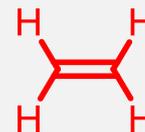
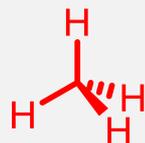


QFL0344-Química Orgânica 1

Farmácia, Noturno

Bruno Paz

Ligações Químicas Localizadas



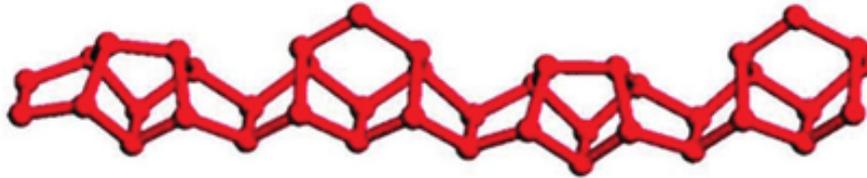
Estrutura e Propriedades: Alótropos

Fósforo Branco



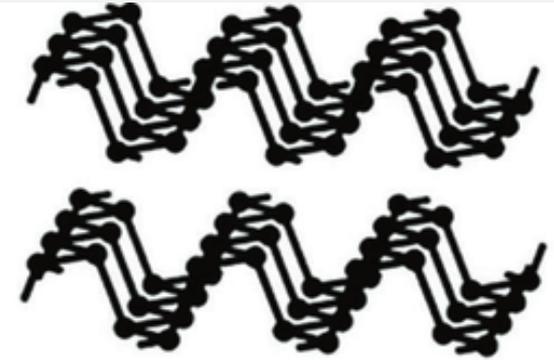
P. F. 44 °C

Fósforo Vermelho



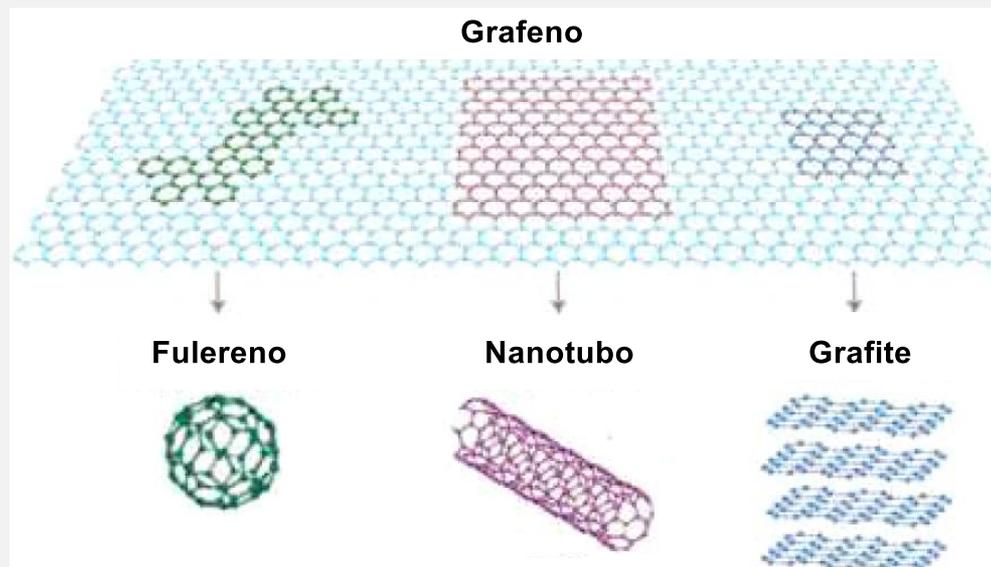
P. F. 590 °C

Fósforo Preto



P. F. 610 °C

Ener. Stor. Mater. **2019**, 16, 290.

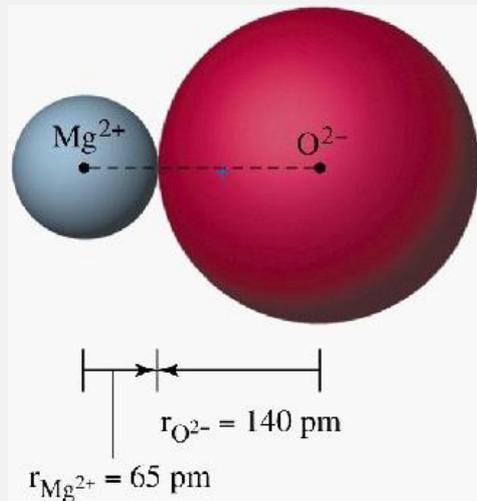


Diamante



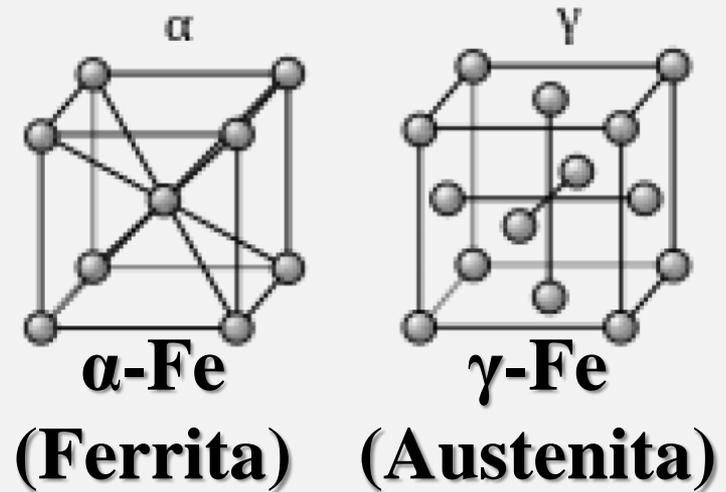
Tipos de Ligação Química

Iônica



**Atrações
Eletrostáticas**

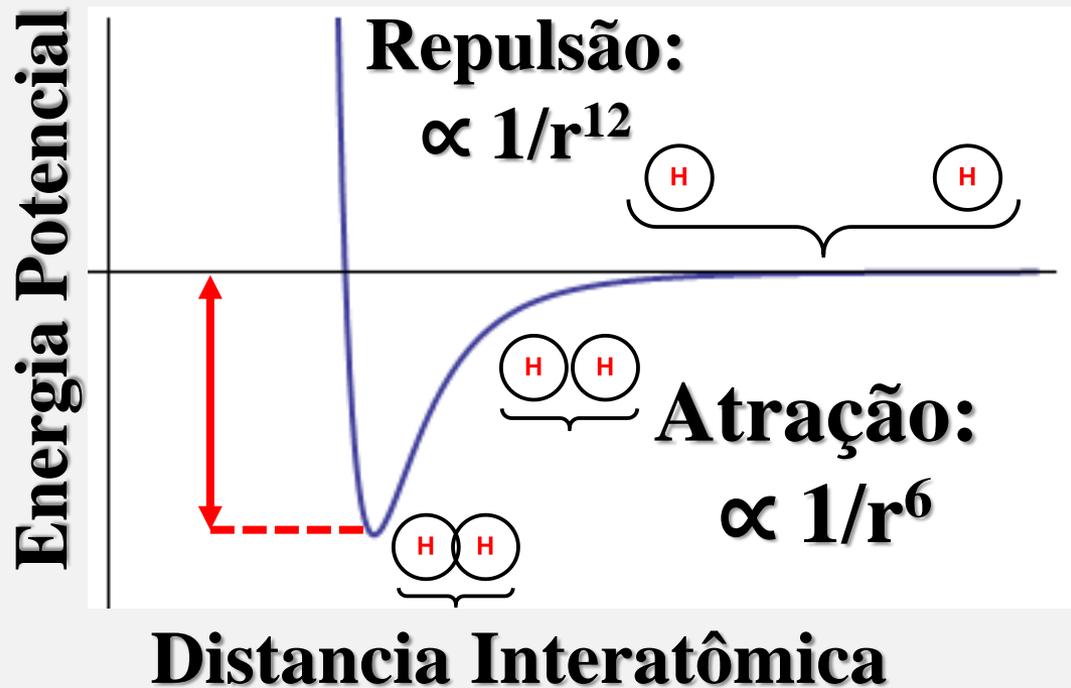
Metálica



**“Mar de
Elétrons”**

Tipos de Ligação Química

Covalente  Densidade Eletrônica na Região Internuclear



Curva de Lennard-Jones

Tipos de Ligação Química

Ligação Química Localizada: ligação na qual os elétrons são compartilhados por **somente dois** núcleos.

Ligação Química Deslocalizada: ligação na qual os elétrons são compartilhados por **mais de dois** núcleos.

Breve Histórico

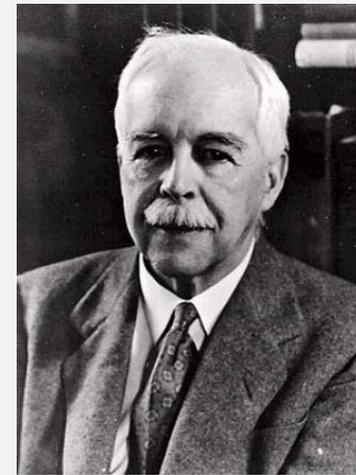
Estruturas de Lewis

- Lewis propôs pela primeira vez que ligações químicas poderiam ocorrer pelo compartilhamento de elétrons entre átomos.
- Apenas elétrons da camada de valência
- Apenas dois elétrons (um de cada átomo) formam uma ligação química.

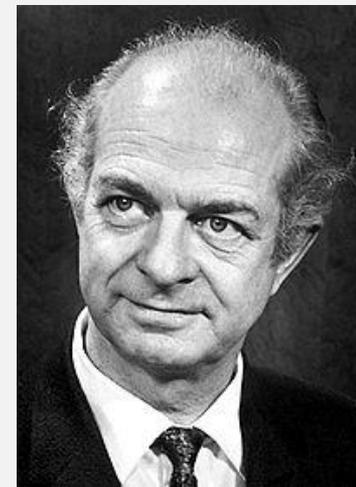


Linus Pauling: *The Nature of Chemical Bond*

Dialogava com a comunidades de
Químicos e de Físicos Teóricos
Teoria da Ligação de Valencia

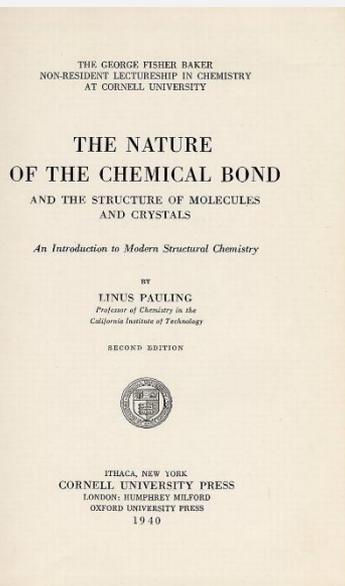


**Gilbert Newton
Lewis
(1875-1946)**



**Linus Pauling
(1901-1994)**

USP



Formalismo: Mecânica Quântica

Orbital

Uma função de onda dependente de coordenadas espaciais de apenas um elétron. – IUPAC, Gold Book

Orbital atômico

Uma função de onda de um elétron obtida como uma solução da equação de Schrödinger para um átomo – IUPAC, Gold Book

Equação de Schrödinger

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



Erwin Schrödinger
(1887-1961)

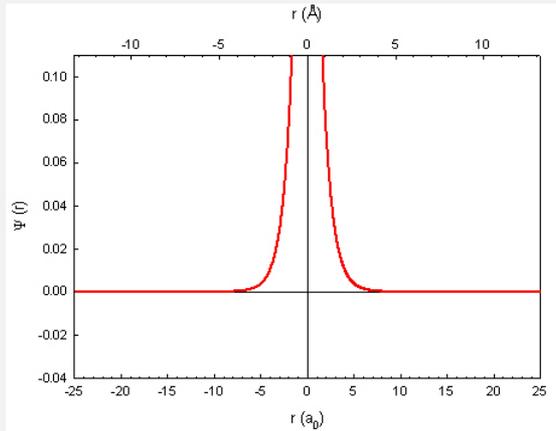
Formalismo: Mecânica Quântica

Orbital 1s

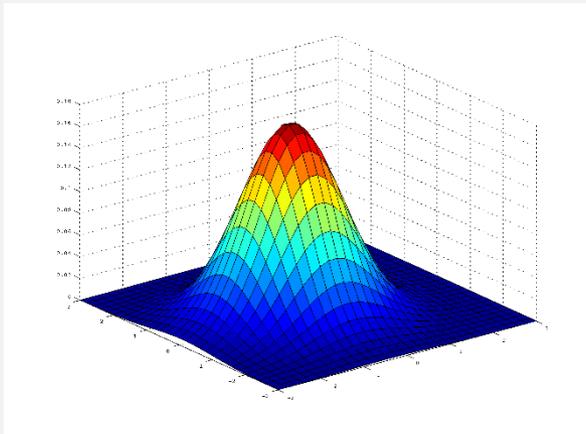
Forma dos Orbitais

Interpretação de
Copenhague:
 $\Psi^2 =$ Densidade
de Probabilidade

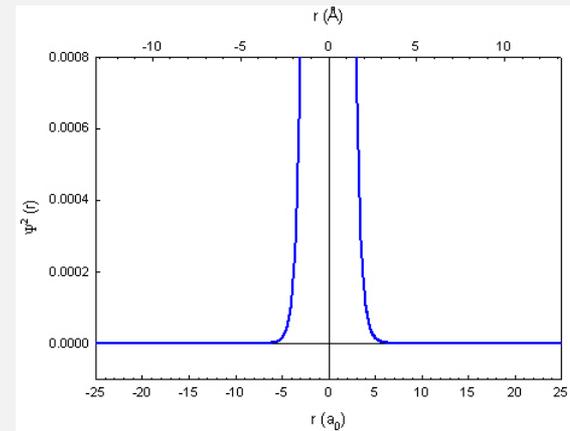
Ψ 1D



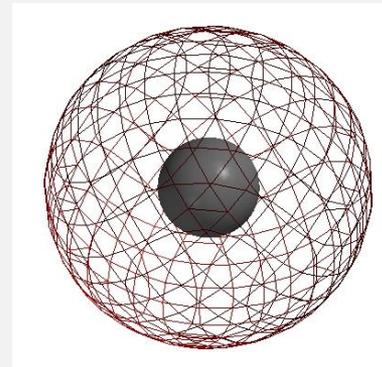
Ψ^2 2D



Ψ^2 1D



Ψ^2 3D



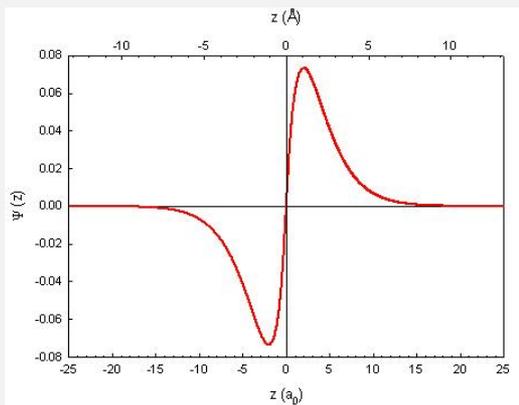
Formalismo: Mecânica Quântica

Orbital 2p

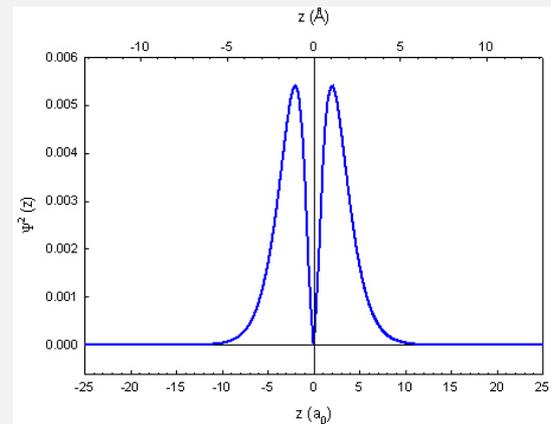
Forma dos Orbitais

Disposição
Espacial
dos Orbitais

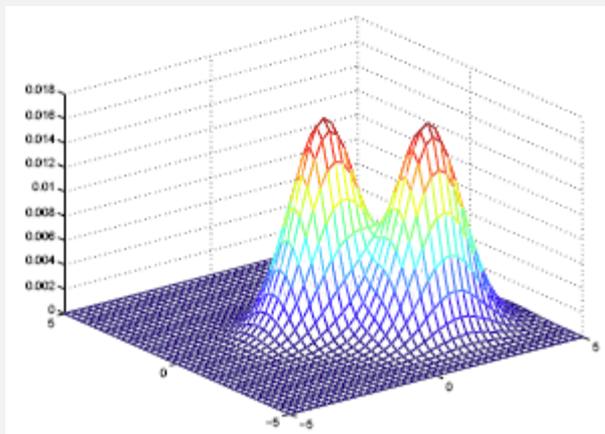
Ψ 1D



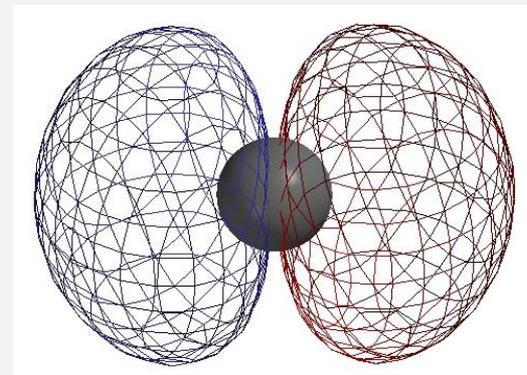
Ψ^2 1D



Ψ^2 2D



Ψ^2 3D



Formalismo: Mecânica Quântica

Sobreposição de orbitais

A sobreposição dos orbitais depende de como as funções de onda se sobrepõem.

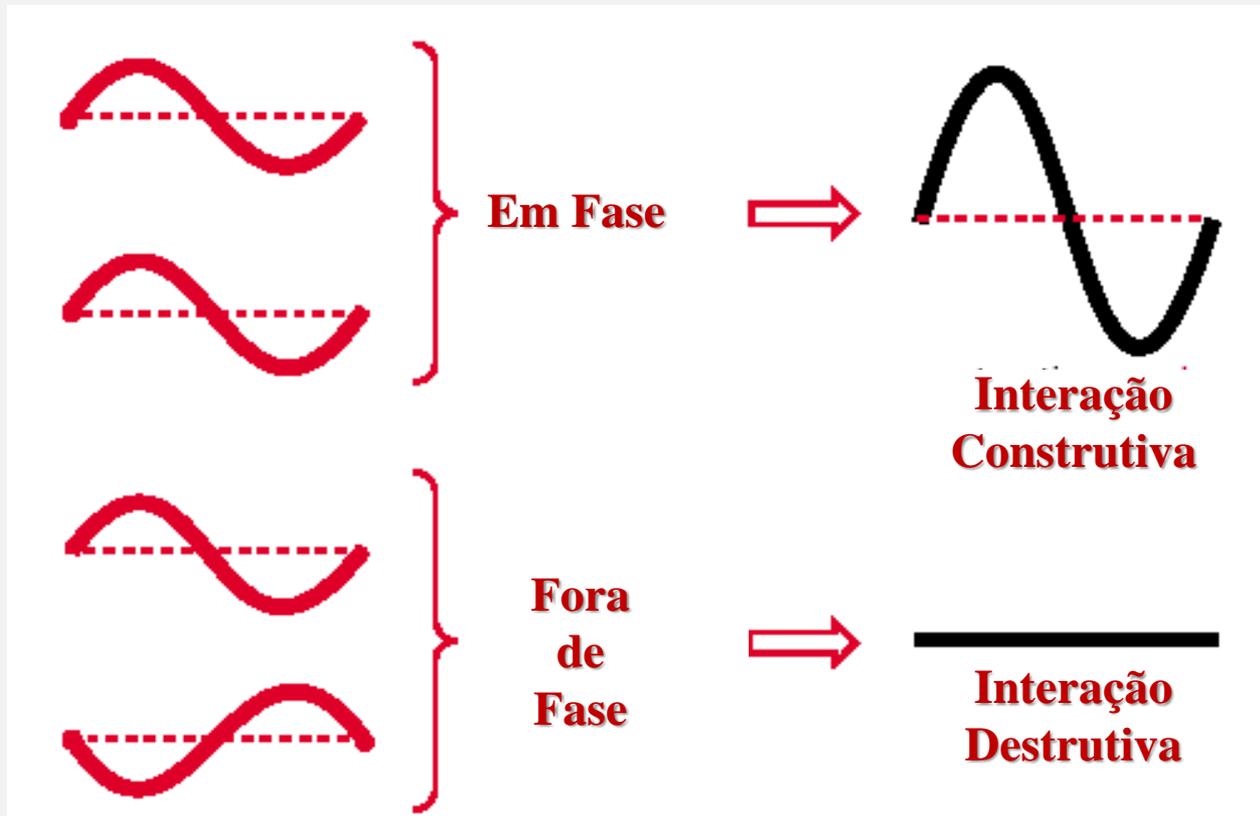
Isto depende das fases funções de onda, Ψ .

Formalismo: Mecânica Quântica

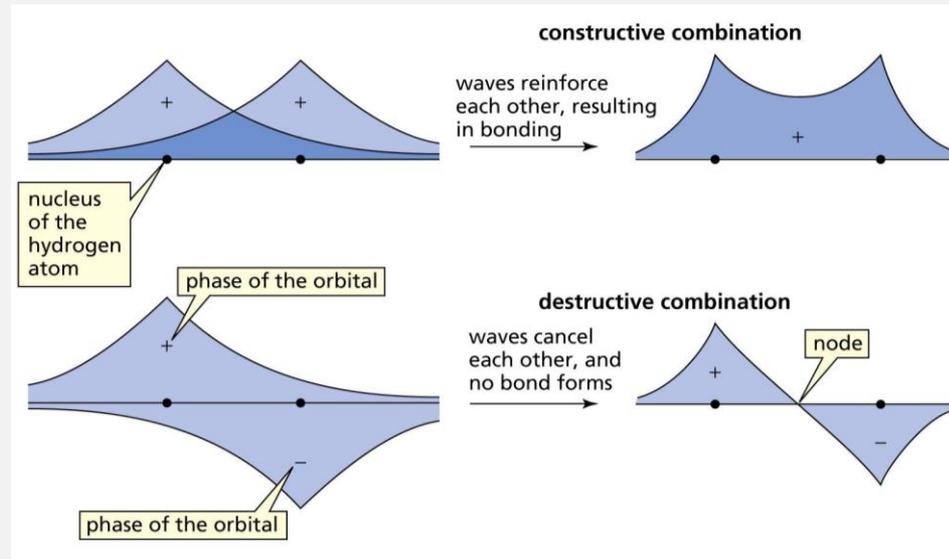
Sobreposição de orbitais

A sobreposição dos orbitais depende de como as funções de onda se sobrepõem.

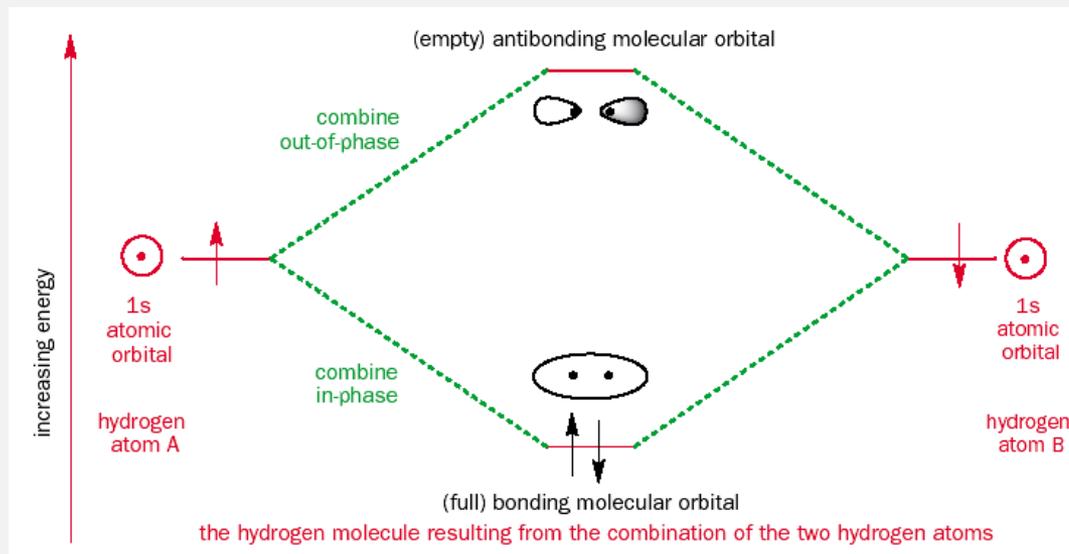
Isto depende das fases funções de onda, Ψ .



Teoria do Orbital Molecular

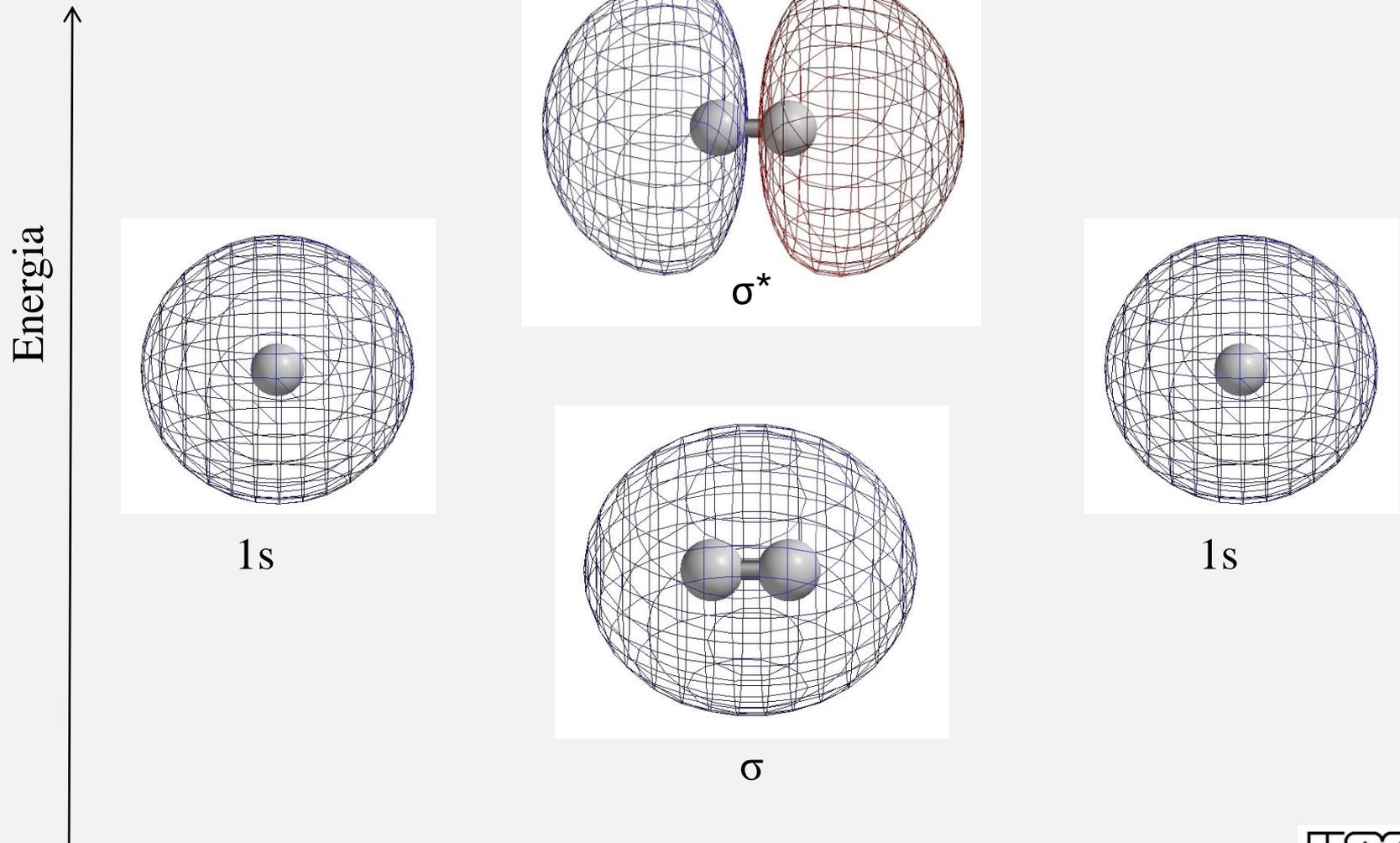


Combinação Linear de Orbitais Atômicos

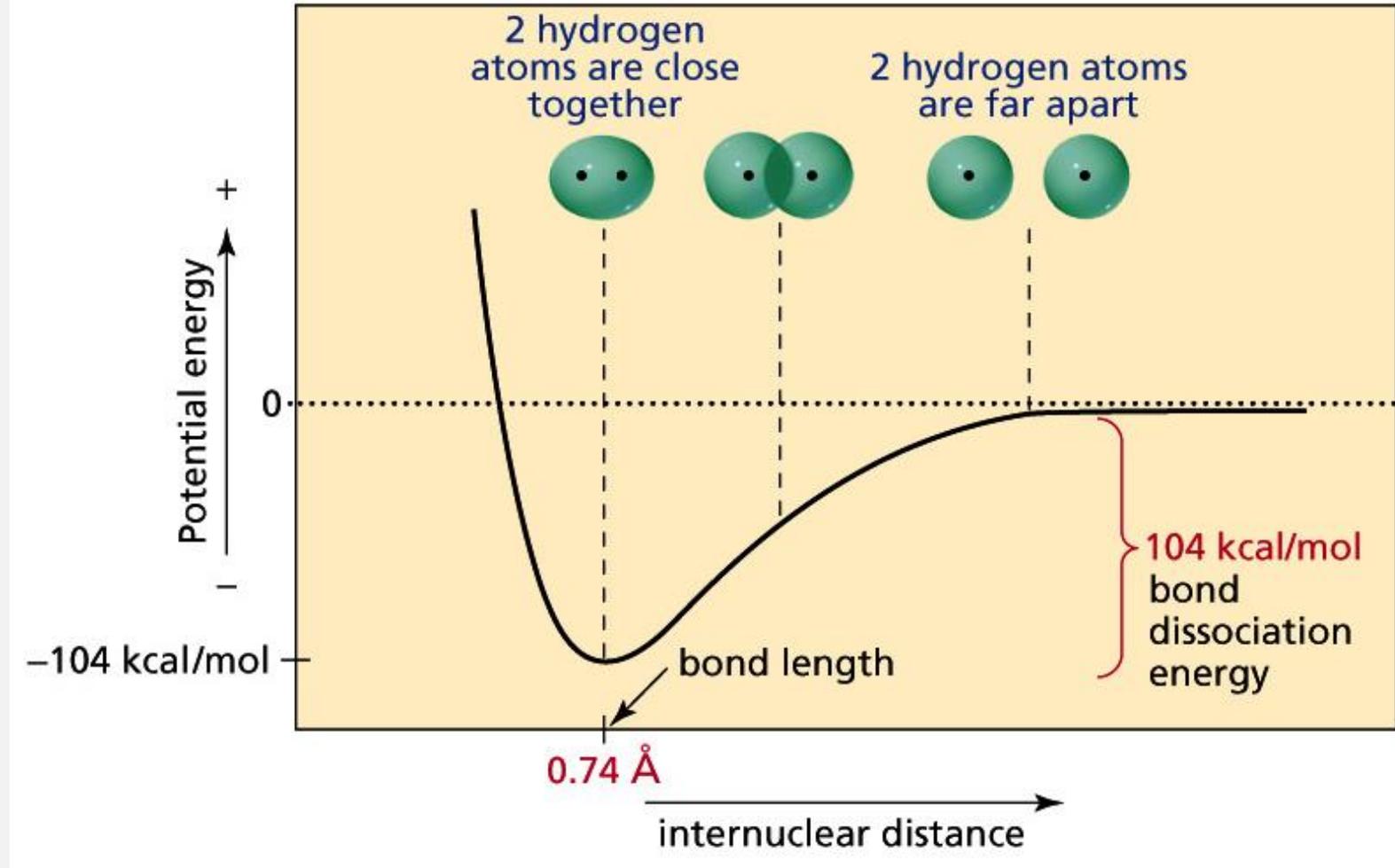


Molécula de Hidrogênio

Combinação Linear de Orbitais Atômicos

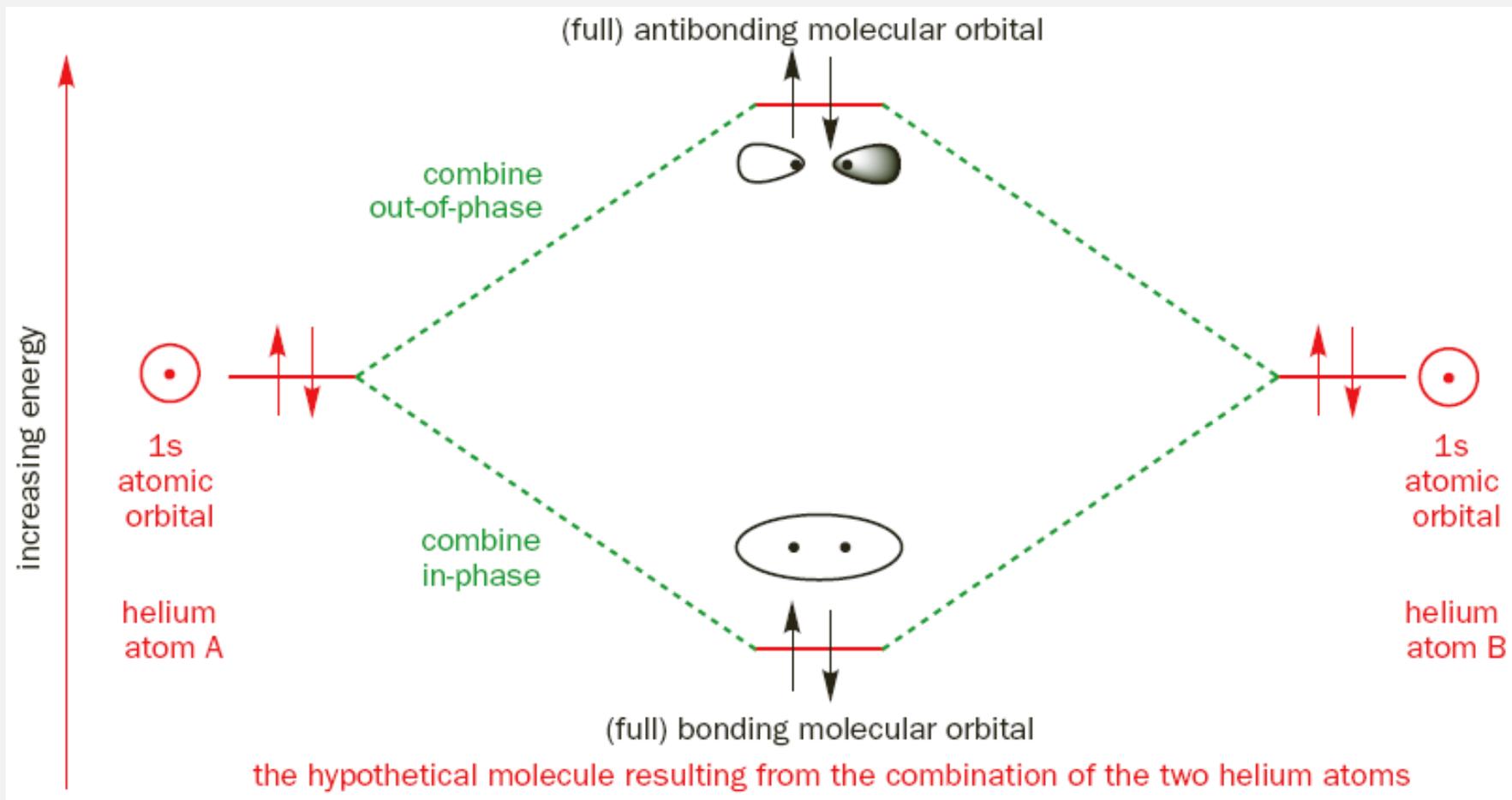


Molécula de Hidrogênio



Exercício

Faça a distribuição eletrônica da molécula de He_2 . Ela é estável?



Formalismo: Ordem de Ligação

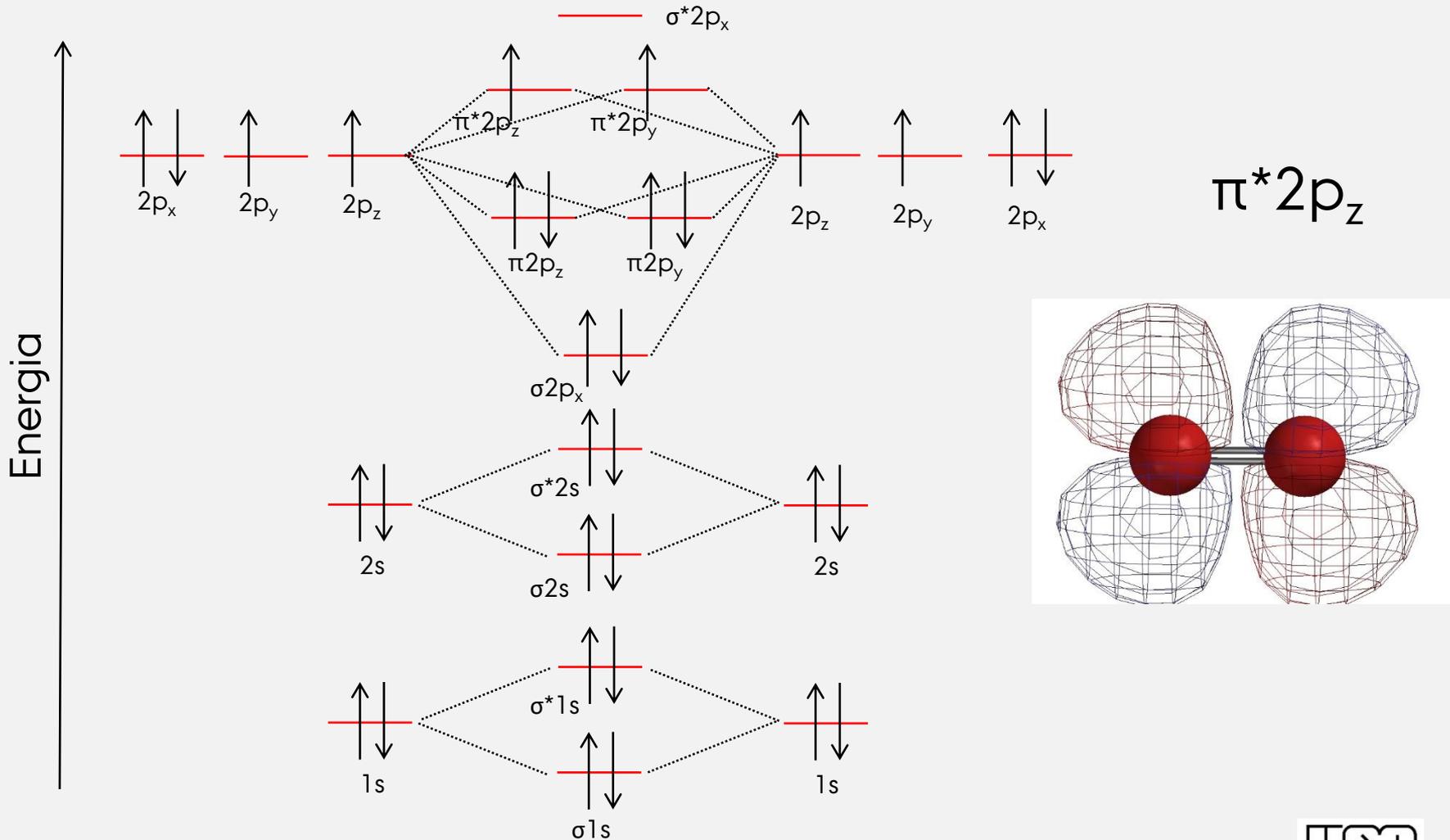
A ordem de ligação obtida através da distribuição eletrônica nos orbitais moleculares *normalmente* coincide com o número de ligações da estrutura de Lewis.

Entretanto, podemos obter através de orbitais moleculares estruturas com ordens de ligações fracionadas.

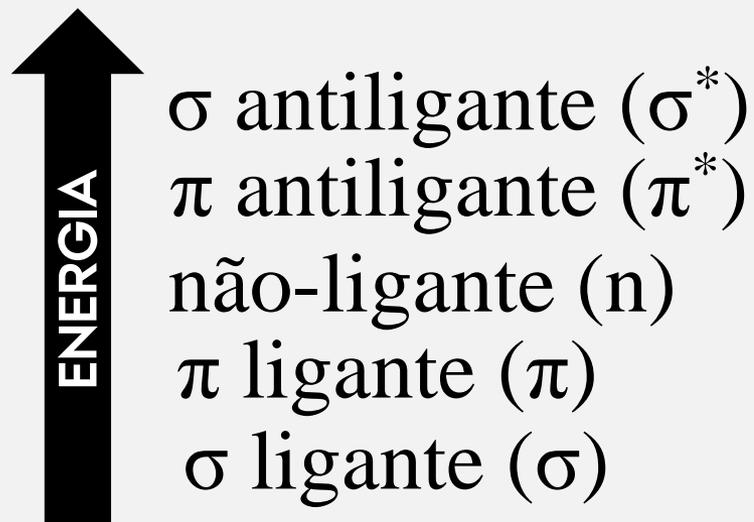
$$\text{H}_2^- = \frac{1}{2} (2-1) = 0,5 \quad \text{He}_2^+ = \frac{1}{2} (2-1) = 0,5$$

$$\text{O.L.} = \frac{\Sigma \text{elétrons ligantes} - \Sigma \text{elétrons antiligantes}}{2}$$

Moléculas com Mais Elétrons: O_2



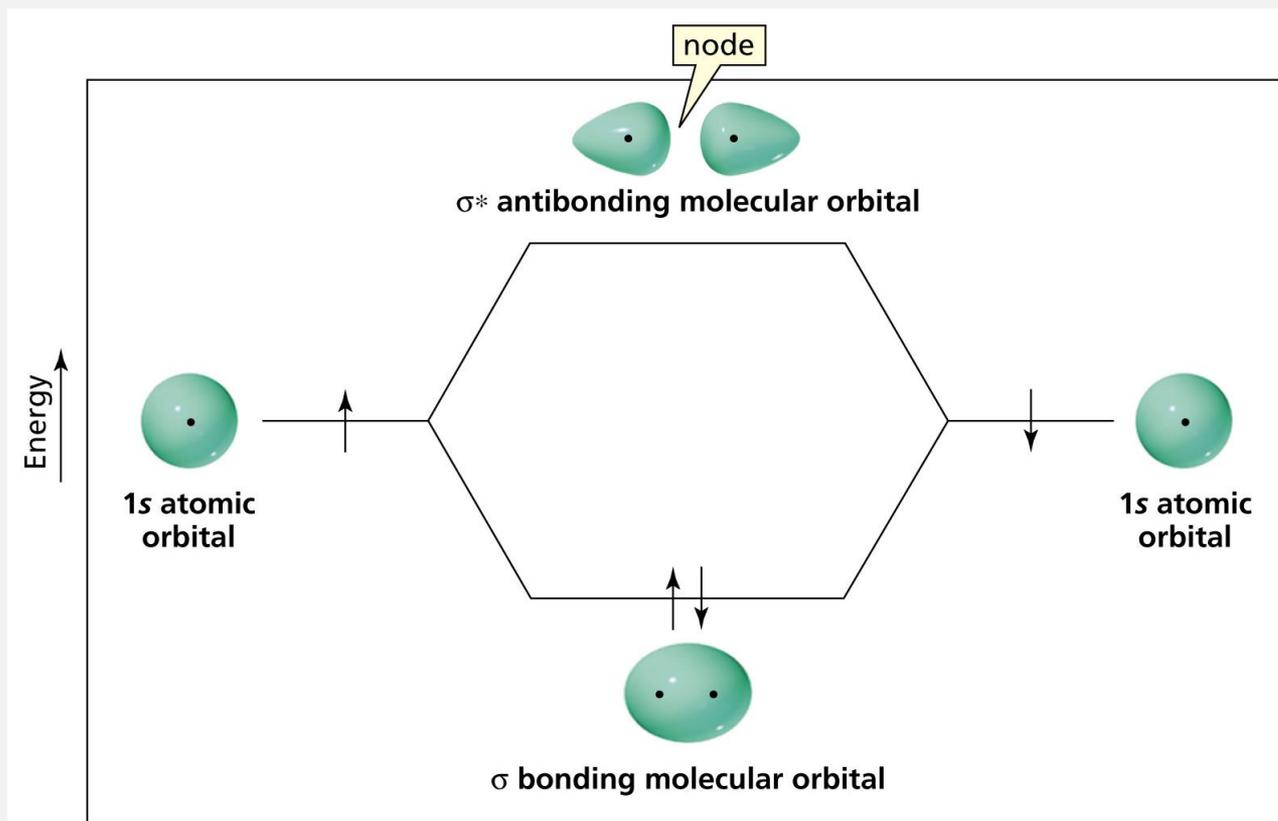
Energia Relativa dos Orbitais Moleculares



Orbitais Moleculares

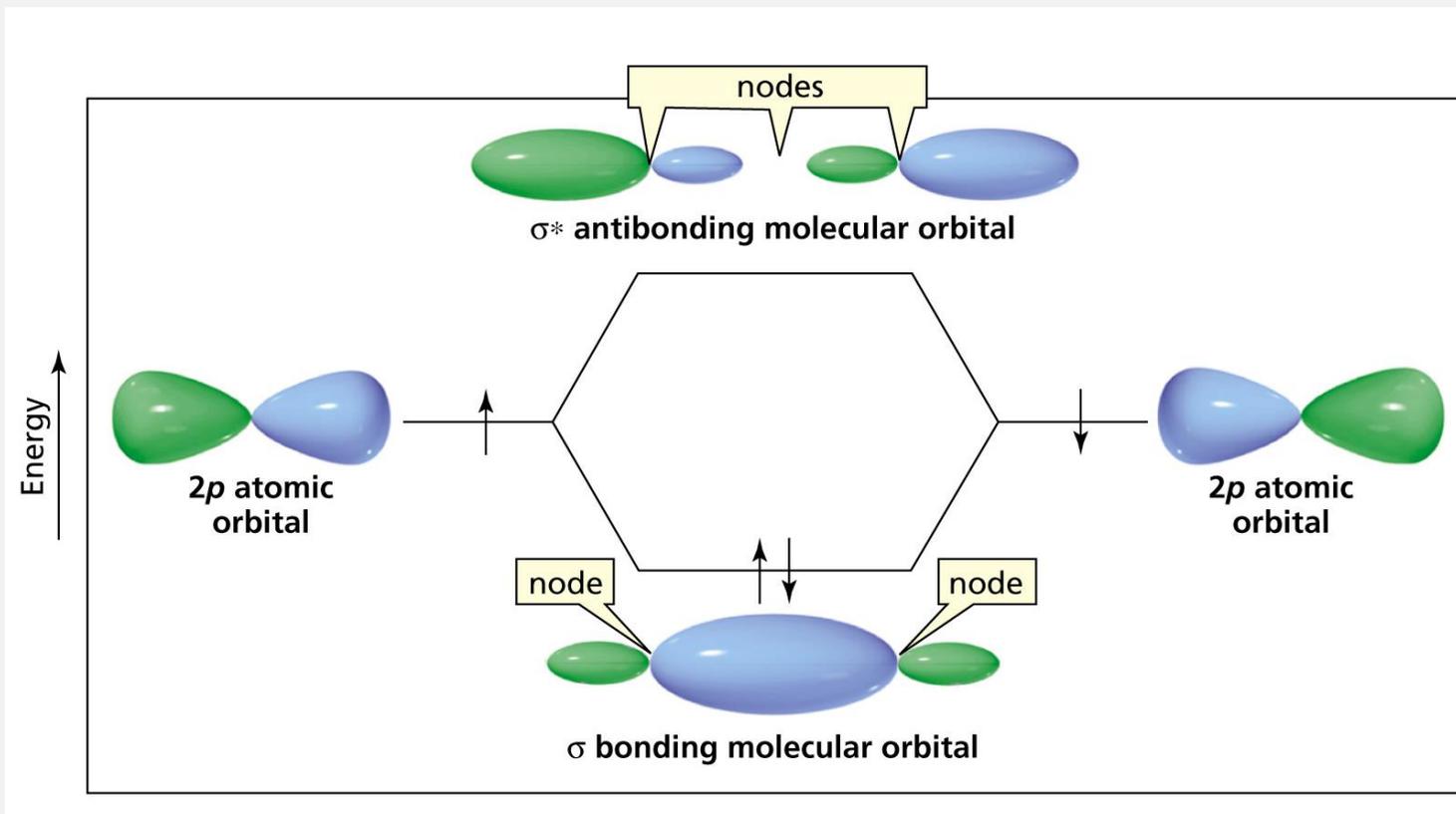
Formas de sobreposição de orbitais

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



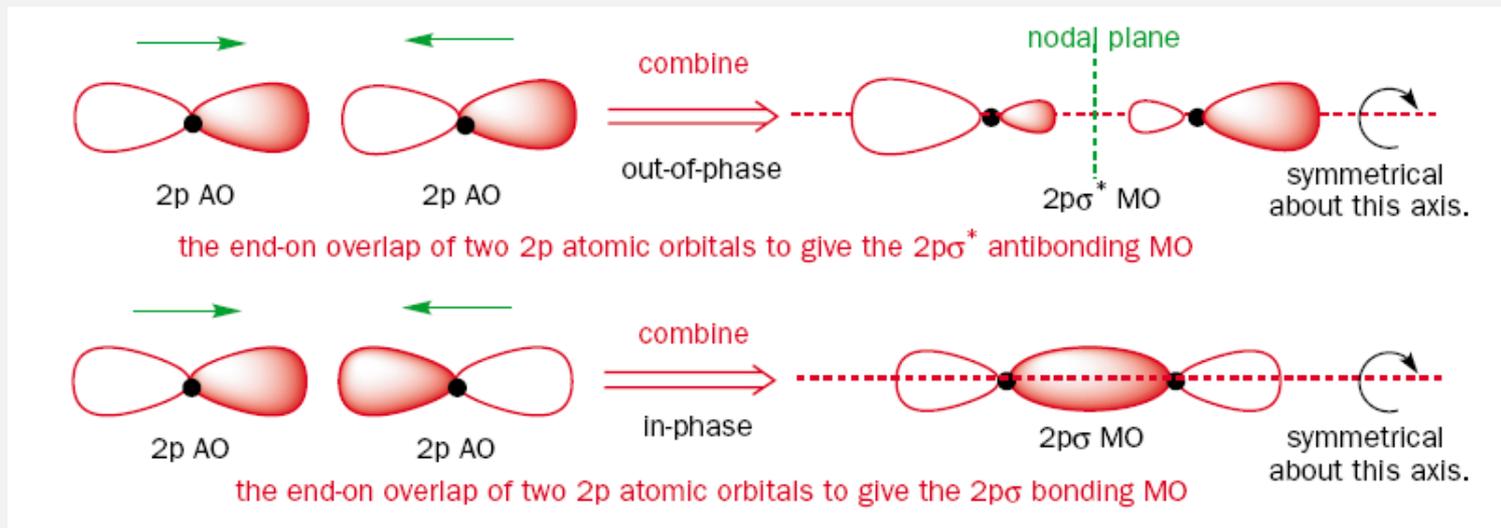
Orbitais Moleculares

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



Orbitais Moleculares

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



Orbitais Moleculares

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



p_z and p_x

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

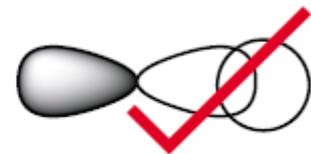


p_z and p_y

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



p and s
(side-on)

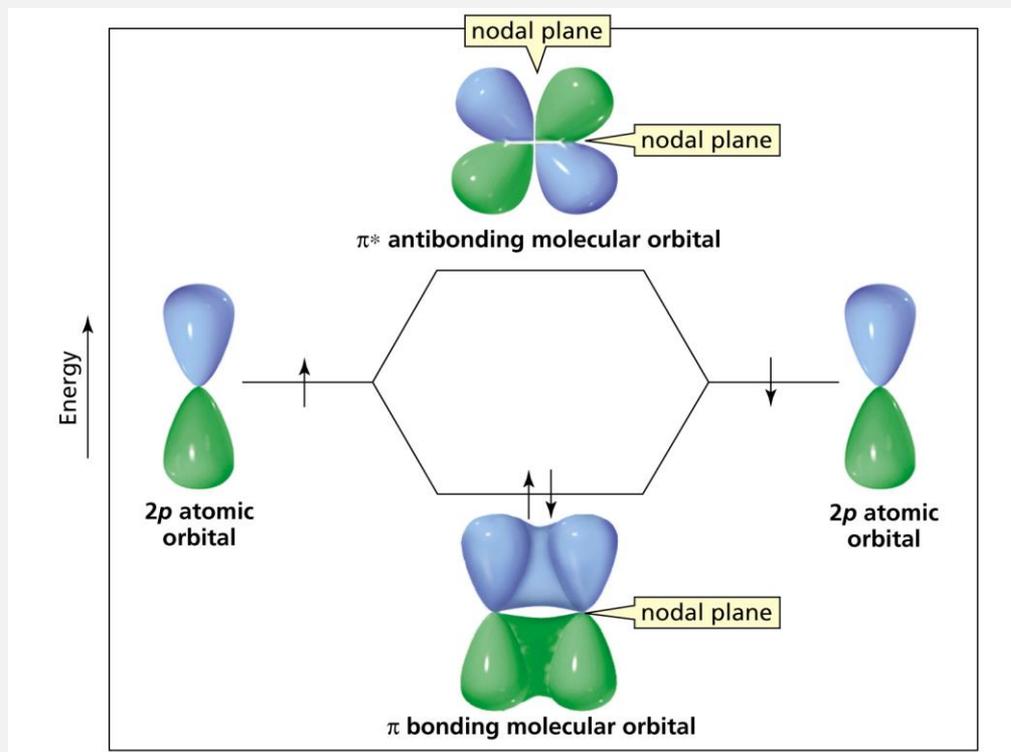


p and s
(end-on)

however, s and p orbitals can overlap end-on

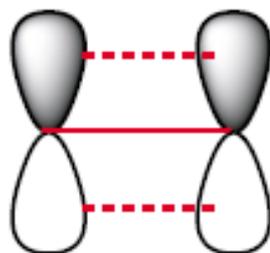
Orbitais Moleculares

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

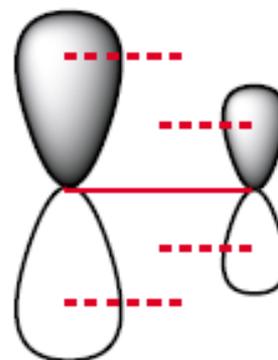


Orbitais Moleculares

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



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

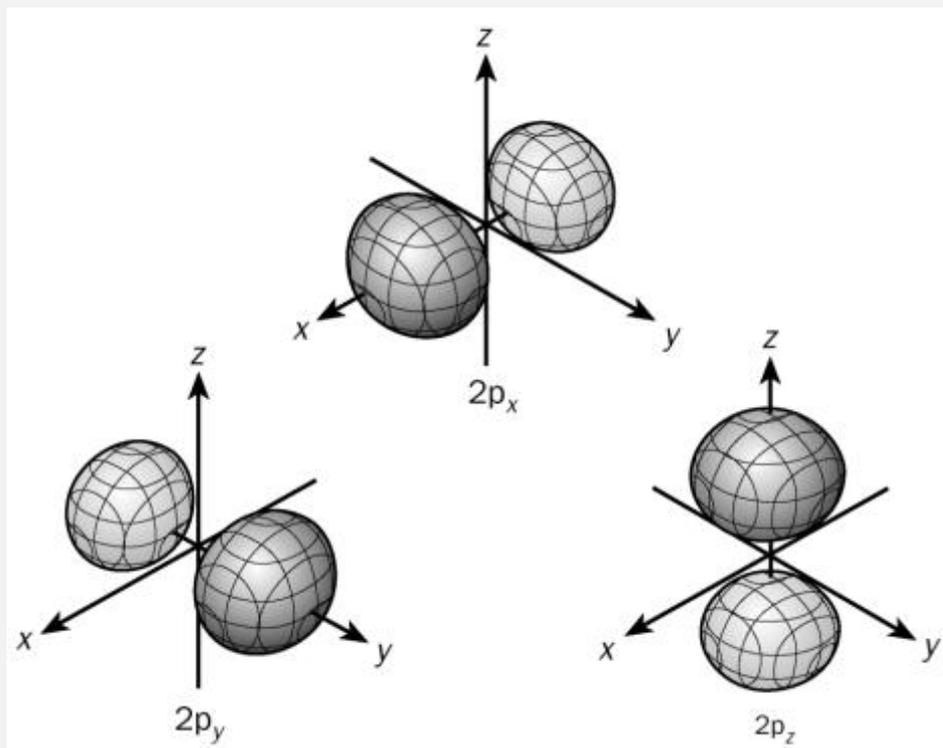


inefficient overlap of p orbitals
of different size (different
principal quantum numbers n)

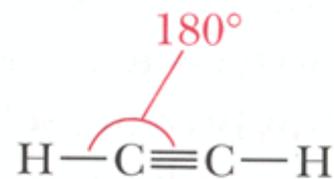
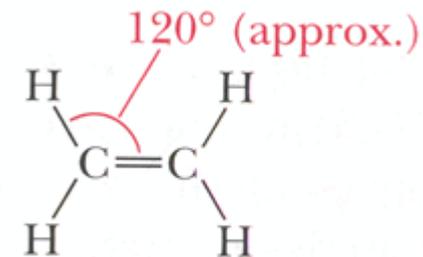
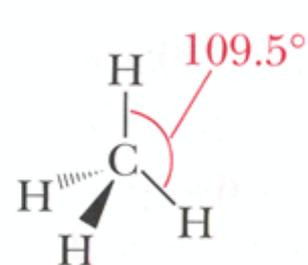
Teoria da Ligação de Valência

Hibridização

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



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



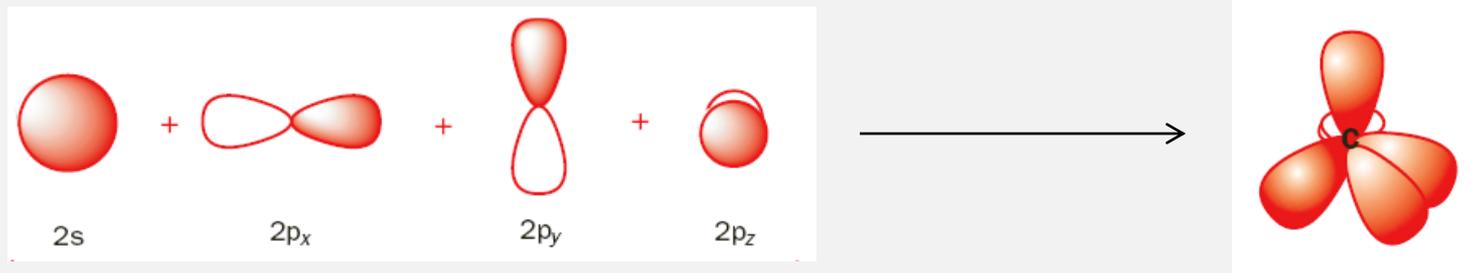
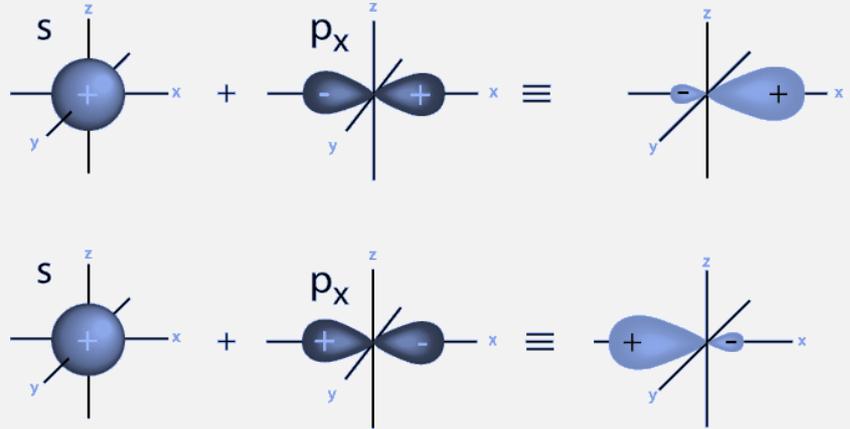
Hibridizacao sp^3

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

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

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

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

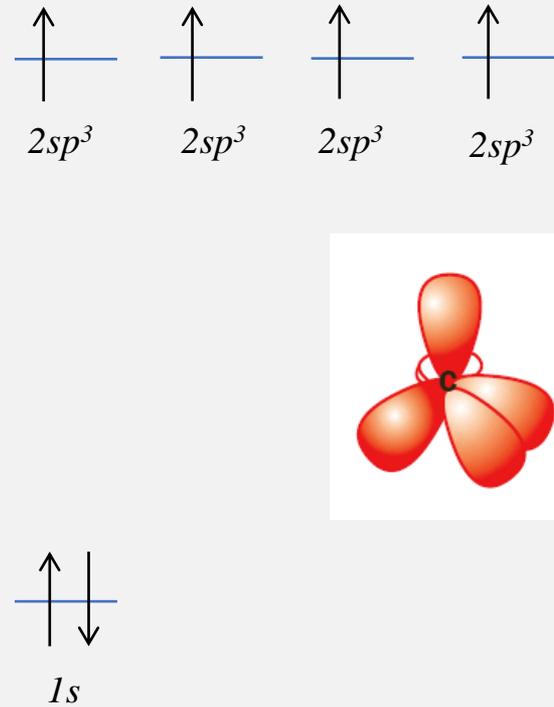
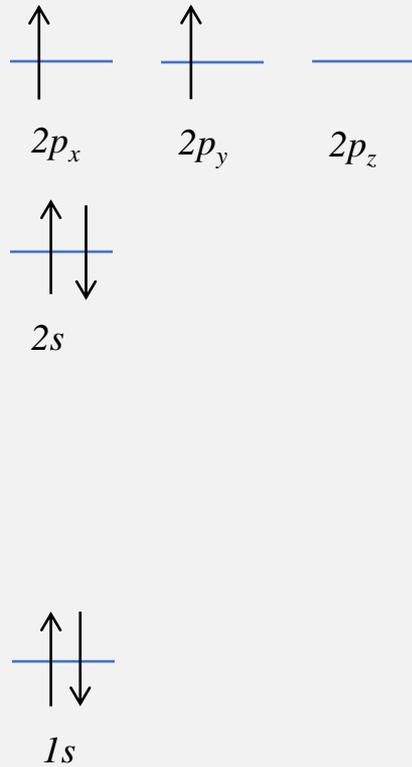


Hibridização sp^3

Carbono no estado fundamental
(não hibridizado)

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

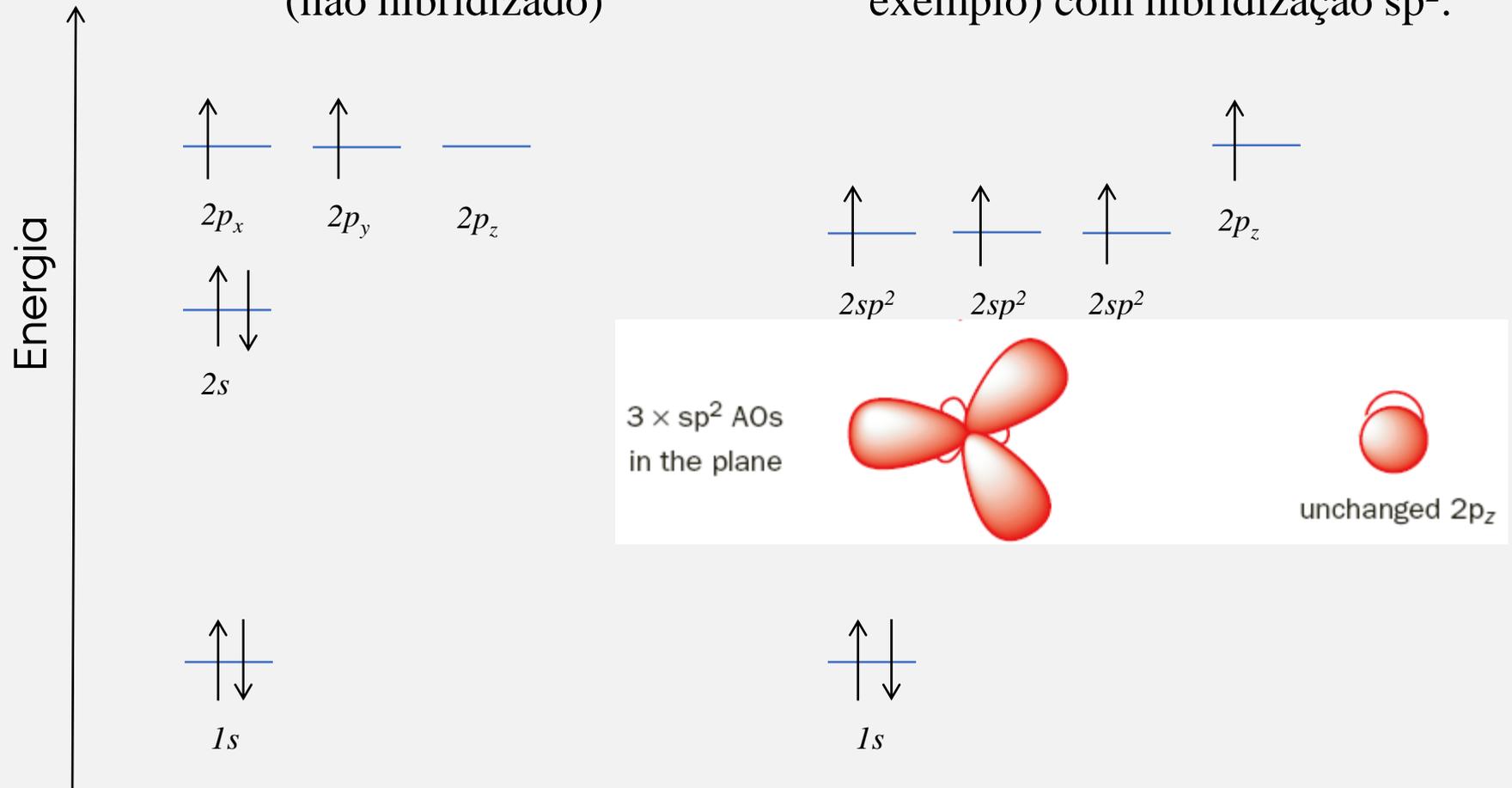
Energia ↑



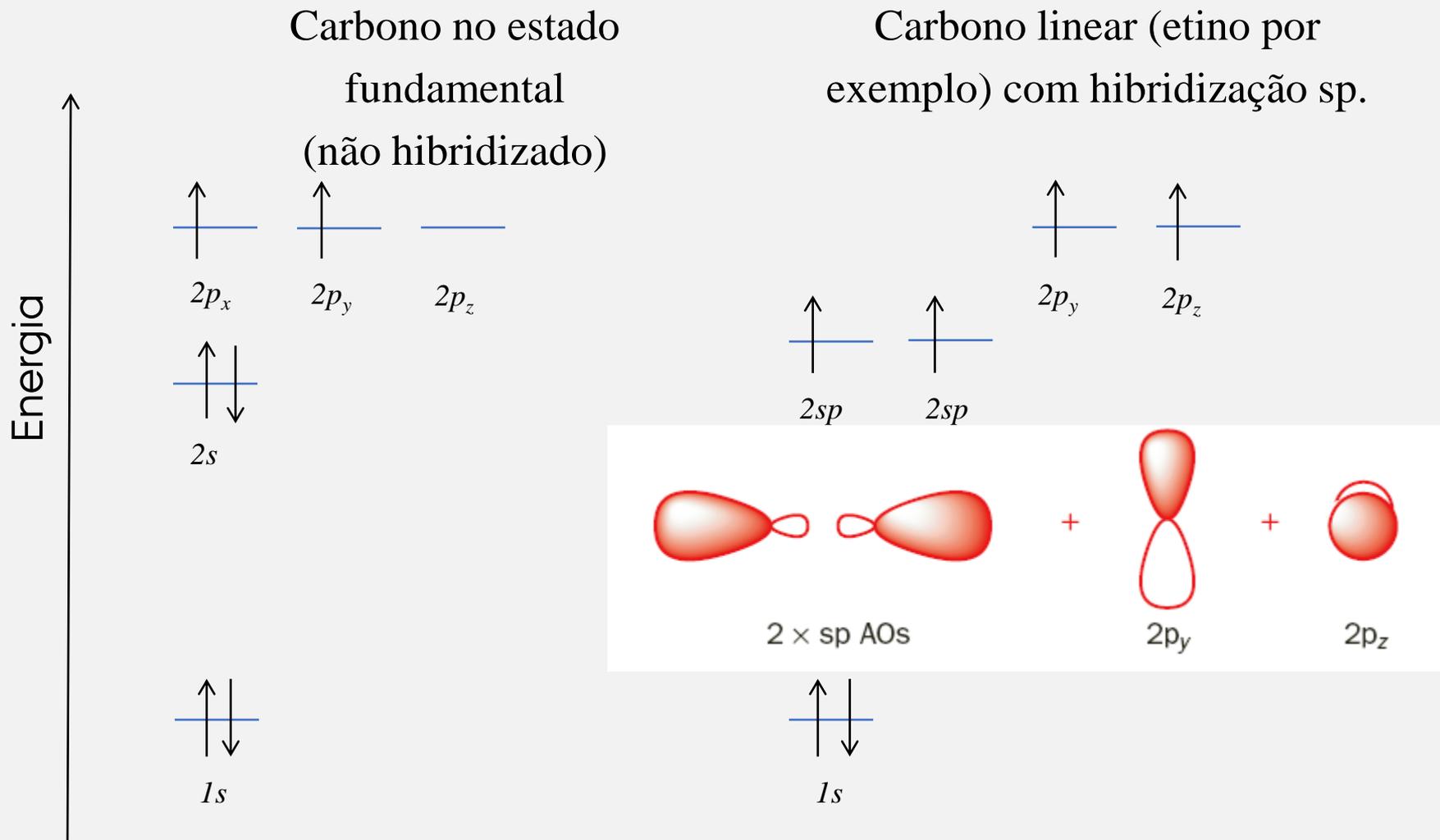
Hibridização sp^2

Carbono no estado fundamental
(não hibridizado)

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



Hibridização sp



Hibridização: Observações

- 4 ligações e não duas podem ser formadas pelo carbono
- Os orbitais altamente direcionais sp^3 permitem uma sobreposição mais efetiva de orbitais, logo, formando ligações mais fortes.
- Para os elementos do 2º período, três tipos de orbitais híbridos são comuns: sp^3 , sp^2 e sp .
- Hibridização é um modo de combinar orbitais atômicos de um átomo quando este interage com um outro átomo.
- Para o carbono: três tipos de orbitais híbridos: sp^3 , sp^2 e sp .

Comparando Teorias

Ligações de Valência e Teoria dos Orbitais Moleculares

Ligações de Valência:

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

Orbitais moleculares:

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

Ambos conceitos possuem limitações tornando-se complementares.

Ordem de Ligação

Ligação	Comprimento (pm)	Ordem da Ligação
C–C	154	1
C=C	134	2
C≡C	120	3
N–N	147	1
N=N	124	2
N≡N	110	3

Ordem de Ligação

Ligação	Comprimento (pm)
H–H	74
H–F	91.7
H–Cl	127
H–Br	141
H–I	161
F–F	143
Cl–Cl	199
Br–Br	228
I–I	266

(kJ/mol) a 273 K

Ordem de Ligação

Ligações Simples										Ligações Múltiplas	
H-H	432	C-C	346	N-N	≈167	O-O	≈142	F-F	155	C=C	602
H-C	411	C-Si	318	N-O	201	O-F	190	F-Cl	249	C≡C	835
H-Si	318	C-N	305	N-F	283	O-Cl	218	F-Br	249	C=N	615
H-N	386	C-O	358	N-Cl	313	O-Br	201	F-I	278	C≡N	887
H-P	≈322	C-S	272	N-Br	243	O-I	201	Cl-Cl	240	C=O	749
H-O	459	C-F	485	P-P	201	S-S	226	Cl-Br	216	C≡O	1072
H-S	363	C-Cl	327	—	—	S-F	284	Cl-I	208	N=N	418
H-F	565	C-Br	285	—	—	S-Cl	255	Br-Br	190	N≡N	942
H-Cl	428	C-I	213	—	—	S-Br	218	Br-I	175	N=O	607
H-Br	362	Si-Si	222	—	—	—	—	I-I	149	O=O	494
H-I	295	Si-O	452	<i>J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter, Inorganic Chemistry, 4th ed. (1993)</i>						S=O	532

Exercício

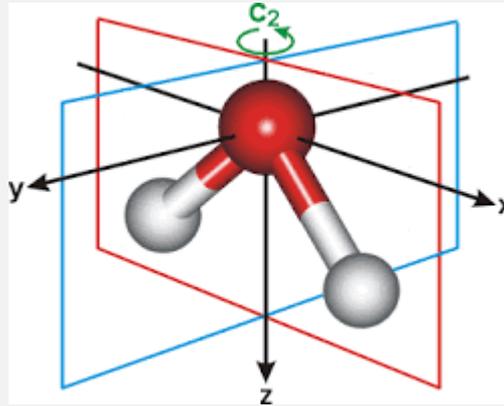
Coloque ordem crescente os comprimentos e as energia de ligação das espécies:



Estas espécies são paramagnéticas ou diamagnéticas?

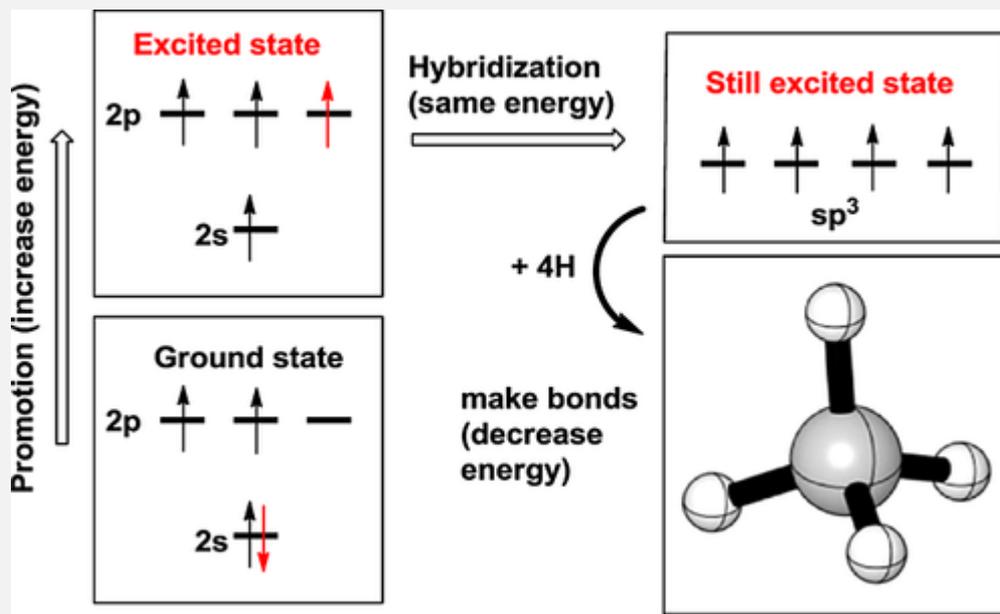
Moléculas Poliatômicas

Simetria Molecular



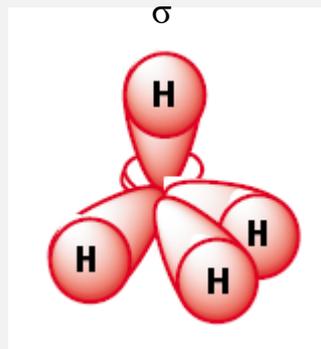
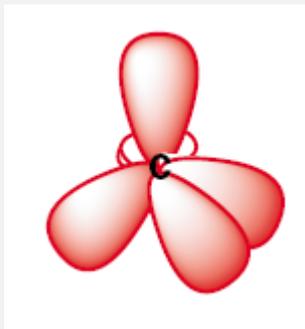
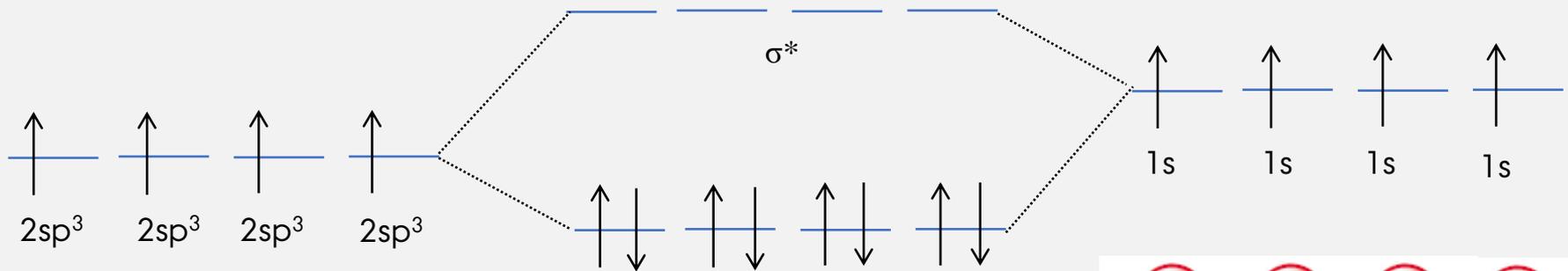
Identificação dos Grupos Pontuais

Teoria da Ligação de Valência versus Teoria do Orbital Molecular: Metano

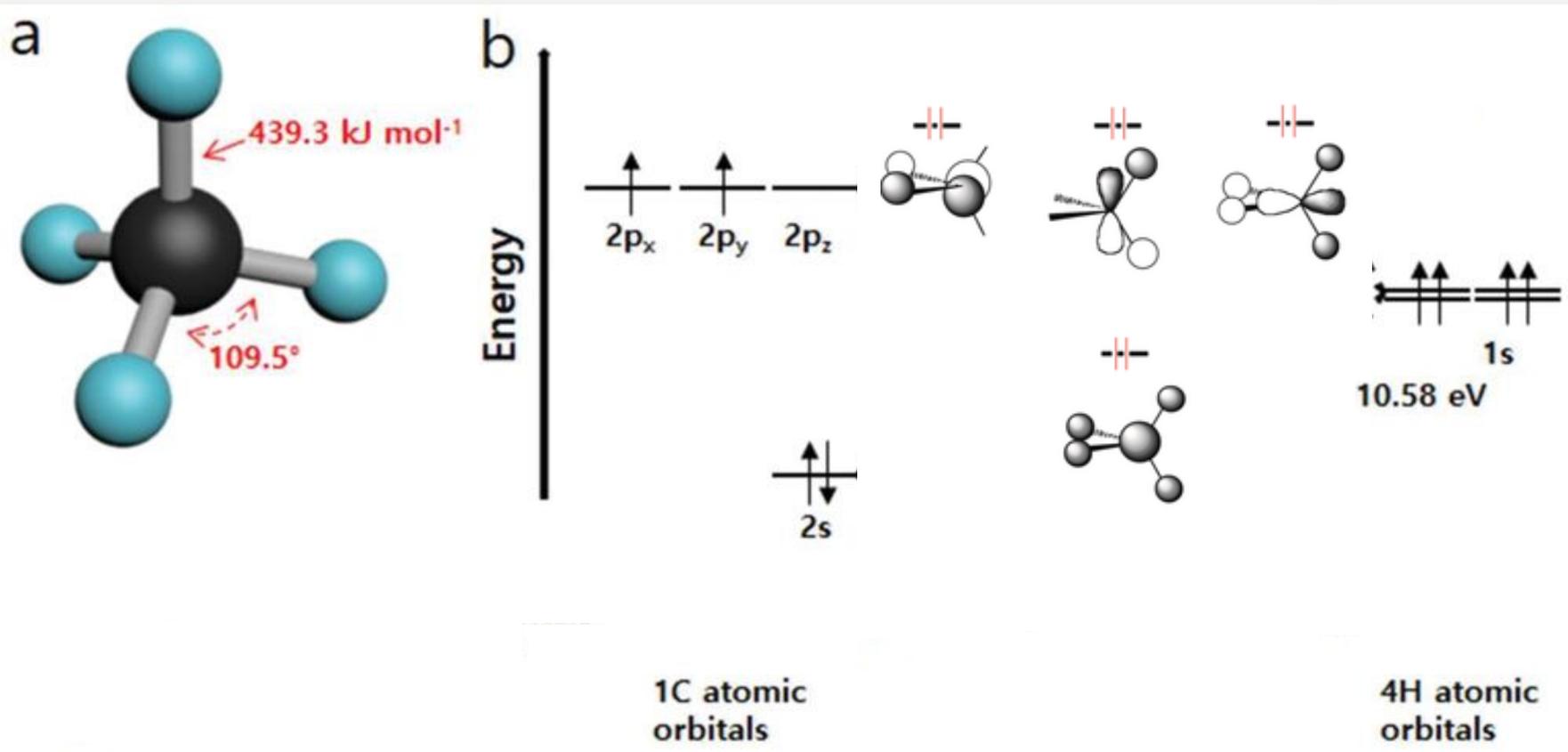


J. Phys. Org. Chem. **2015**, 28, 147.

Teoria da Ligação de Valência versus Teoria do Orbital Molecular: Metano

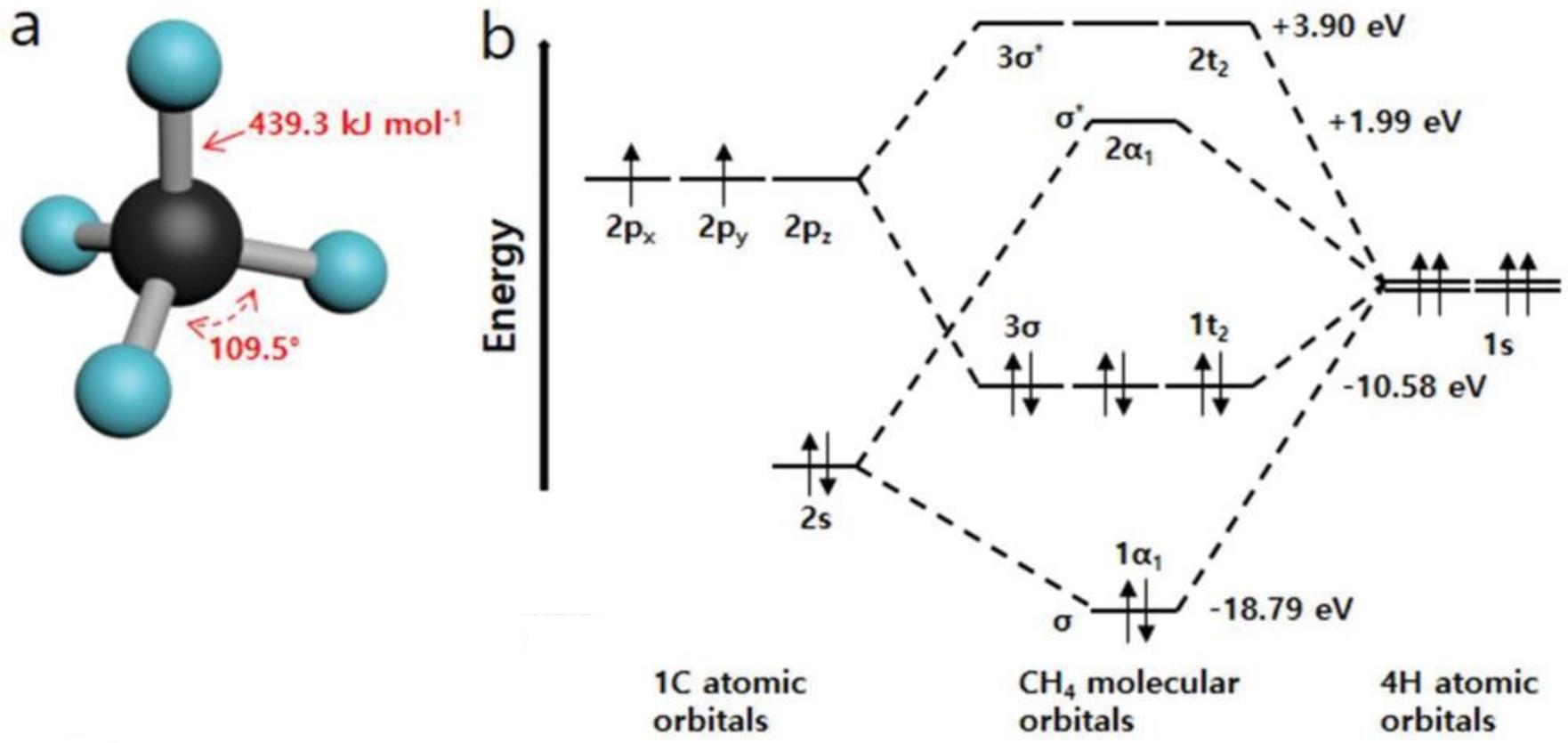


Teoria da Ligação de Valência versus Teoria do Orbital Molecular: Metano



Adv. Sci. **2020**, 7, 2001946.

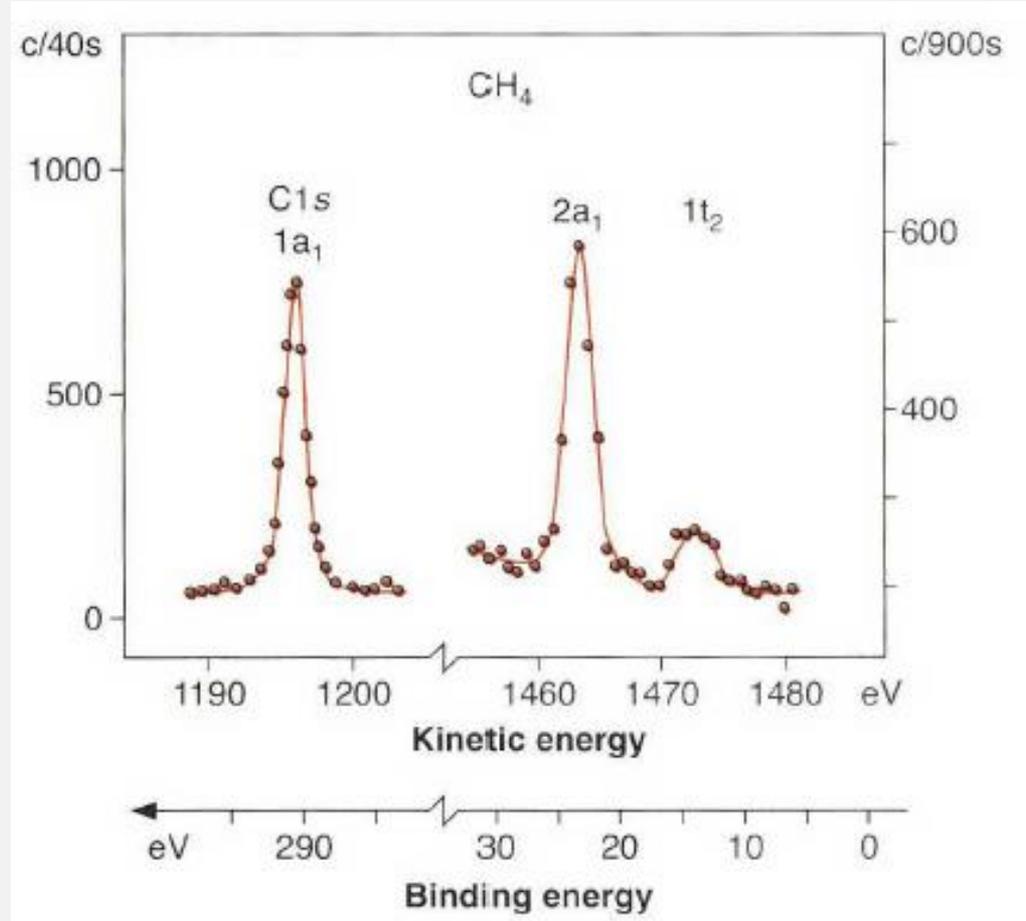
Teoria da Ligação de Valência versus Teoria do Orbital Molecular: Metano



Adv. Sci. **2020**, 7, 2001946.

Teoria da Ligação de Valência versus Teoria do Orbital Molecular: Metano

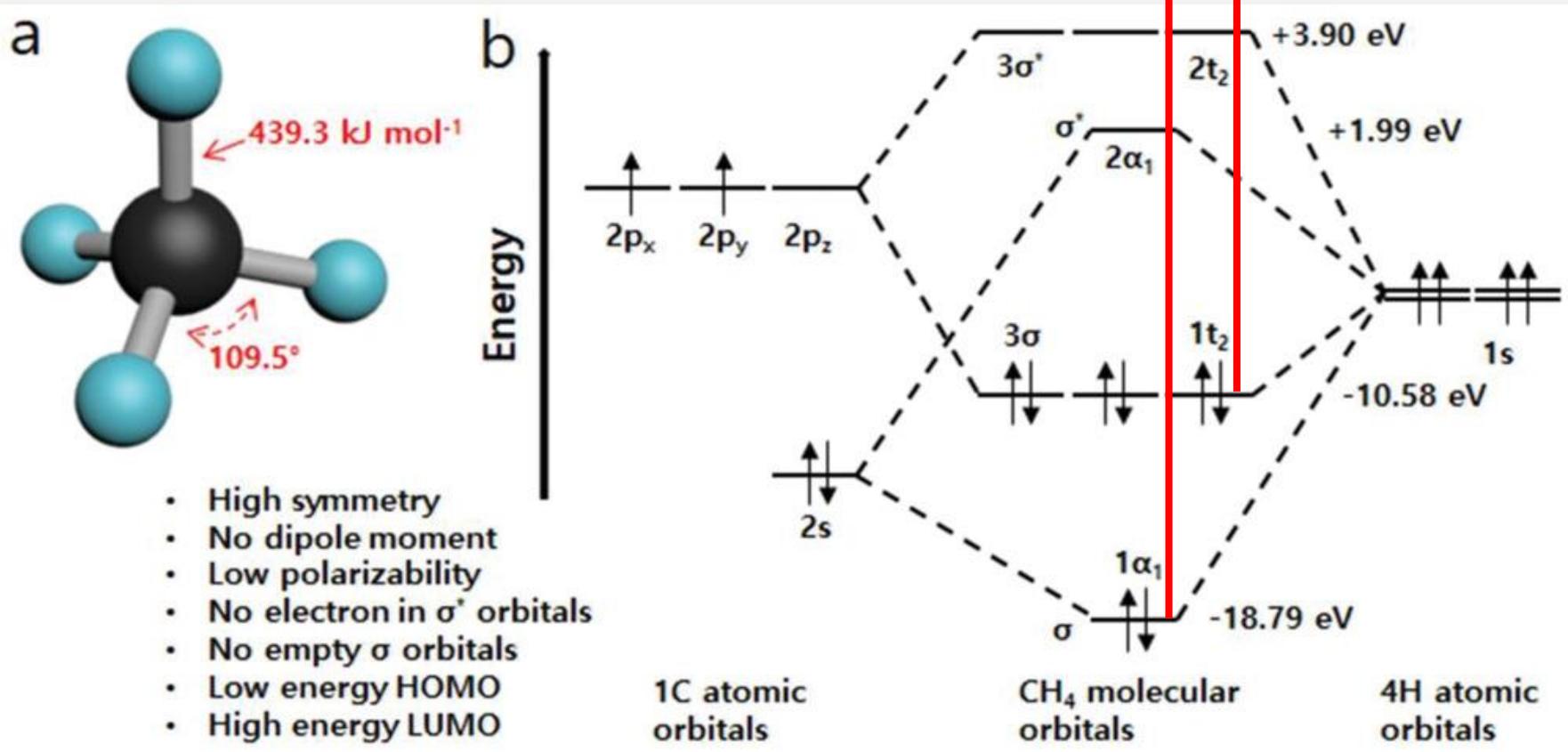
Espectroscopia Fotoeletrônica



Chem. Phys. Lett. **1968**, *1*, 613.

Teoria da Ligação de Valência versus Teoria do Orbital Molecular: Metano

Adv. Sci. 2020, 7, 2001946.



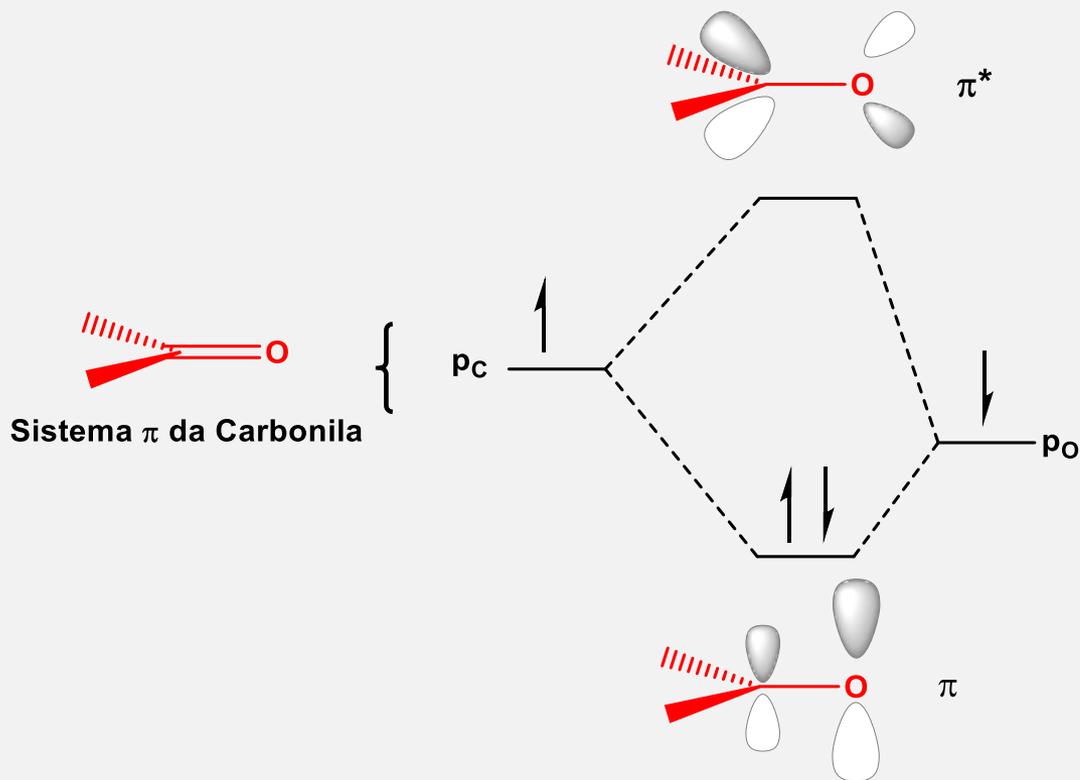
Pleading for a Dual Molecular-Orbital/Valence-Bond Culture *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 5994.

Comments on "Is It Time To Retire the Hybrid Atomic Orbital?" *J. Chem. Ed.* 2012, 89, 570.

Orbitais de Fronteira

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital



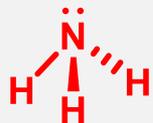
Próximo do ângulo do Tetraedro!

α = ângulo de Bürgi Dunitz: 105-107 °C

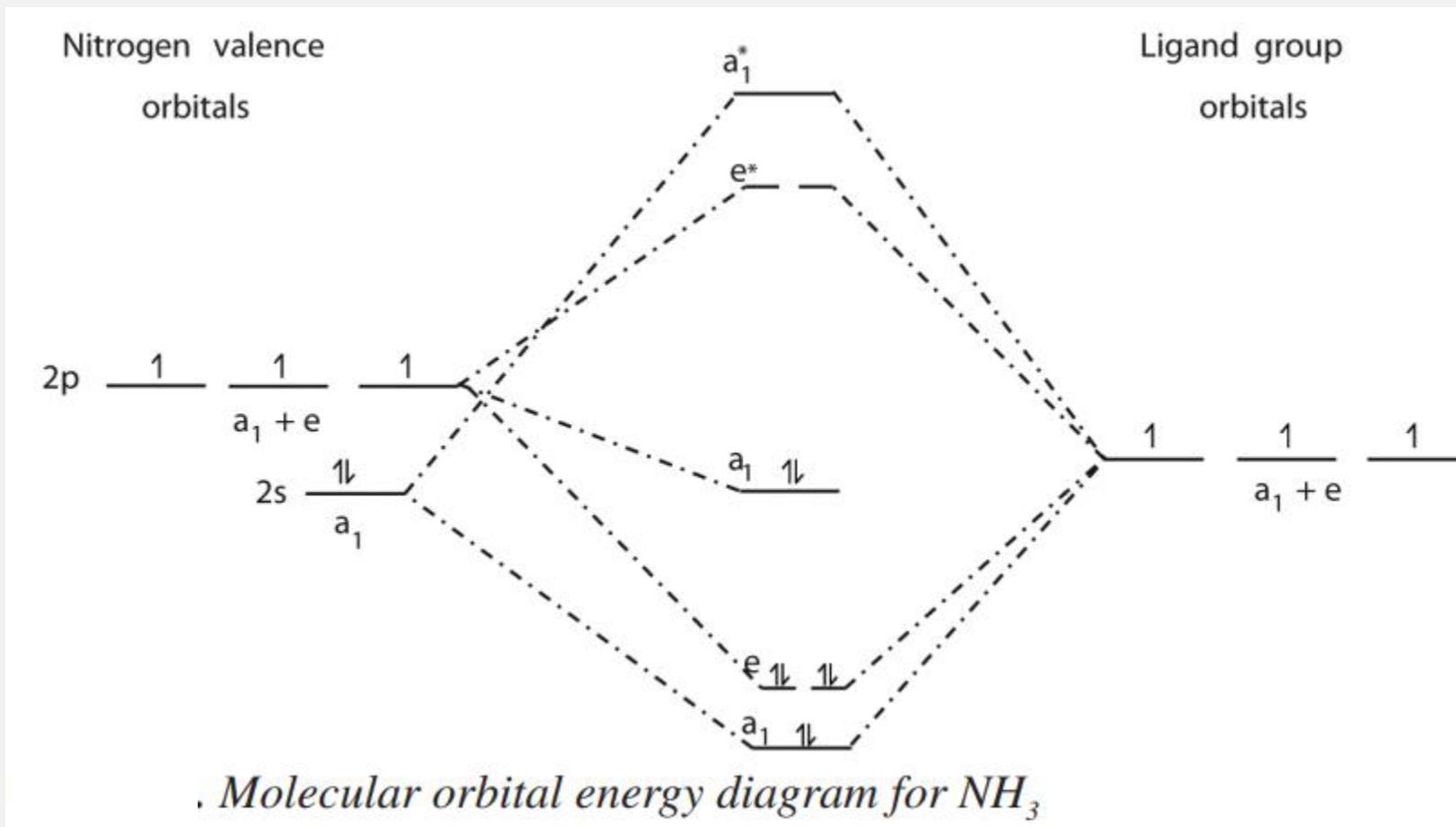


Orbitais de Fronteira: Amônia

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital



LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

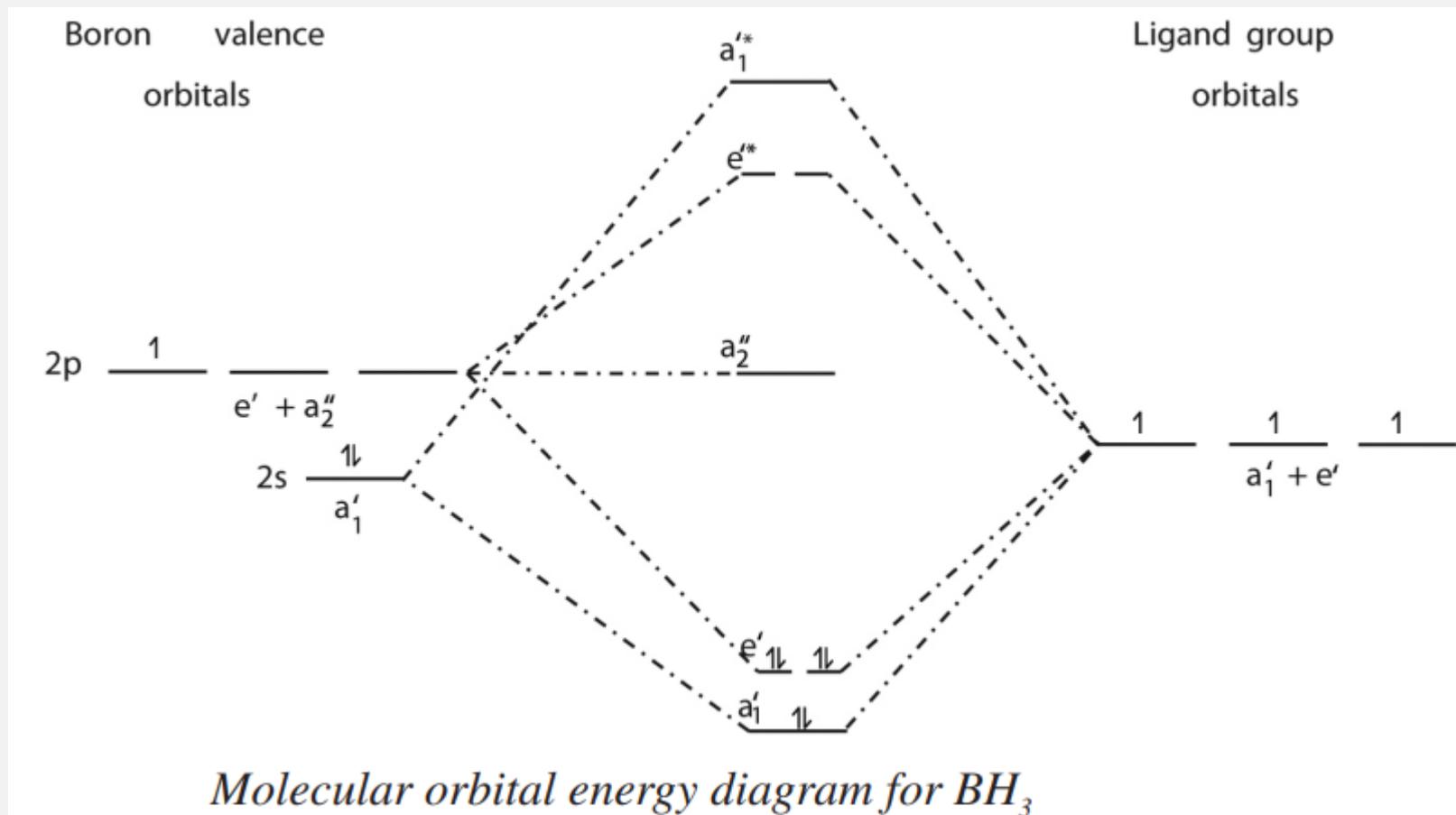
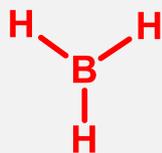


A Brief Introduction to Molecular Orbital Theory of Simple Polyatomic Molecules for Undergraduate Chemistry Students Quim. Nova **2012**, 35, 1474.

Orbitais de Fronteira: Borana

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

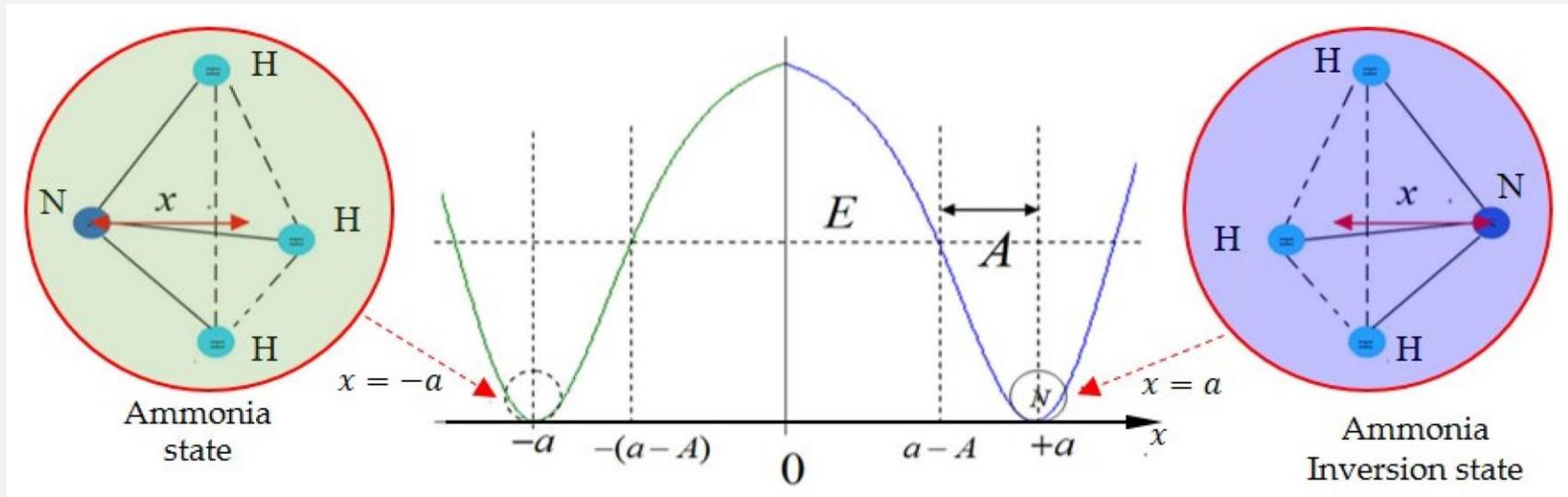
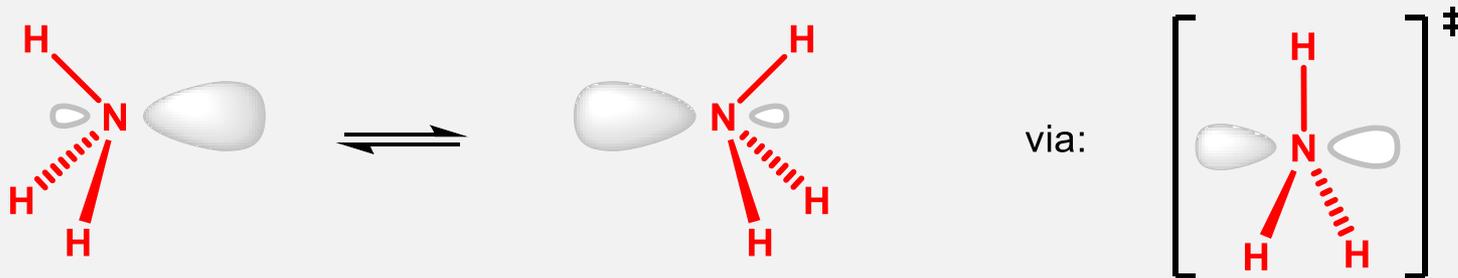


A Brief Introduction to Molecular Orbital Theory of Simple Polyatomic Molecules for Undergraduate Chemistry Students Quim. Nova **2012**, 35, 1474.

Orbitais de Fronteira: Inversão da Amônia

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

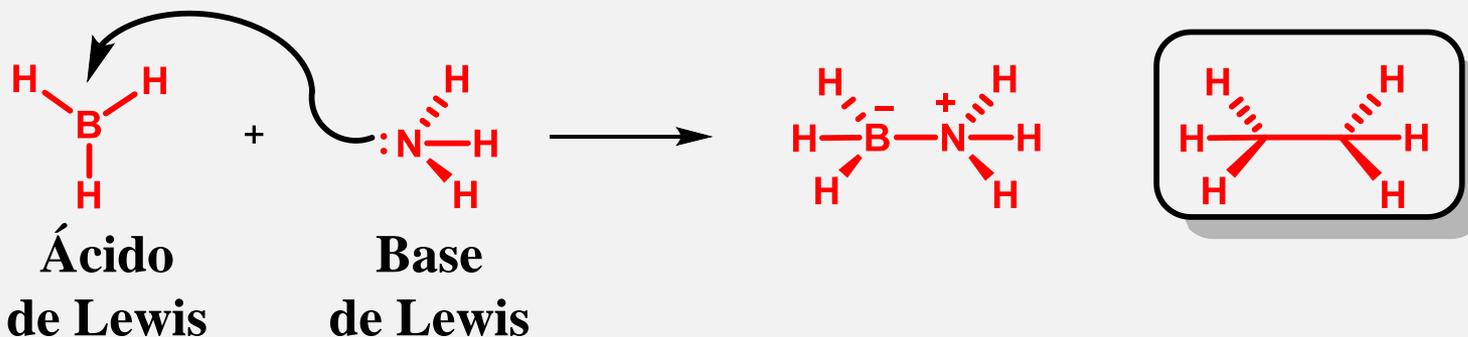


Orbitais de Fronteira: Reações

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

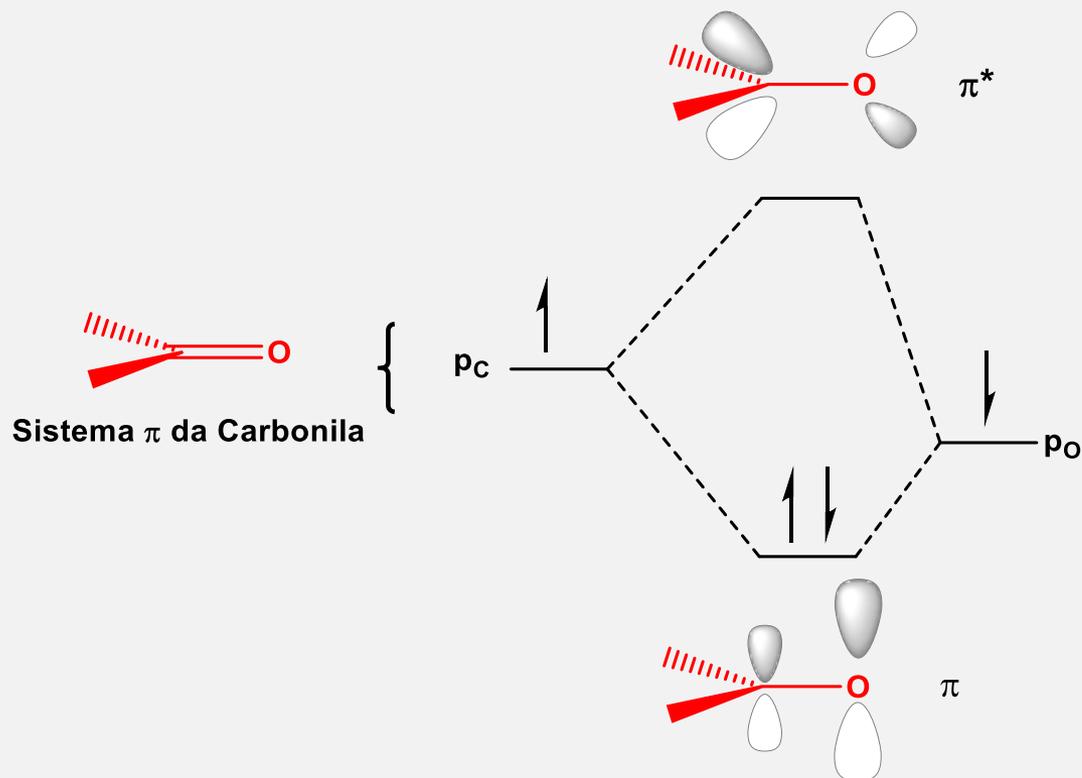
Eletrófilo **Nucleófilo** Isoeletrônico do Etano



Orbitais de Fronteira

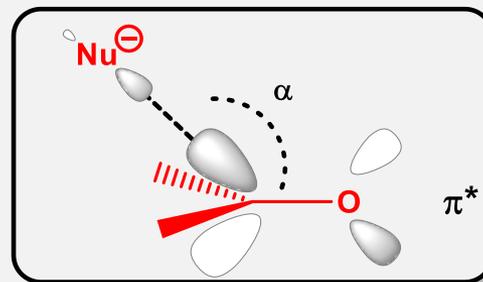
HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital



Próximo do ângulo do Tetraedro!

$\alpha = \text{ângulo de Bürgi Dunitz: } 105\text{-}107^\circ\text{C}$

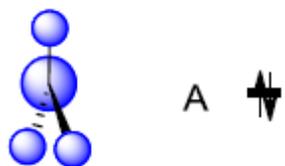
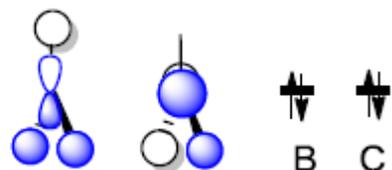
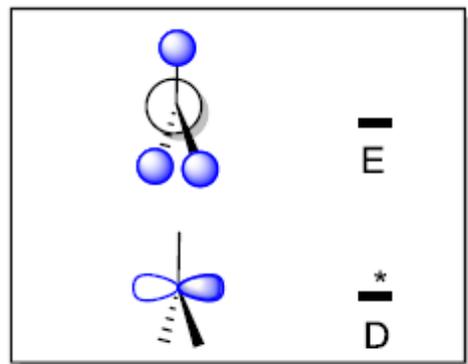


Pares de Elétrons e Geometria Molecular

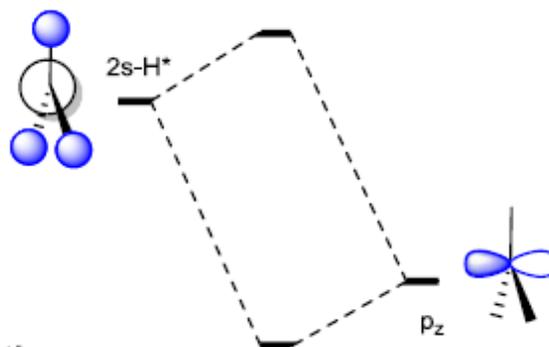
Teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência



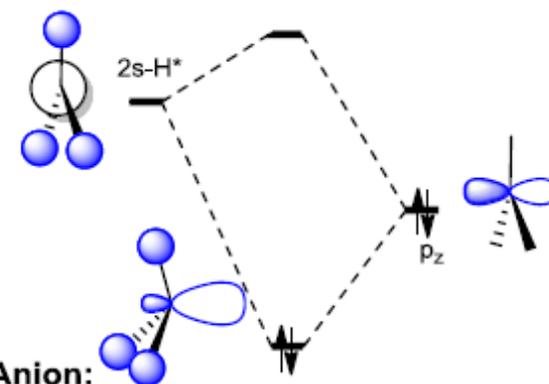
Pares de Elétrons e Geometria Molecular



Group orbitals of planar methyl

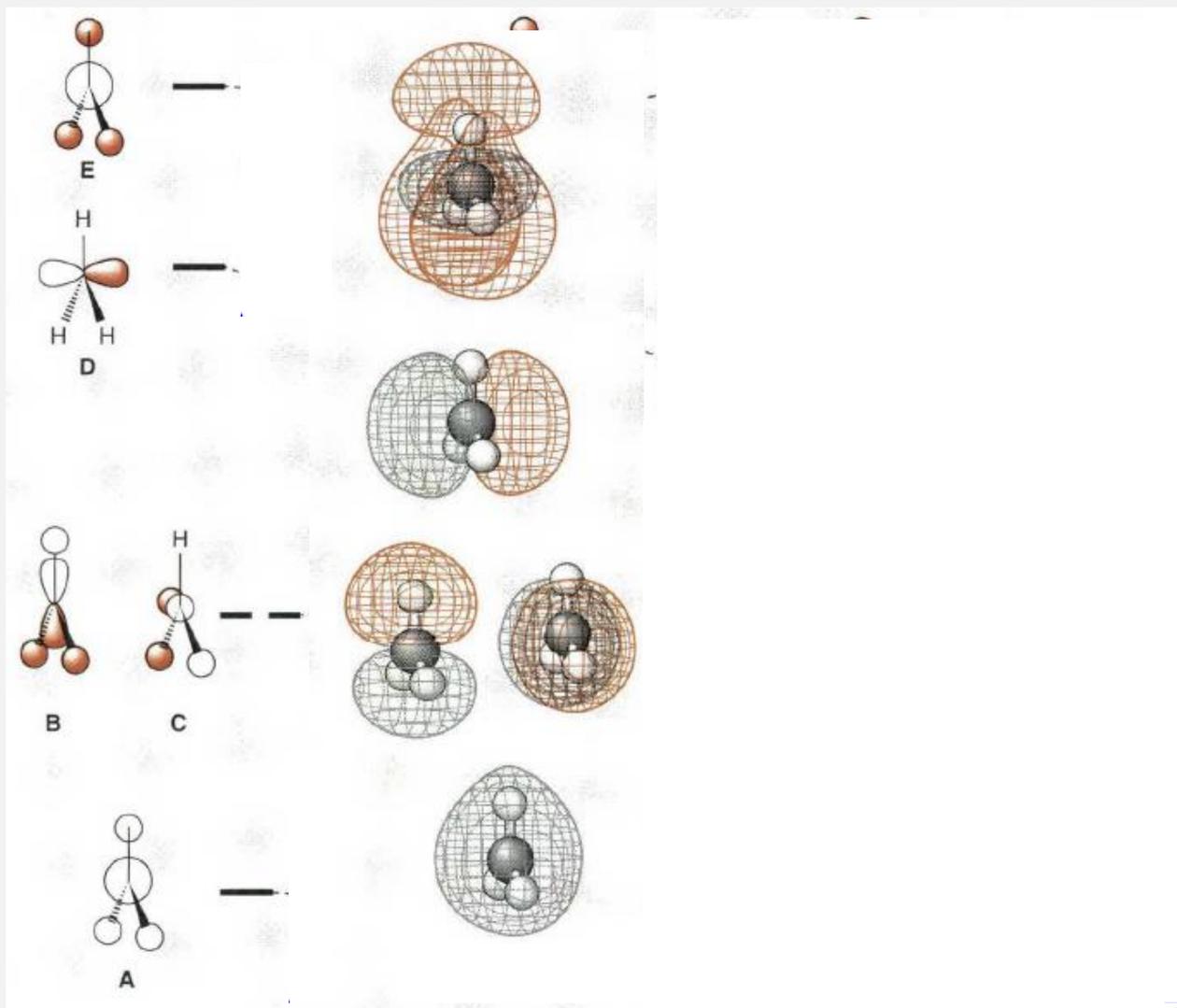


Cation:
no stabilization upon pyramidalization
(mixing with an empty p_z orbital)



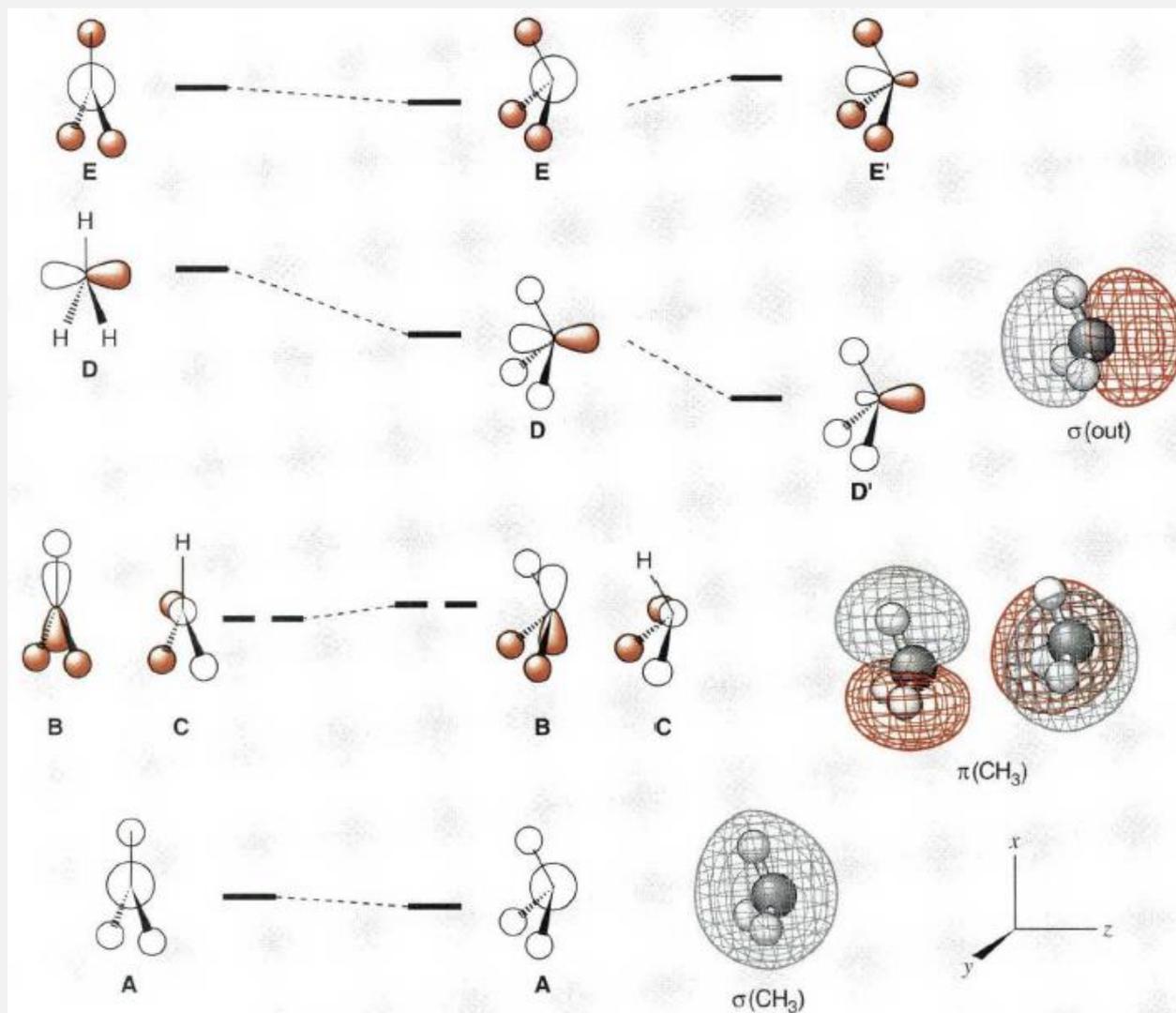
Anion:
stabilization upon pyramidalization
(mixing with an occupied p_z orbital)

Pares de Elétrons e Geometria Molecular



Modern Physical Organic Chemistry, University Science Books 2006, 1 Edição

Pares de Elétrons e Geometria Molecular

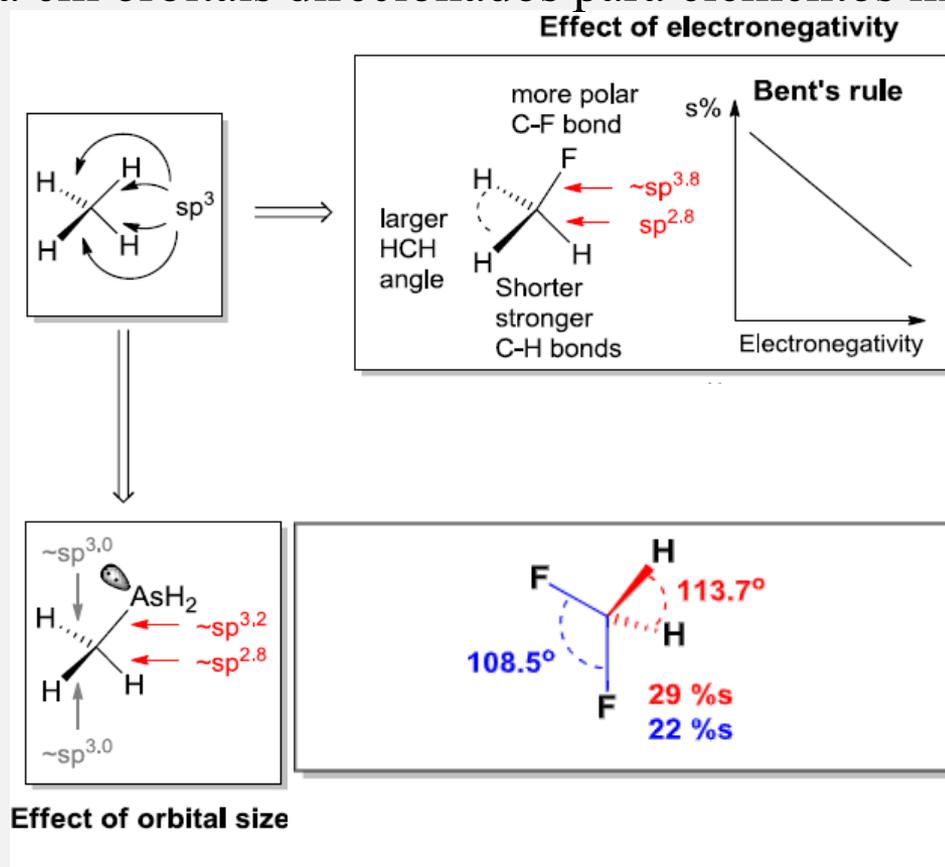


Modern Physical Organic Chemistry, University Science Books 2006, 1 Edição

Caráter “p” e Caráter “s”

Hibridização sp^n

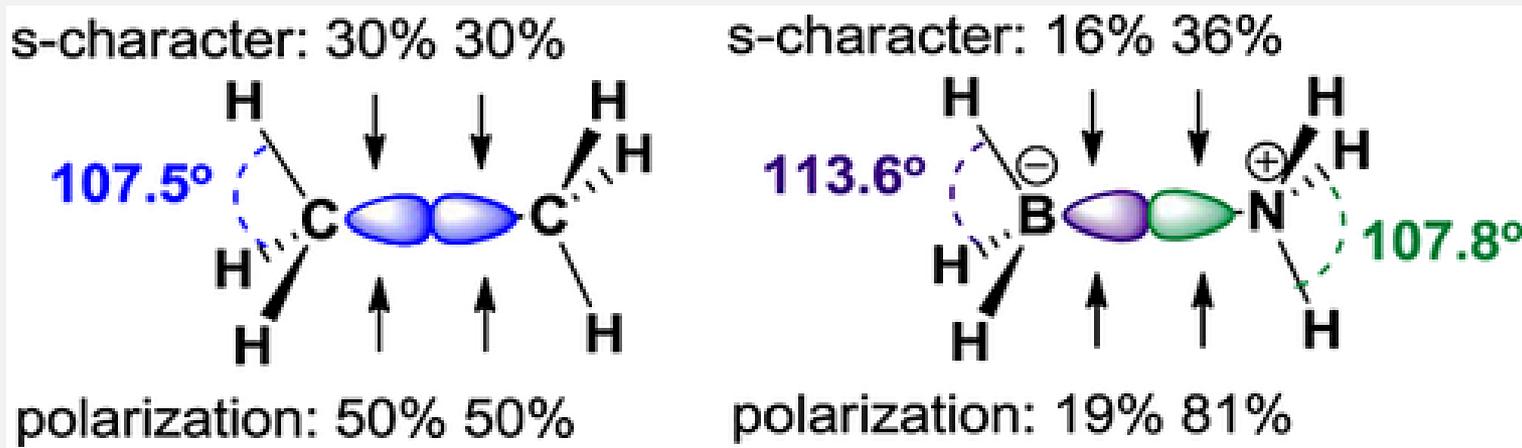
Regra de Bent: O caráter “s” aumenta em orbitais híbridos direcionados para substituintes eletropositivos. De forma análoga, o caráter “p” aumenta em orbitais direcionados para elementos mais eletronegativos.



Caráter “p” e Caráter “s”

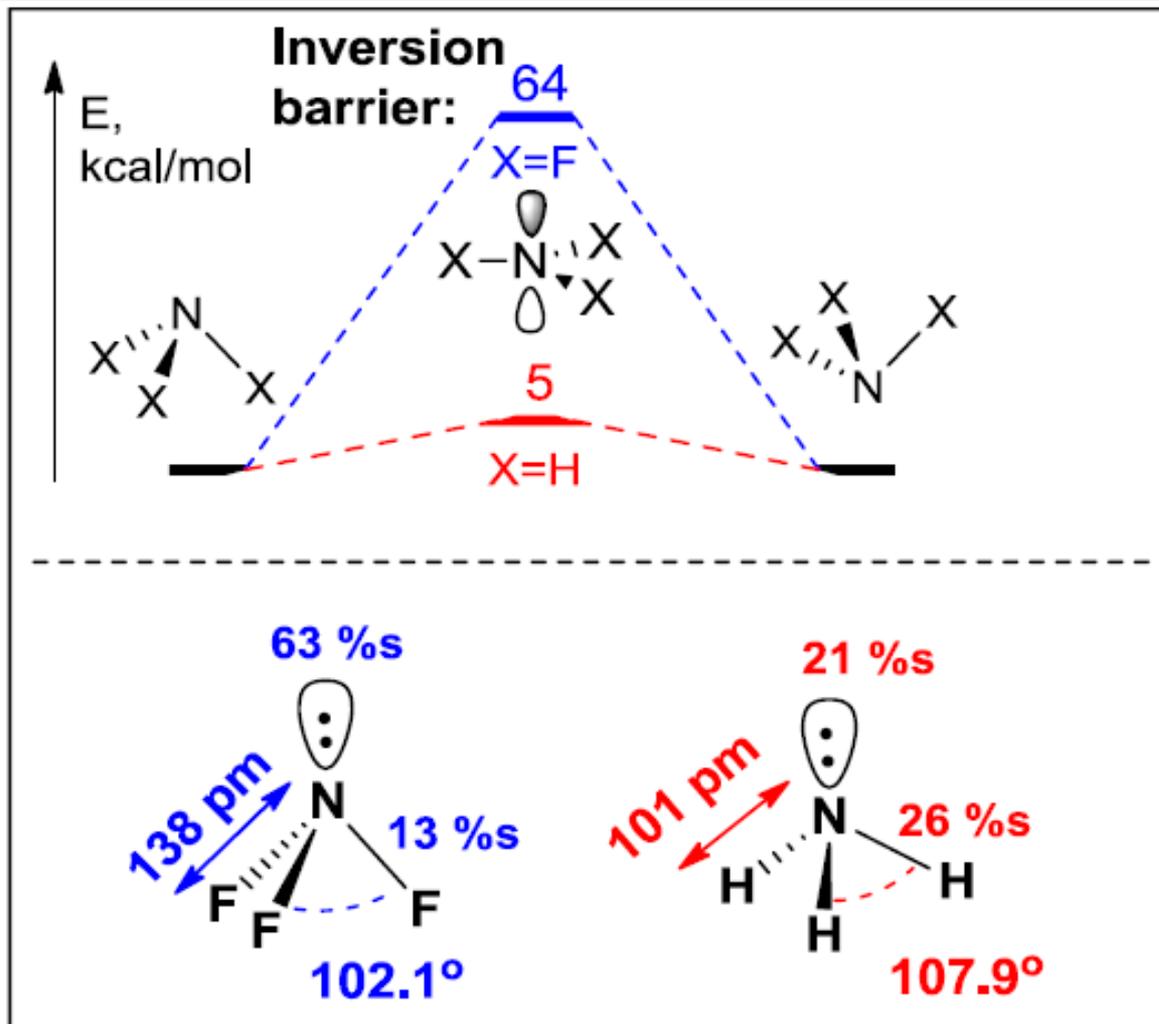
Hibridização sp^n

Regra de Bent: O caráter “s” aumenta em orbitais híbridos direcionados para substituintes eletropositivos. De forma análoga, o caráter “p” aumenta em orbitais direcionados para elementos mais eletronegativos.



Caráter “p” e Caráter “s”

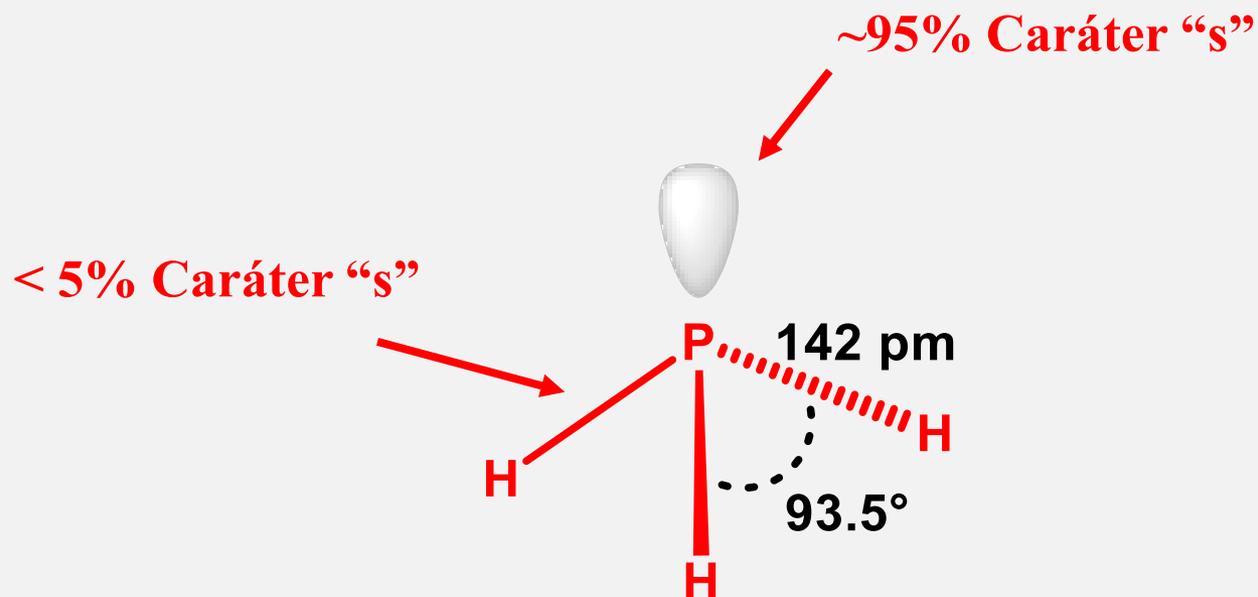
Hibridização sp^n



J. Phys. Org. Chem. **2015**, 28, 147.

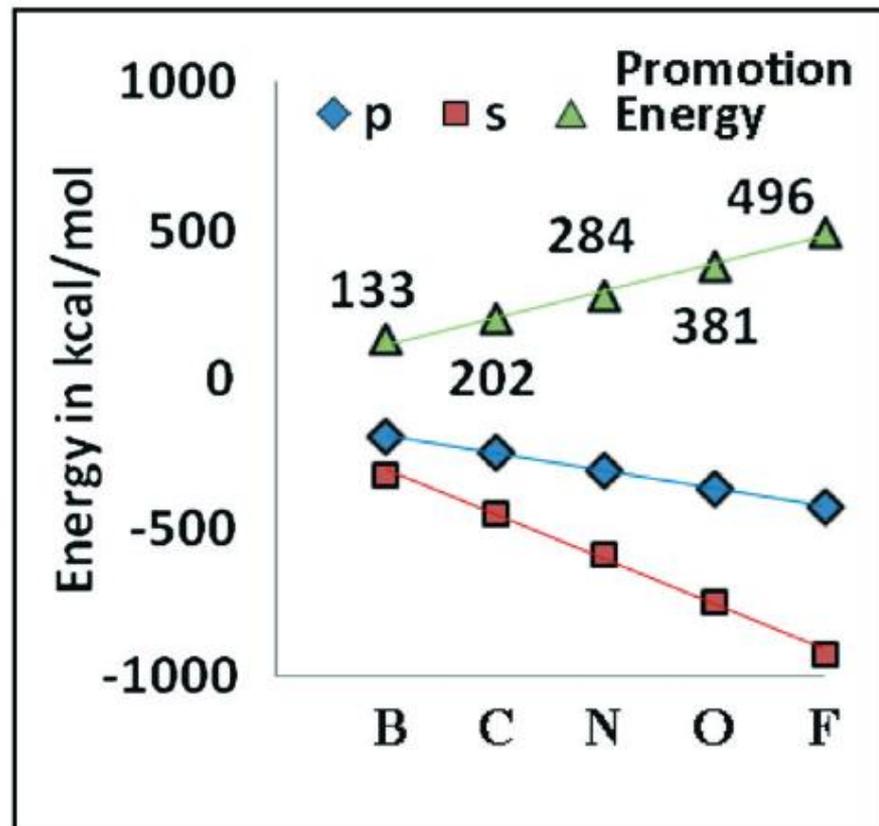
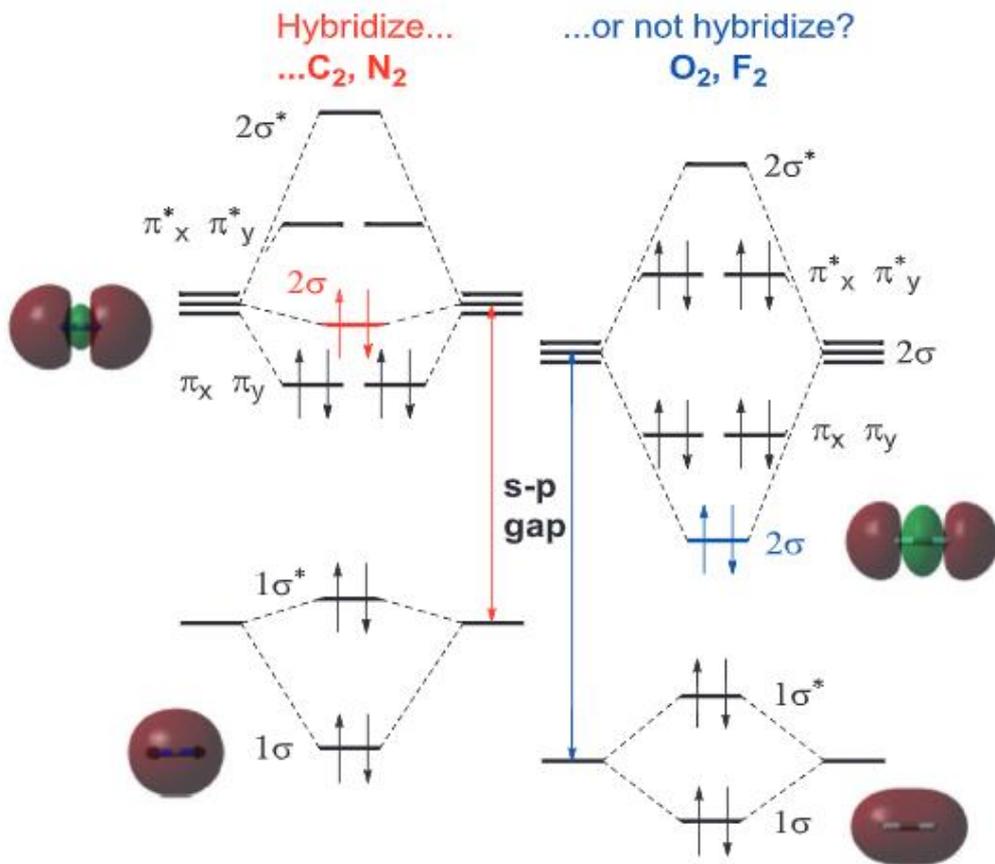
Caráter “p” e Caráter “s”

Hibridização sp^n



J. Phys. Org. Chem. **2015**, 28, 147.

Hibridização e Eletronegatividade



Breve Revisão

Relação entre Geometria e Hibridização:

Repulsão dos Elétrons da Camada de Valência

Orbitais Moleculares:

Formados por Combinações Lineares de Orbitais Atômicos

Tipicamente Fornecem Orbitais Deslocalizados (canônicos)
sobre toda a Molécula

Coefficientes dos Orbitais:

Contribuição Relativa de cada Átomo para cada Orbital Molecular

Elementos Mais Eletronegativos:

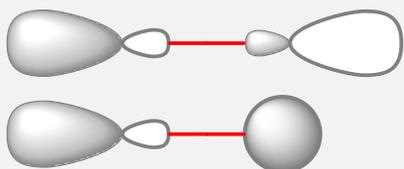
Contribuição Maior para Orbitais Ligantes

Elementos Menos Eletronegativos:

Contribuição Maior para Orbitais Antiligantes

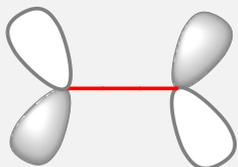
Orbitais Moleculares Localizados

Antiligante



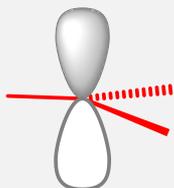
σ^*

Antiligante



π^*

Não-Ligante



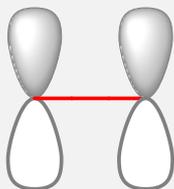
p (ou n^*)

Não-Ligante



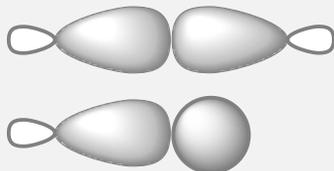
n

Ligante



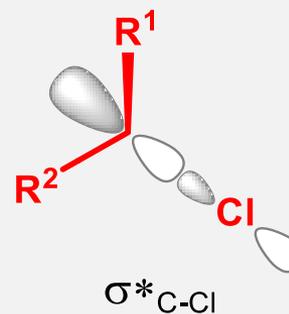
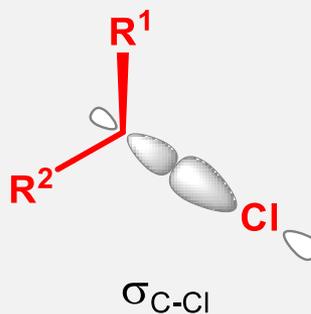
π

Ligante



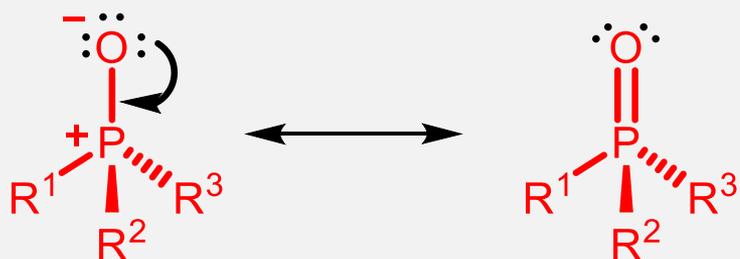
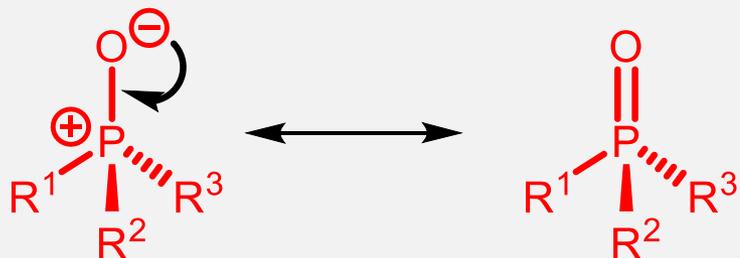
σ

Podem ser obtidos como
Combinações Lineares de Orbitais Deslocalizados

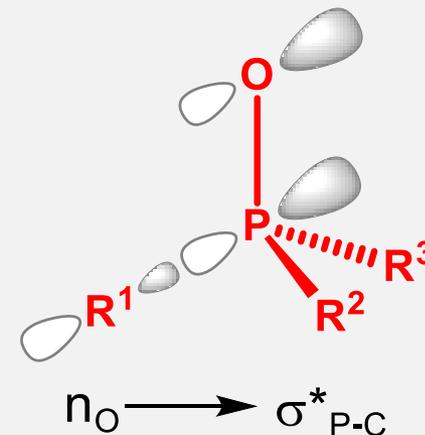
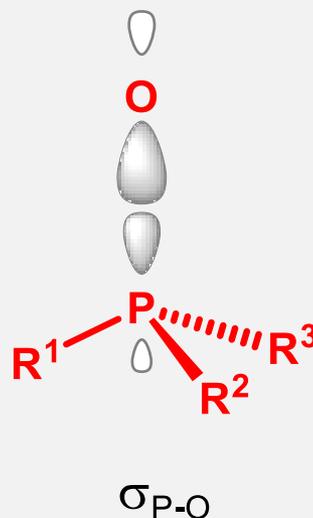
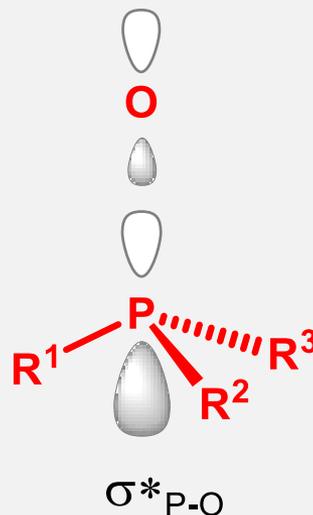


J. Chem. Educ. **2012**, 89, 573.
Acc. Chem. Res. **2014**, 47, 2758
J. Molec. Model. **2019**, 25, 7.

Óxidos de Fosfina

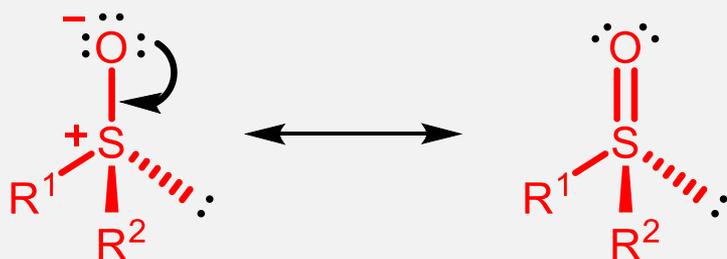
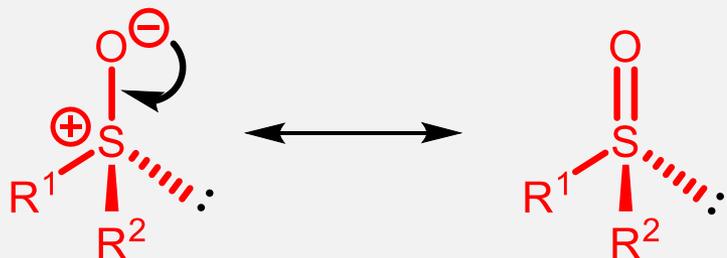


P=O em Ph₃PO: 147.9 pm
J. Cryst. Spectrosc. **1992**, 22, 687.



J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 2335.
Chem. Rev. **1994**, 94, 1339

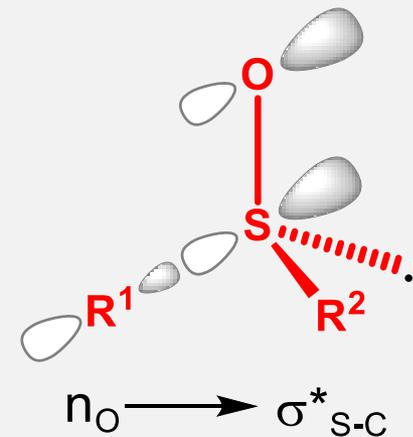
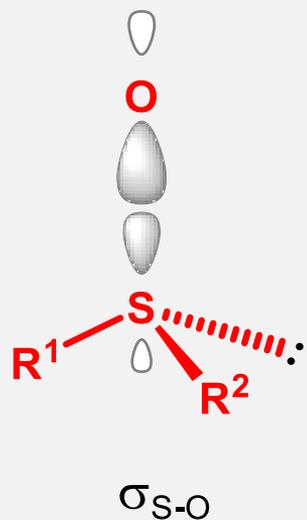
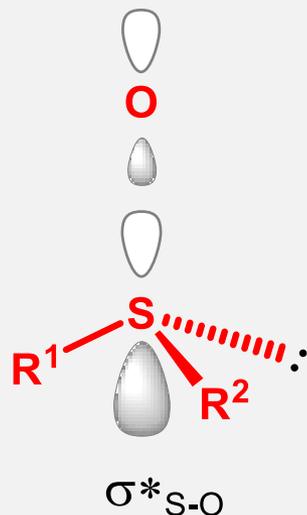
Sulfóxido



S=O em Me_2SO : 150.4 pm

Acta Crystallogr. E

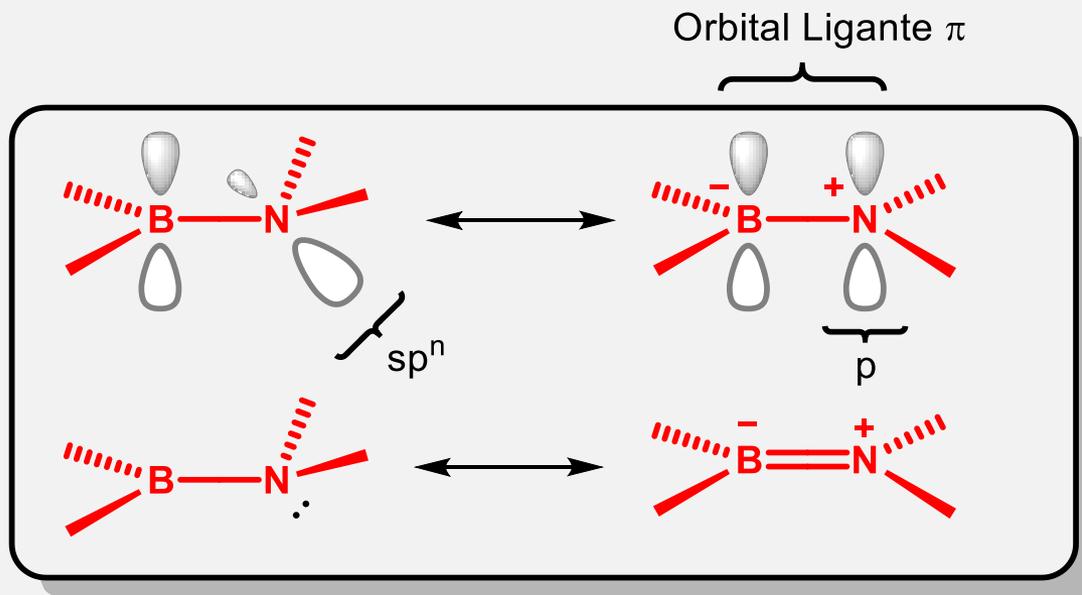
Crystallogr Commun. **2017**, 73, 1405.



J. Comput. Chem. **2004**, 25, 734.

Coord. Chem. Rev. **2004**, 248, 351.

Ressonância



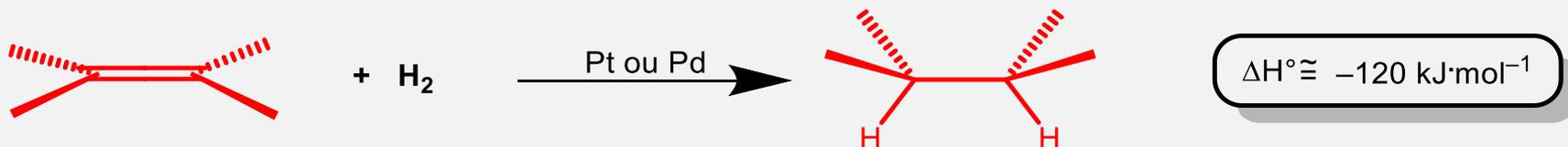
Estabilidade Relativa de C=C

Definição:

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

Como Medir?

Energia liberada na hidrogenação da ligação dupla.



Tendências:

1- Quanto menos estável a ligação: Maior a energia liberada.

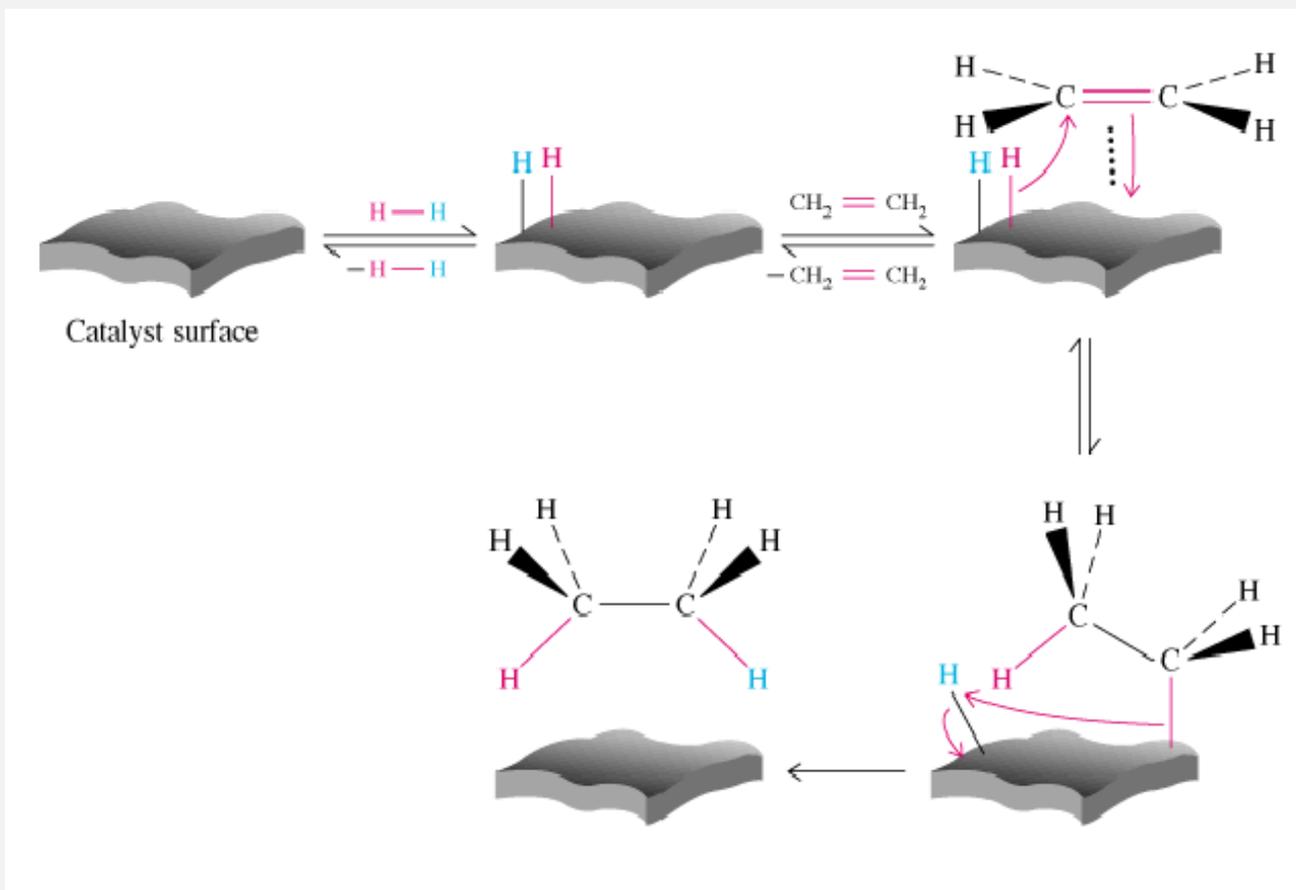
2- Diferenças na energia liberada: Estabilidade Relativa de Isômeros de Alcenos (Quando a hidrogenação fornece o mesmo produto).

Estabilidade Relativa de C=C

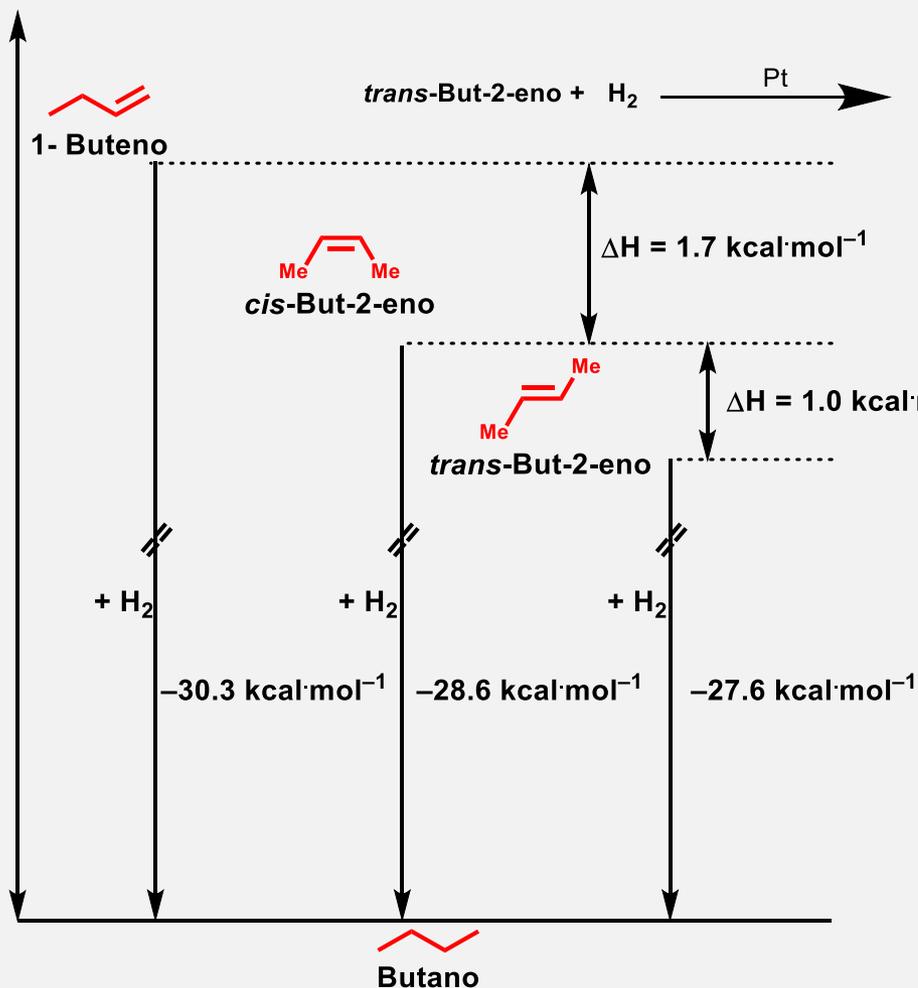
Catalisador: Sem o metal, a clivagem da ligação H–H não ocorre

Superfície do Catalisador: Gera uma ligação metal-hidrogênio

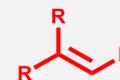
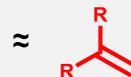
Ligação π da C=C: Interage com a Superfície do Catalisador



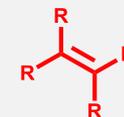
Estabilidade Relativa de C=C



Comparável a duplas *trans*-substituídas



Progressivamente mais estáveis com o aumento da substituição



Estabilidade Relativa de C=C

Efeitos Estéricos :

Alcenos lineares *trans* são normalmente mais estáveis seus isômeros *cis*.

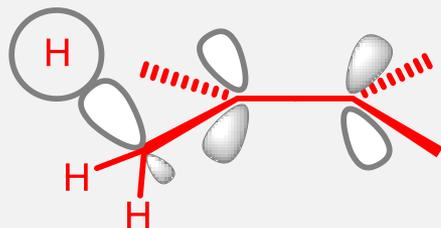
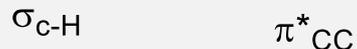
Alcenos Cíclicos:

Em geral seguem a ordem inversa: isômeros *trans* são menos estáveis

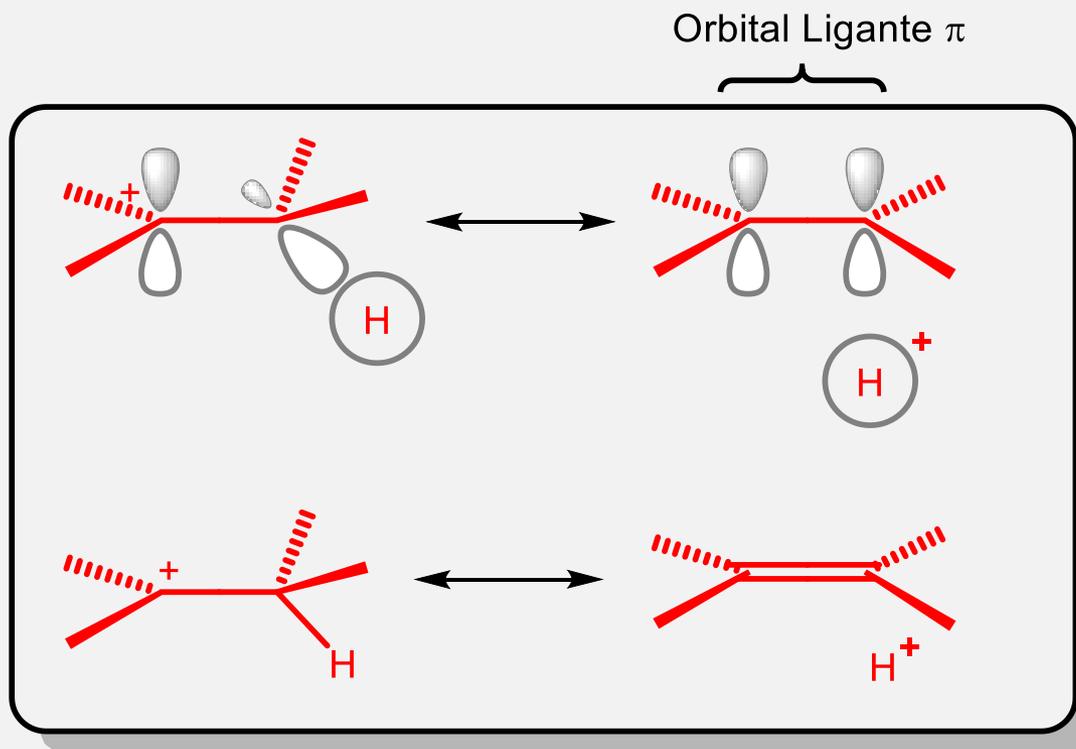
Aumento na Substituição:

A estabilidade relativa dos alcenos aumenta com o aumento da substituição

Hiperconjugação:



Estabilidade Relativa de Carbocátions



Próxima Aula

Ligações Químicas Deslocalizadas