 - 6. Faça a extração para a pasta desejada
 - 7. Clique em setup
 - 8. Siga as instruções e clique em install

Aprendizagem por modelagem



- <https://molview.org/>



112