

2. Ligações Químicas Localizadas

2.1. Molécula de Hidrogênio

2.2. Orbitais Híbridos sp^3

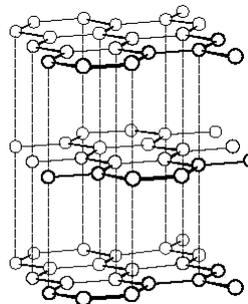
2.3. Orbitais Híbridos sp^2

2.4. Orbitais Híbridos sp

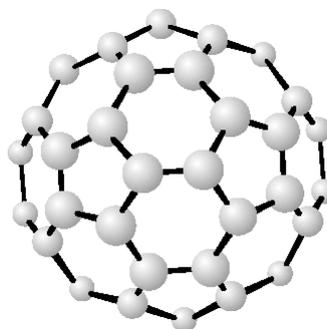
Leitura Recomendada:

- ✓ Organic Chemistry, J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Oxford, Oxford, 2001, cap. 4.
- ✓ Organic Chemistry, J. M. Hornback, Thomson, Belmont, USA, 2006, cap. 1 a 3.

"All molecules are simply groups of atoms held together by electrons to give a definite three-dimensional shape. What exactly a compound might be is determined not only by the atoms it contains, but also by the arrangement of these atoms in space—the shape of the molecule. Both graphite and buckminsterfullerene are composed of carbon atoms only and yet their properties, both chemical and physical, are completely different."



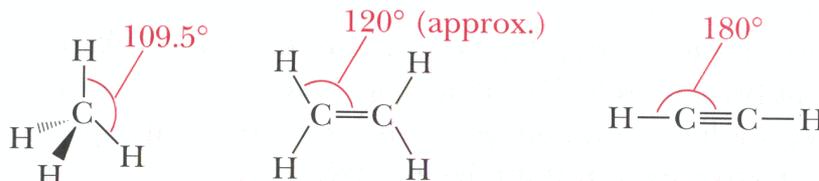
graphite



Organic Chemistry, J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Oxford, 2001.

Para entender a estrutura das moléculas orgânicas e como estas moléculas reagem é necessário um modelo das ligações que mantém os átomos juntos.

Exemplos de Moléculas Orgânicas



O modelo de ligação química deve explicar as informações acima!

Ligações Químicas Localizadas

- ✓ Ligação química localizada é uma ligação na qual os elétrons são compartilhados por dois e somente dois núcleos.
- ✓ Ligação química deslocalizada é aquela na qual os elétrons são compartilhados por mais do que dois núcleos.

Ligações Químicas Localizadas

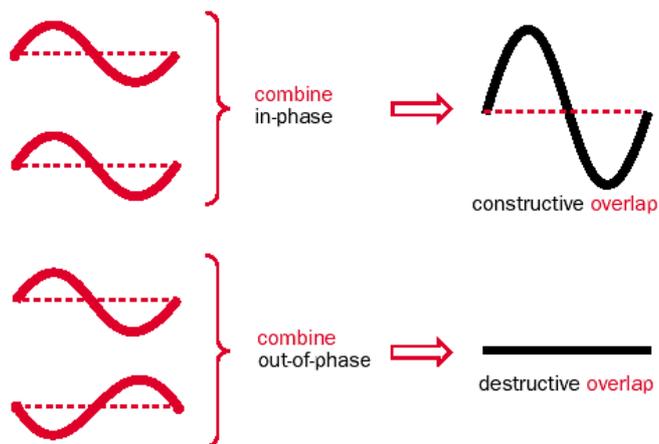
✓ Ligação química localizada:

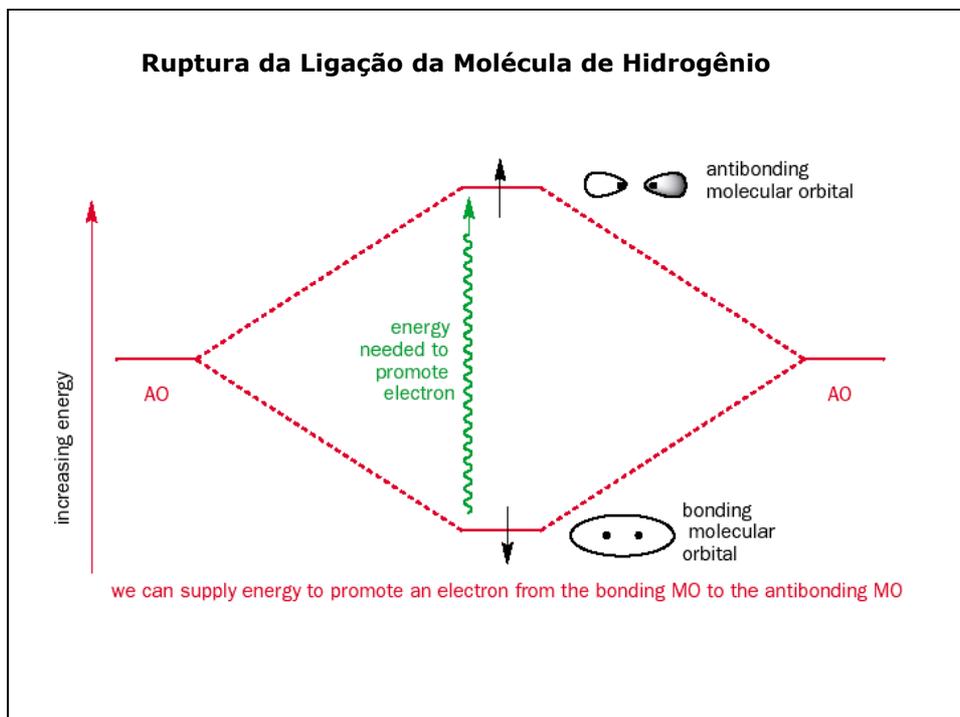
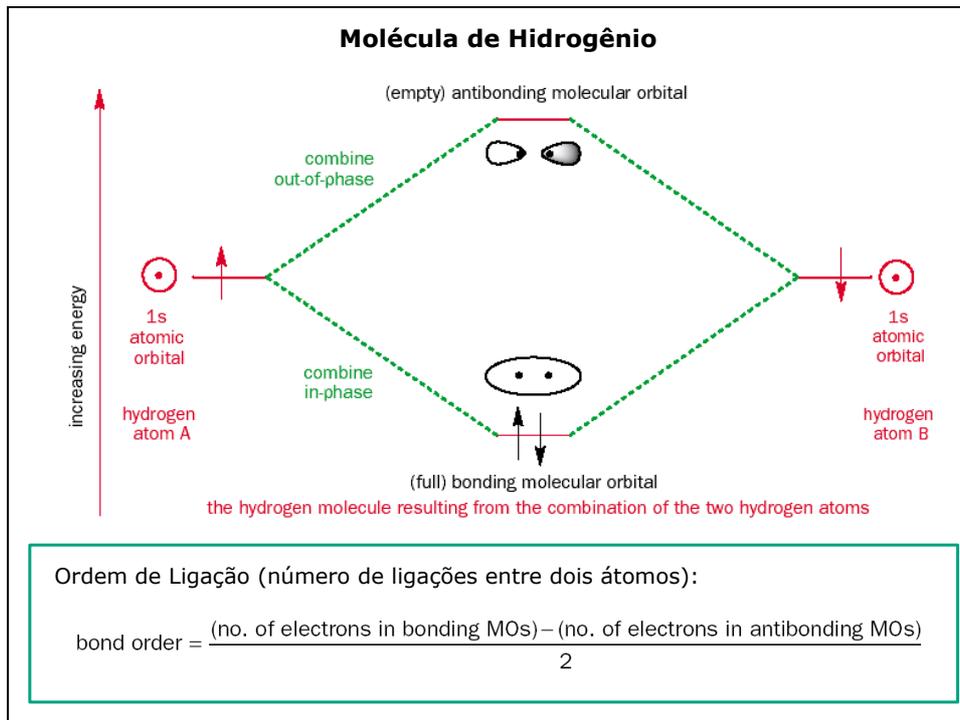
Dois orbitais atômicos se sobrepõe (cada um contendo um elétron), gerando dois orbitais moleculares:

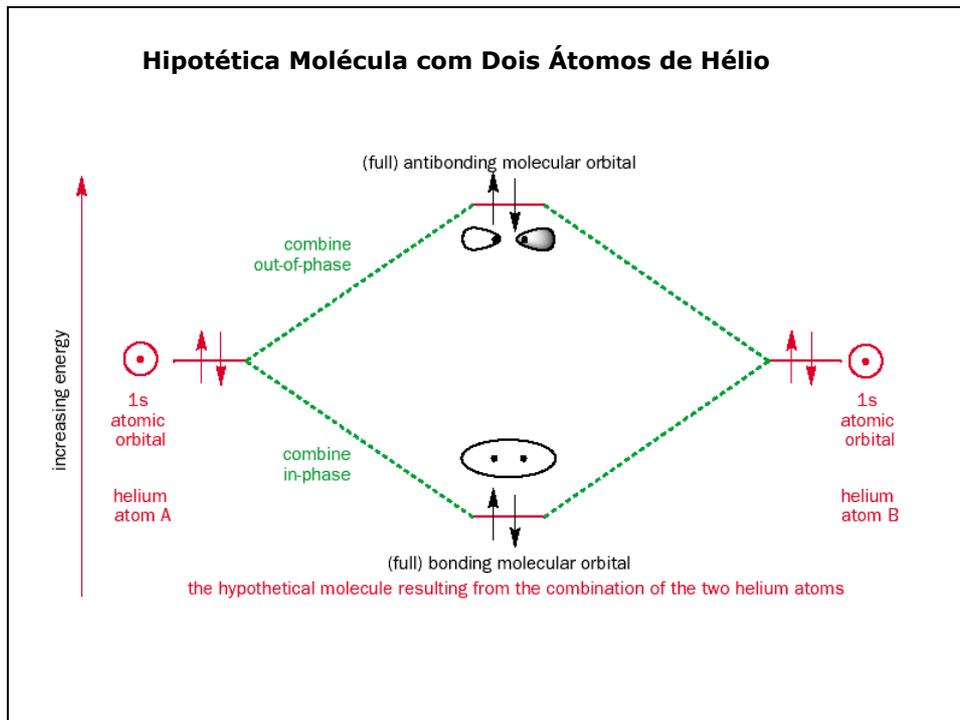
a) Orbital ligante: tem uma energia menor do que a dos dois orbitais atômicos.

b) Orbital anti-ligante: tem uma energia maior. Permanece vazio no estado fundamental.

Duas maneiras de combinar uma onda:

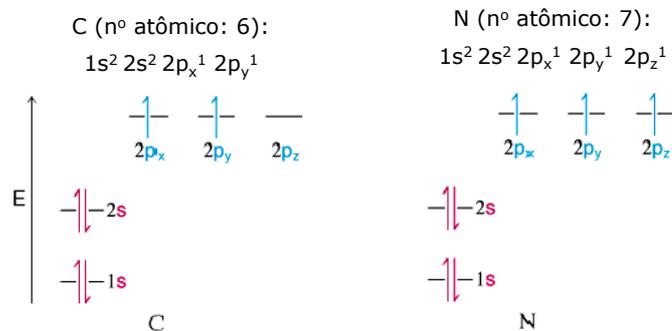






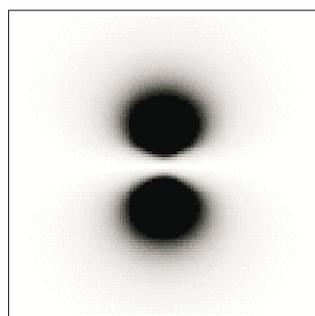
2.2. Orbitais Híbridos sp^3

Configuração Eletrônica dos Átomos no Estado Fundamental

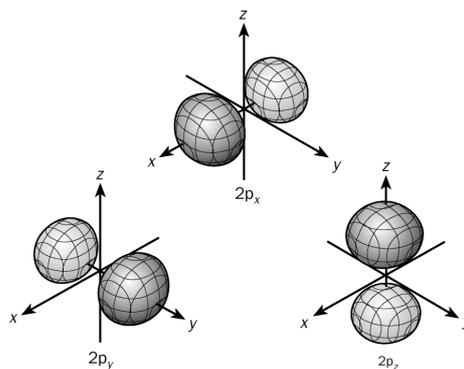


Fatos Importantes:

- i) Os orbitais $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ estão orientados em ângulos de 90° .

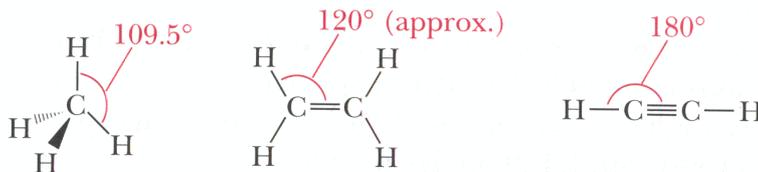


density plot of 2p orbital



three-dimensional plot of the 2p orbitals

- ii) Dado experimental: raramente são encontrados ângulos de 90° em moléculas orgânicas. Exemplos:



Assim, um novo modelo foi proposto por Pauling:

- a) Orbitais atômicos diferentes podem se combinar formando novos orbitais atômicos que são equivalentes. Estes novos orbitais são uma mistura dos dois orbitais originais, sendo chamados de orbitais híbridos. Este modelo é útil para explicar a relação entre a estrutura molecular e a reatividade química;
- b) Para o carbono: três tipos de orbitais híbridos: sp^3 , sp^2 e sp .

Elétrons de valência:

a) elétrons envolvidos na formação das ligações químicas e nas reações químicas.

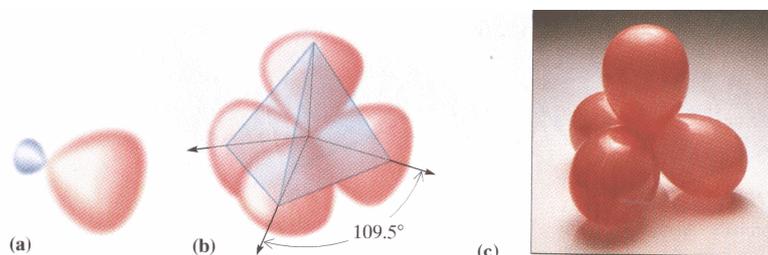
b) elétrons da camada mais externa.

- ✓ No caso do carbono, podemos desconsiderar o orbital 1s na contribuição da ligação, pois os dois elétrons estão ligados tão fortemente ao núcleo que não há possibilidade de sobreposição significativa com este orbital.

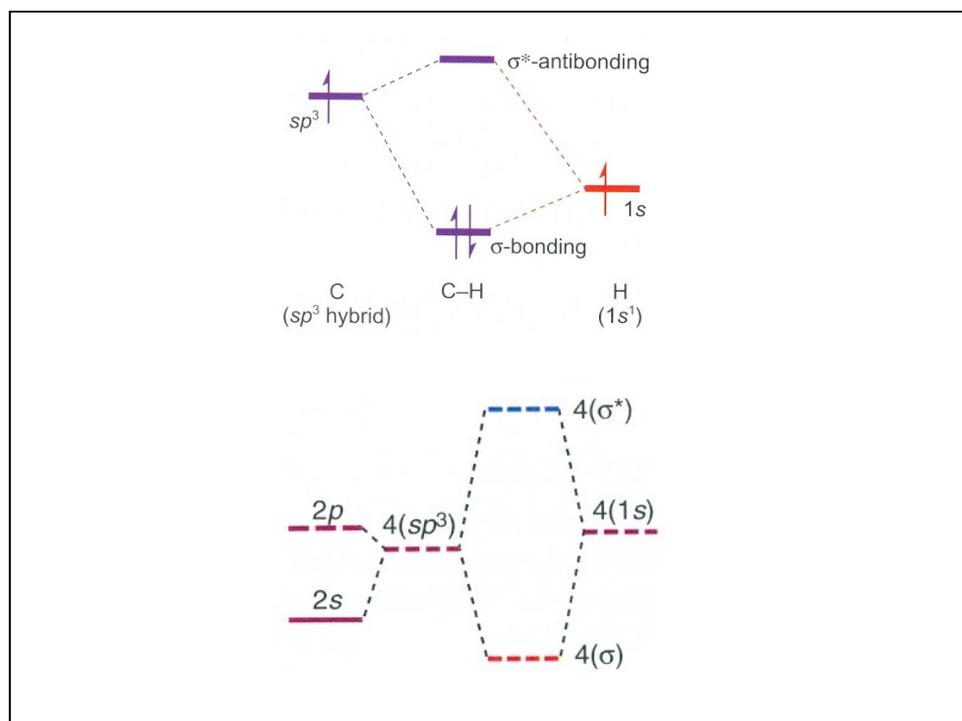
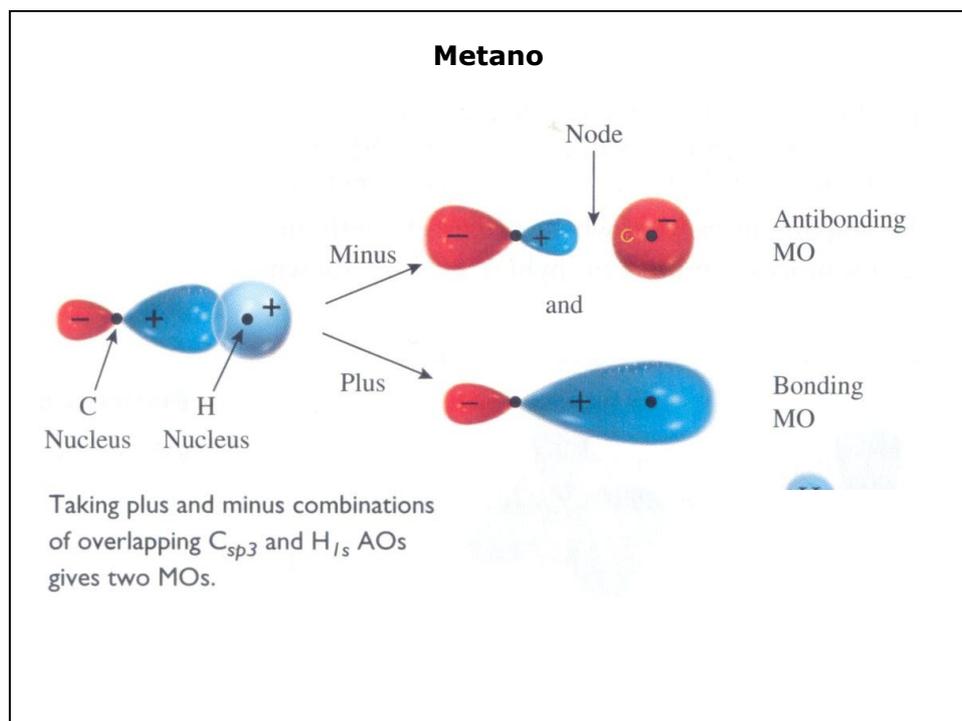
Moléculas com Orbitais Híbridos sp^3

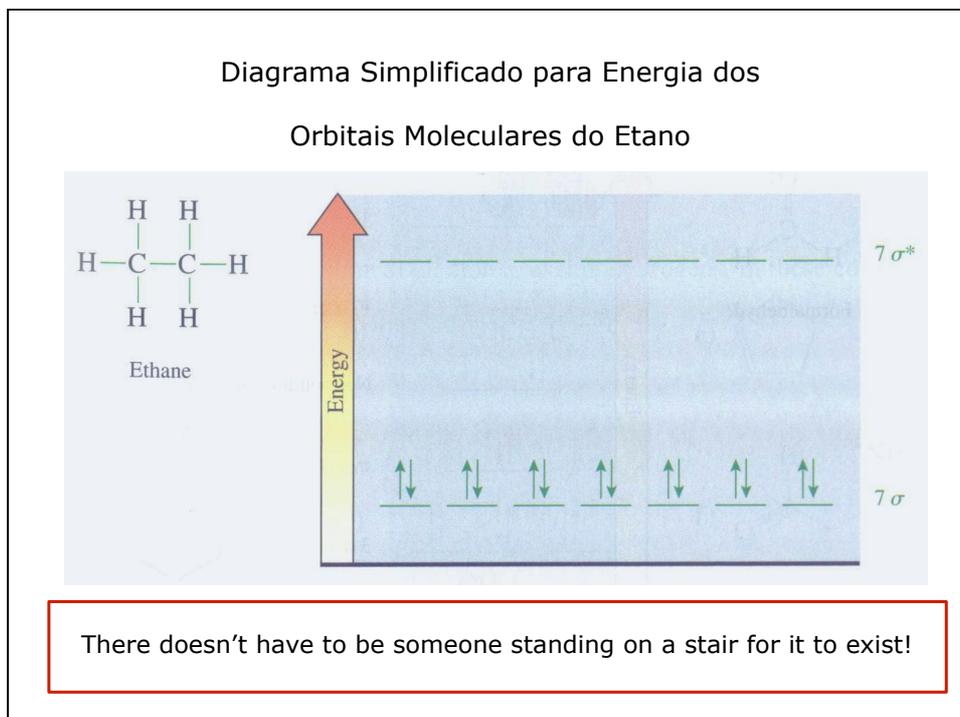
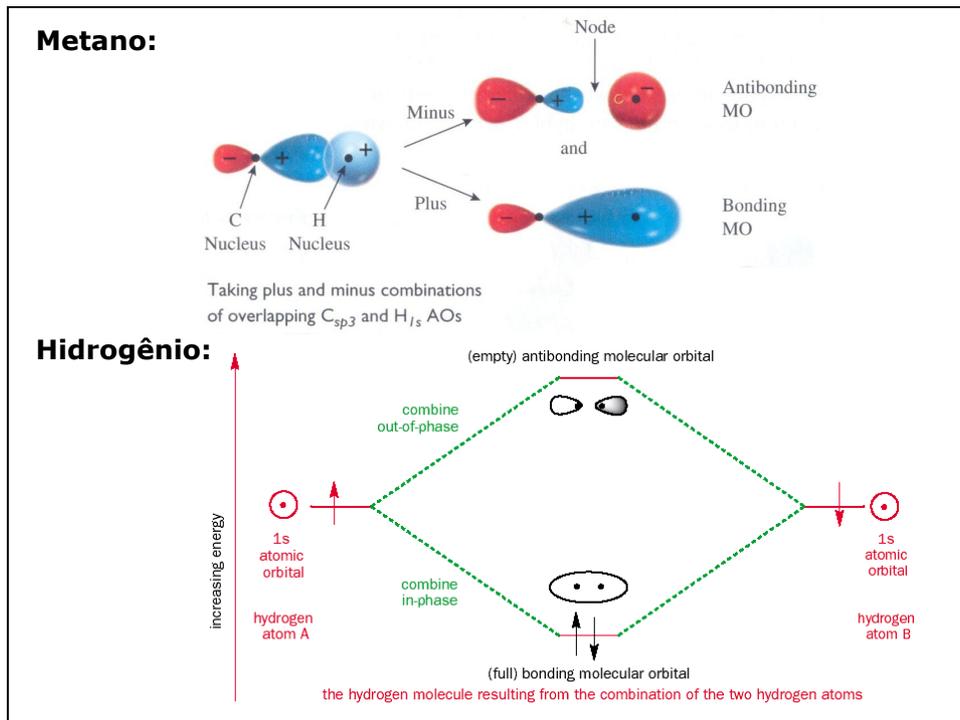
Orbitais sp^3 :

- Combinação de um orbital atômico s e de três orbitais atômicos p formam quatro orbitais sp^3 .
- Os quatro orbitais sp^3 têm energia equivalente.
- ângulos de ligação de aproximadamente 109.5° .



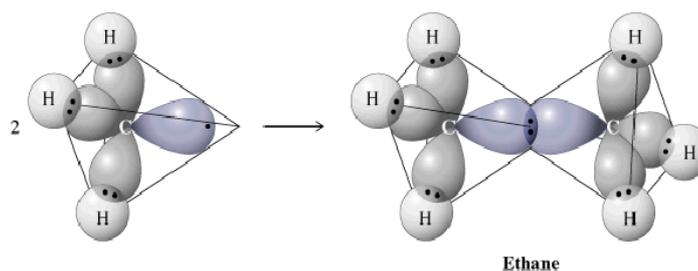
De modo geral, por causa da repulsão mútua, os orbitais equivalentes se encontram o mais distante possível um do outro.





Etano

- ✓ Uma ligação sigma (σ) é uma ligação covalente em que a sobreposição dos orbitais de uma ligação ocorre ao longo do eixo dos dois núcleos.
- ✓ De modo geral, os esqueletos das moléculas orgânicas são formados de átomos unidos por ligações sigma.

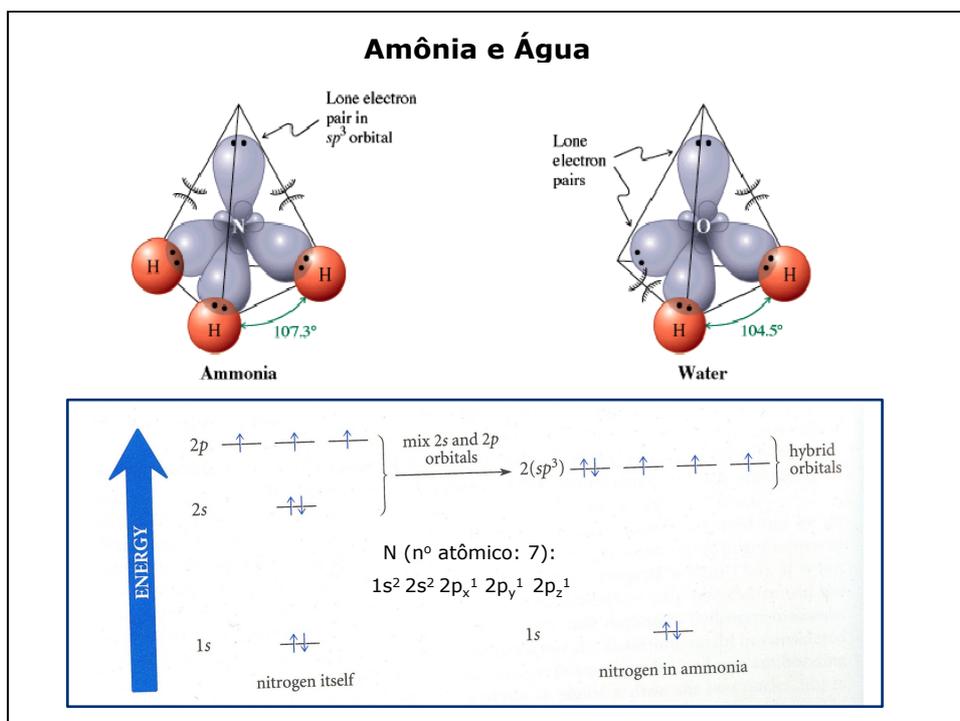
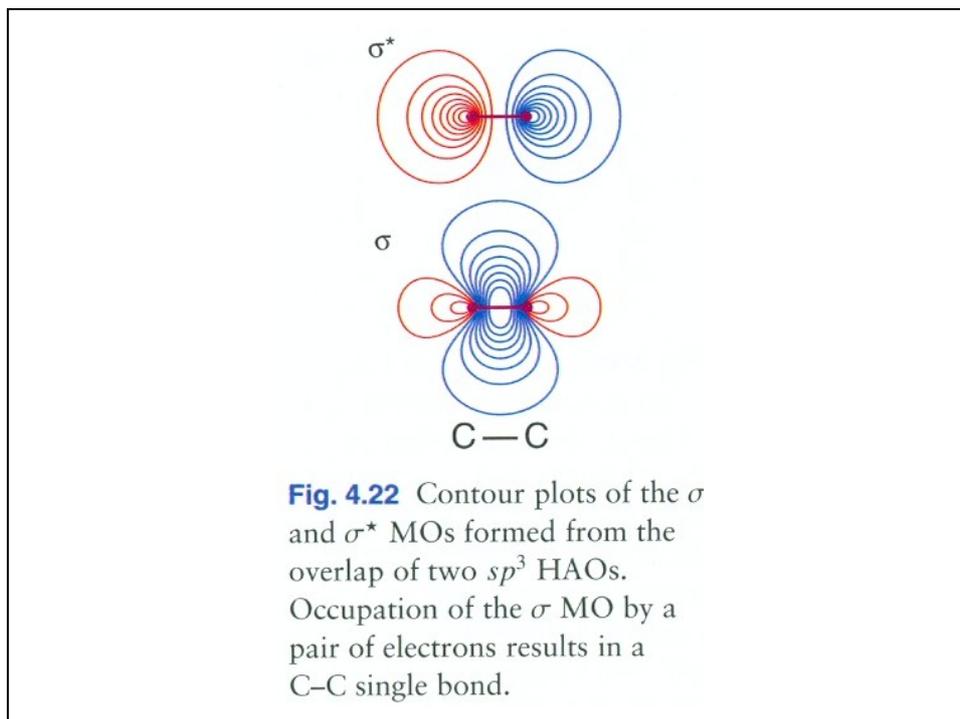


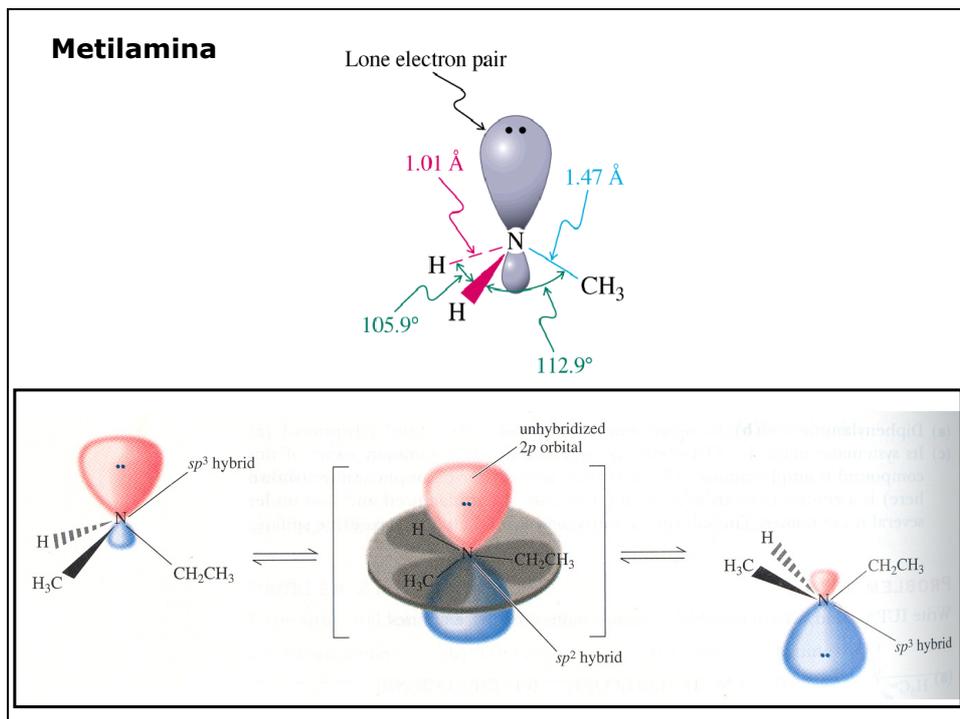
Ligações C-C

- ✓ O carbono forma ligações fortes com ele mesmo e com outros elementos, ao contrário do oxigênio, nitrogênio e silício:

Ligação O-O: 34 Kcal mol⁻¹

Ligação N-O: 39 Kcal mol⁻¹





Amina

✓ Para a amônia ocorrem $2 \cdot 10^{11}$ inversões por segundo!

✓ Animação para a inversão de uma amina:

<http://www.youtube.com/watch?v=13MBKYHI7mQ>

Álcoois

- ✓ Grupo funcional: Hidroxila (-OH) ligada a um átomo de carbono saturado (com hibridização sp^3).
- ✓ Um álcool pode ser considerado como tendo propriedades intermediárias entre um alcano e a água:

R-H

H-OH

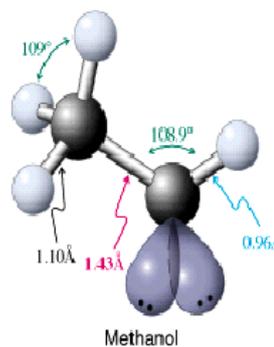
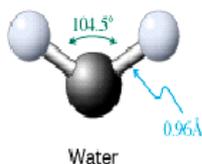
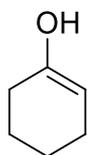
R-OH

um alcano

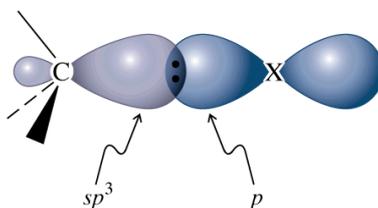
água

um álcool

Forma enólica:



Haletos de Alquila



Haleto de Alquila

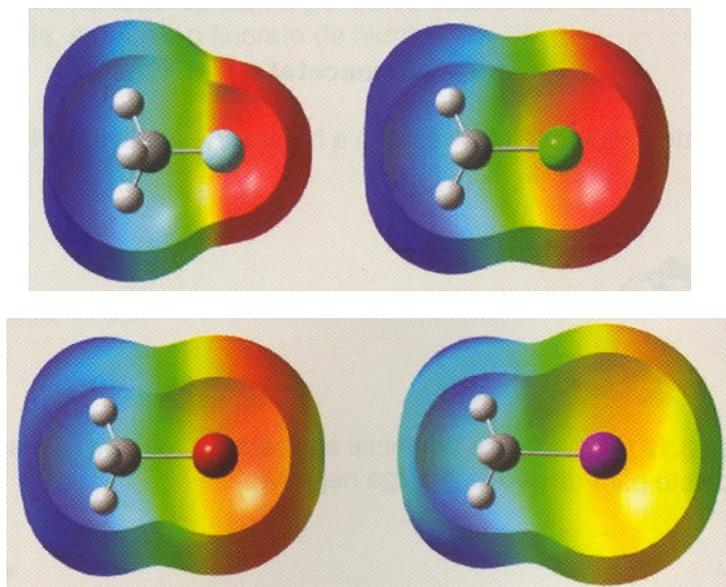
- ✓ Ligações tornam-se mais fracas conforme descemos na tabela periódica.
- ✓ Um exemplo típico é a energia da ligação entre C-O e C-S ou entre os halogênios.
- ✓ O comprimento da ligação aumenta conforme aumentamos o número de camadas.

Bond	Bond Length (Å)	Bond Dissociation Energy [kcal/mol (kJ/mol)]
C—H	1.09	90–100 (377–418)
C—F	1.42	105 (439)
C—Cl	1.78	80 (345)
C—Br	1.93	65 (272)
C—I	2.14	50 (209)

Table 1.6 Hydrogen–Halogen Bond Lengths and Bond Strengths

Hydrogen halide	Bond length (Å)	Bond strength	
		kcal/mol	kJ/mol
H—F 	0.917	136	571
H—Cl 	1.2746	103	432
H—Br 	1.4145	87	366
H—I 	1.6090	71	298

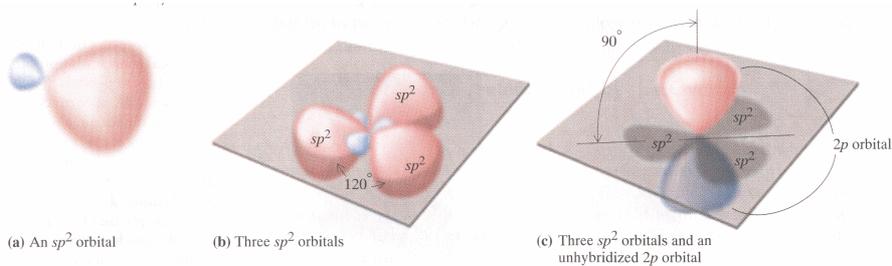
Mapa de Potencial Eletrostático de Haletos de Metila

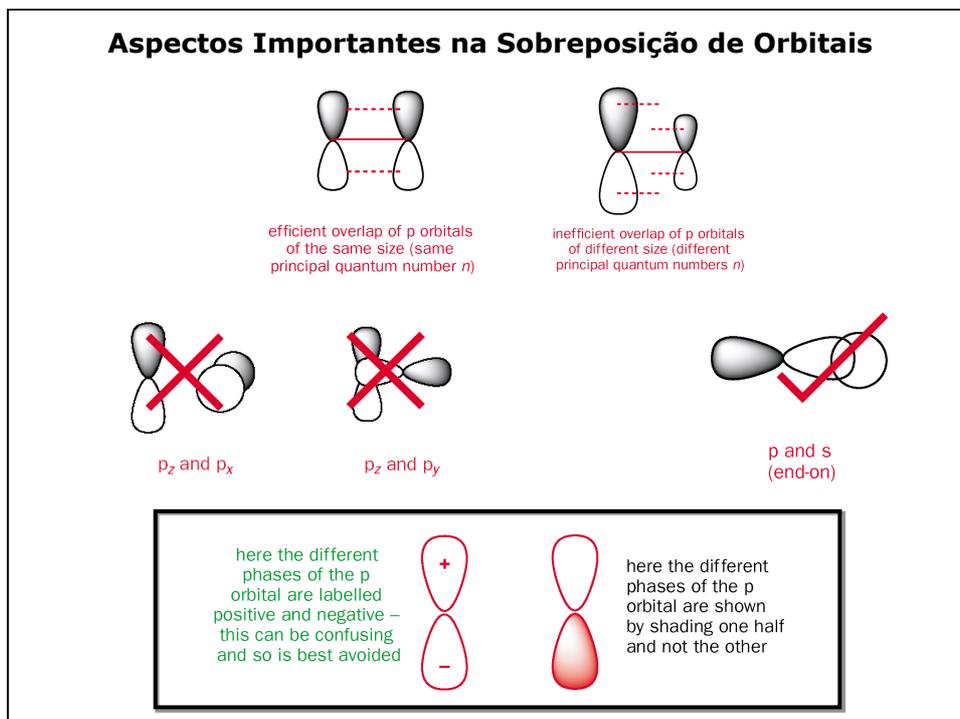
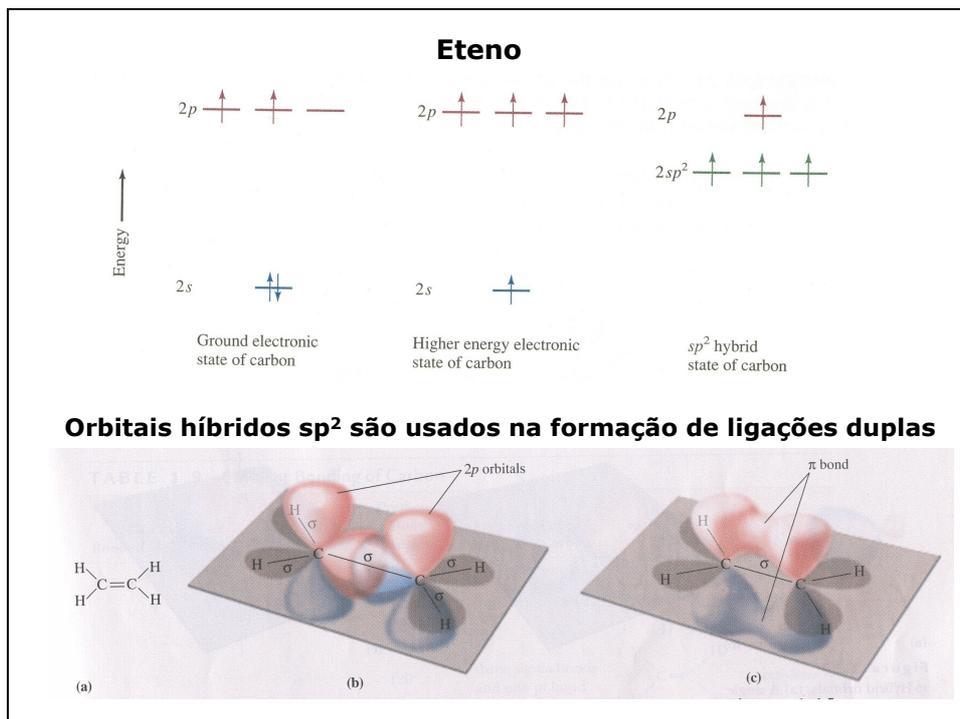


2.3. Orbitais Híbridos sp^2

Orbitais sp^2 :

- i) Combinação de um orbital atômico s e de dois orbitais atômicos p formam três orbitais sp^2 .
- ii) Os três orbitais sp^2 têm energia equivalente.
- iii) Ângulos de ligação de aproximadamente 120° .

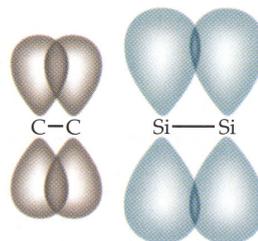




Ligação π : Carbono vs Silício

π C-C: cerca de 65 Kcal/mol

π Si-Si: cerca de 24 Kcal/mol



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

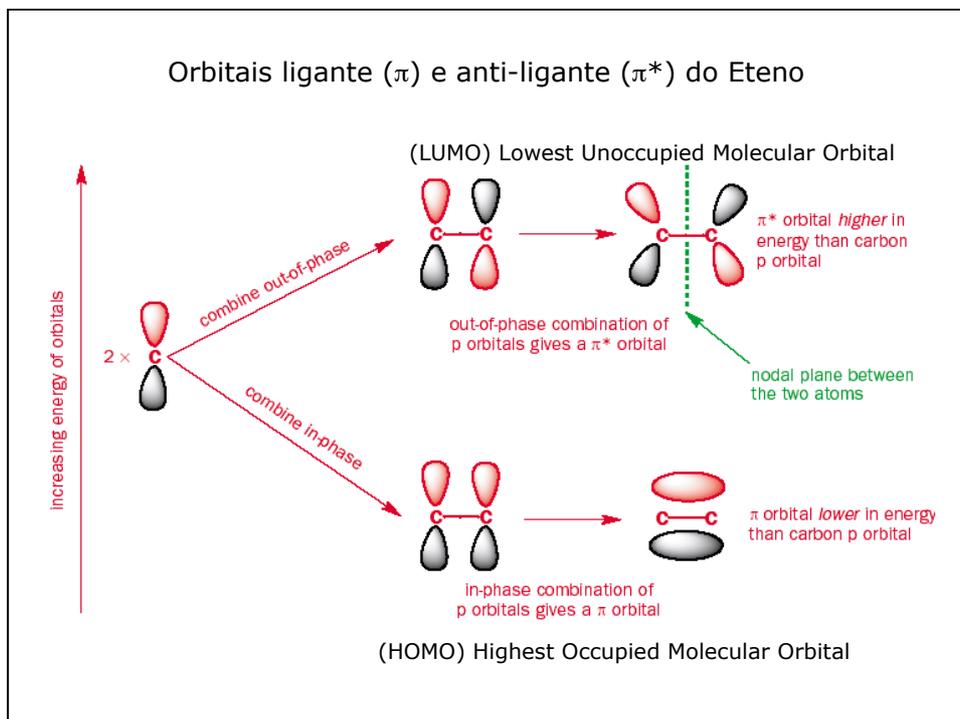
Para mais detalhes, vide: T. L. Brown, H. E. LeMay Jr., B. E. Bursten, "Chemistry - The Central Science", Prentice Hall, Upper Saddle River, 7th ed., 1997, cap. 22.

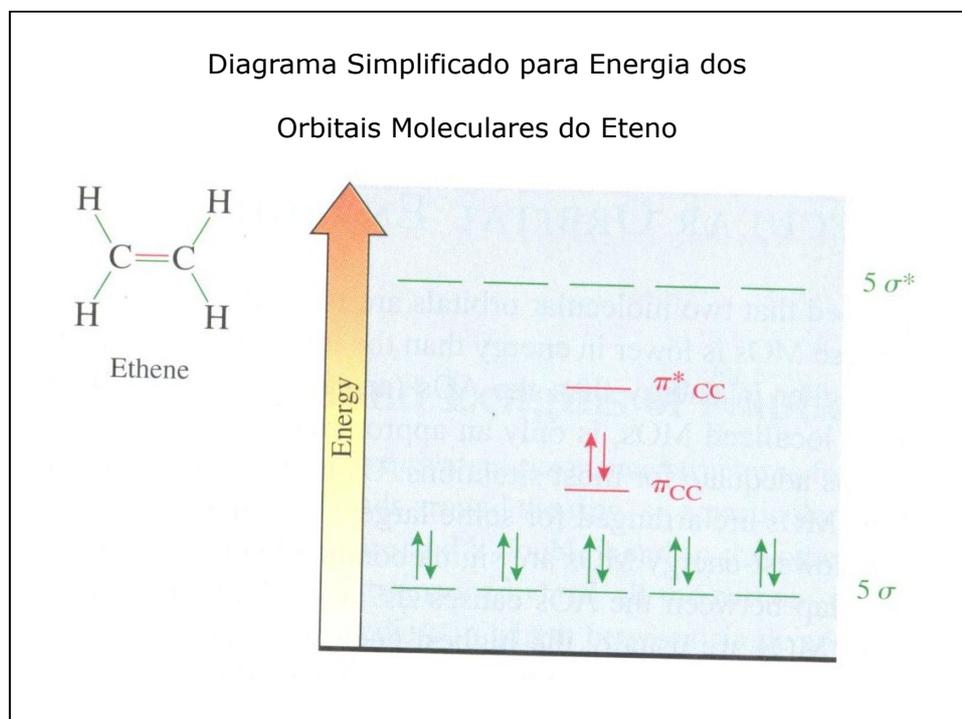
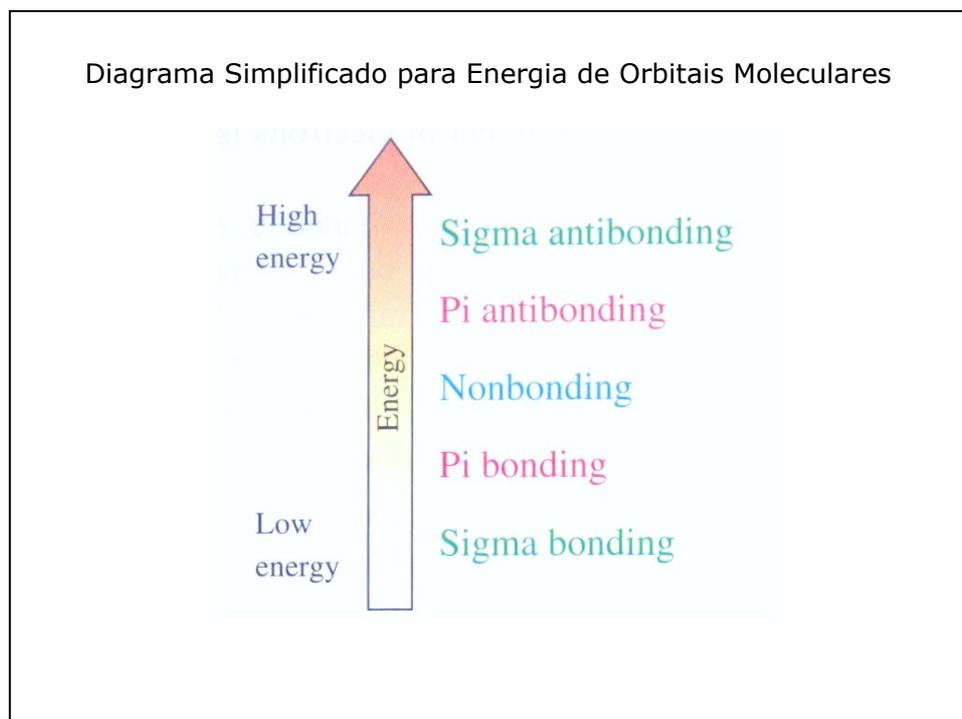
Table 1.6 Hydrogen-Halogen Bond Lengths and Bond Strengths

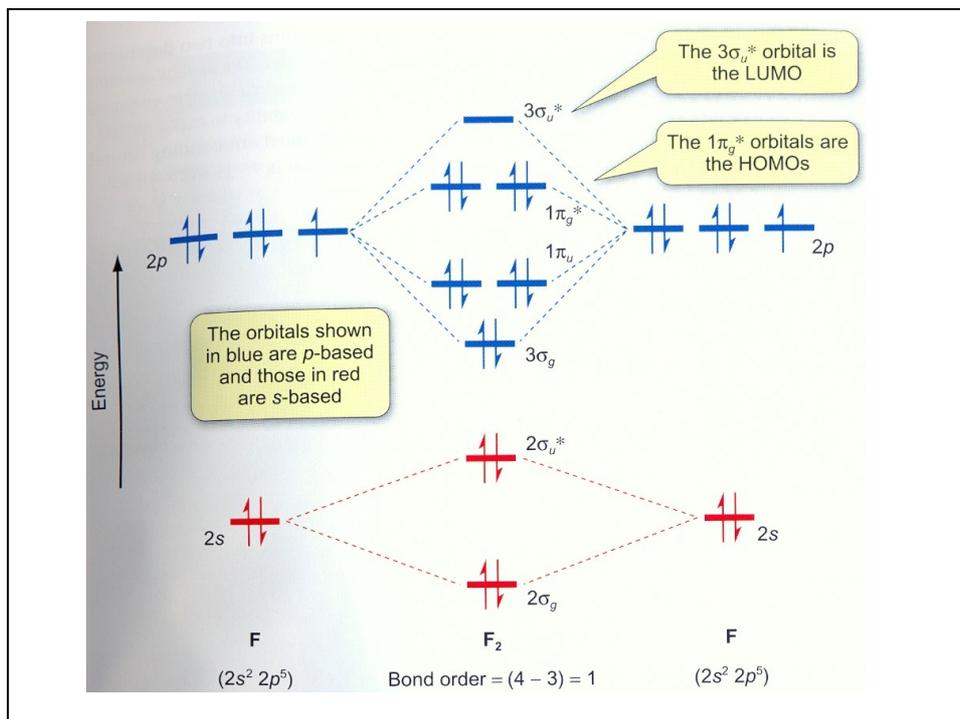
Hydrogen halide	Bond length (Å)	Bond strength	
		kcal/mol	kJ/mol
H-F 	0.917	136	571
H-Cl 	1.2746	103	432
H-Br 	1.4145	87	366
H-I 	1.6090	71	298

Ligação π

- ✓ Ligação covalente formada pela sobreposição de orbitais paralelos $2p_z$: formam um orbital ligante e outro anti-ligante.
- ✓ No estado fundamental, ambos os elétrons estão no orbital ligante (π) e o orbital anti-ligante (π^*) fica vazio.
- ✓ A rotação não é livre para uma ligação dupla.
- ✓ Os seis átomos de uma ligação dupla estão no mesmo plano, com ângulos próximos a 120° .
- ✓ Ligações duplas são menores do que as correspondentes simples, pois a estabilidade máxima é obtida quando os orbitais p se sobrepõem o máximo possível.
- ✓ A ligação π C-C é mais fraca do que a ligação σ .

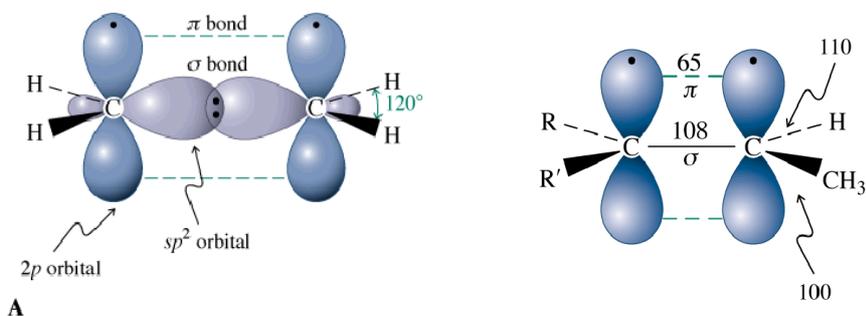






Estrutura dos Alquenos

- Planar;
- Dois átomos de carbono trigonal planar (sp^2);
- Ângulos de ligação de aproximadamente 120° ;
- Uma ligação σ e uma ligação π . A sobreposição dos orbitais em uma ligação σ é melhor do que em uma ligação π .



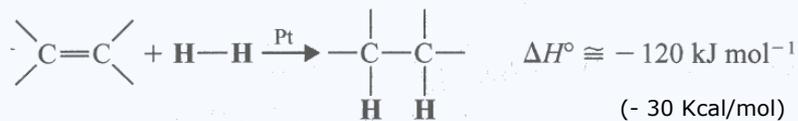
Estrutura dos Alquenos

- ✓ A rotação sobre a ligação C-C dupla é impedida em condições normais.
- ✓ Considerando a temperatura ambiente, pode ocorrer um evento de até 20 Kcal/mol.

Estabilidade Relativa de Ligações Duplas

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

Energia liberada na hidrogenação da ligação dupla.

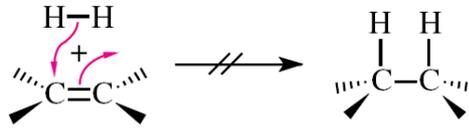


Lembrar que:

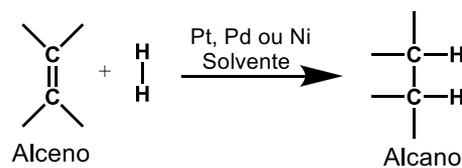
- Quanto maior a energia contida em uma molécula, maior a energia liberada.
- Diferenças na energia liberada permitem a medida das estabilidades relativas de isômeros de alquenos quando a hidrogenação os converte no mesmo produto.

Hidrogenação Catalítica

- ✓ A reação de adição de H₂ a um alqueno em uma única etapa não é conhecida!



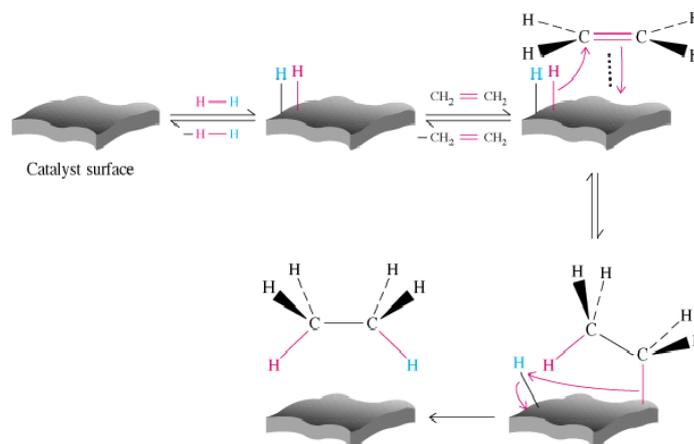
- ✓ Reações de hidrogenação são realizadas na presença de um catalisador.

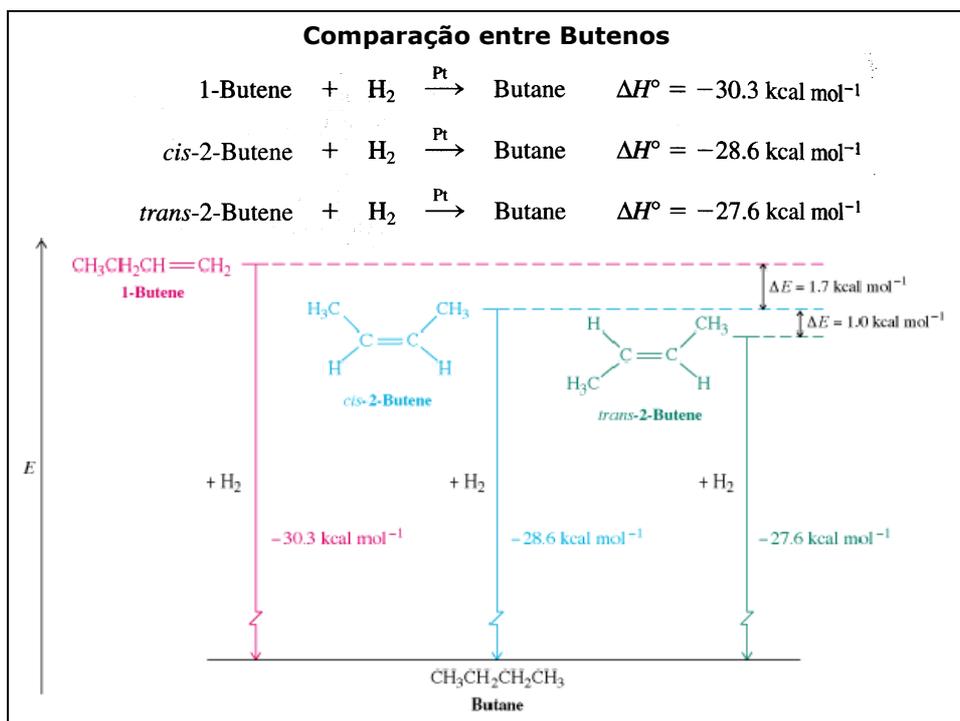


- ✓ Solventes mais utilizados em hidrogenações: MeOH, EtOH, CH₂Cl₂ e AcOEt.

Hidrogenação Catalítica

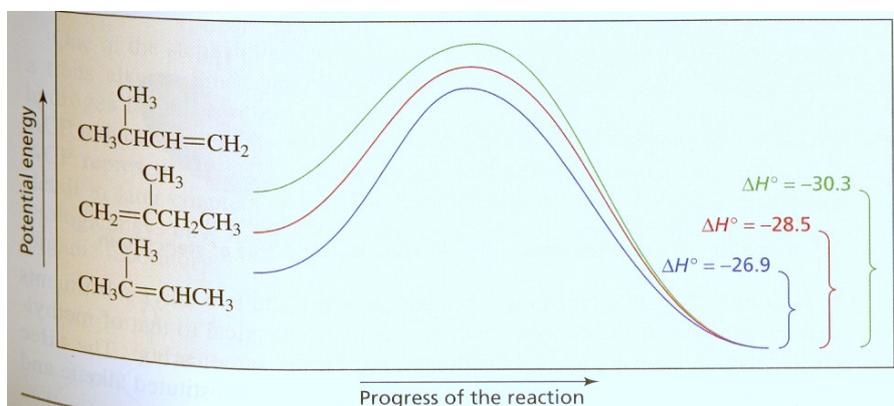
- ✓ A principal função do catalisador é a ativação do hidrogênio para gerar uma ligação metal-hidrogênio na superfície do catalisador.
- ✓ Sem o metal, a clivagem da ligação H-H seria energeticamente proibitiva.





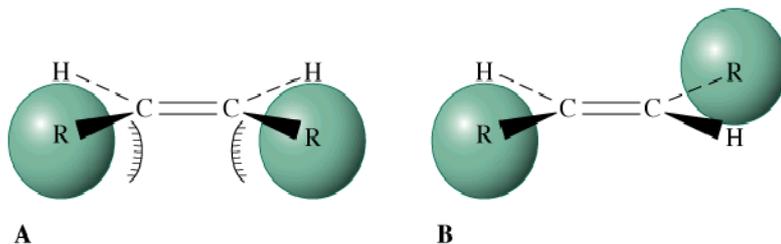
Estabilidade Relativa de Alquenos: Generalizações Importantes

- ✓ A estabilidade relativa dos alquenos aumenta com o aumento da substituição. Motivo: Os orbitais p de uma ligação π podem ser estabilizados por grupos alquila através de hiperconjugação.

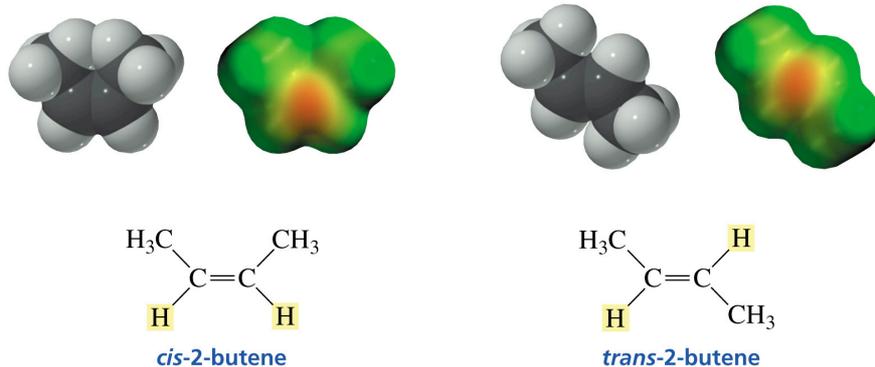


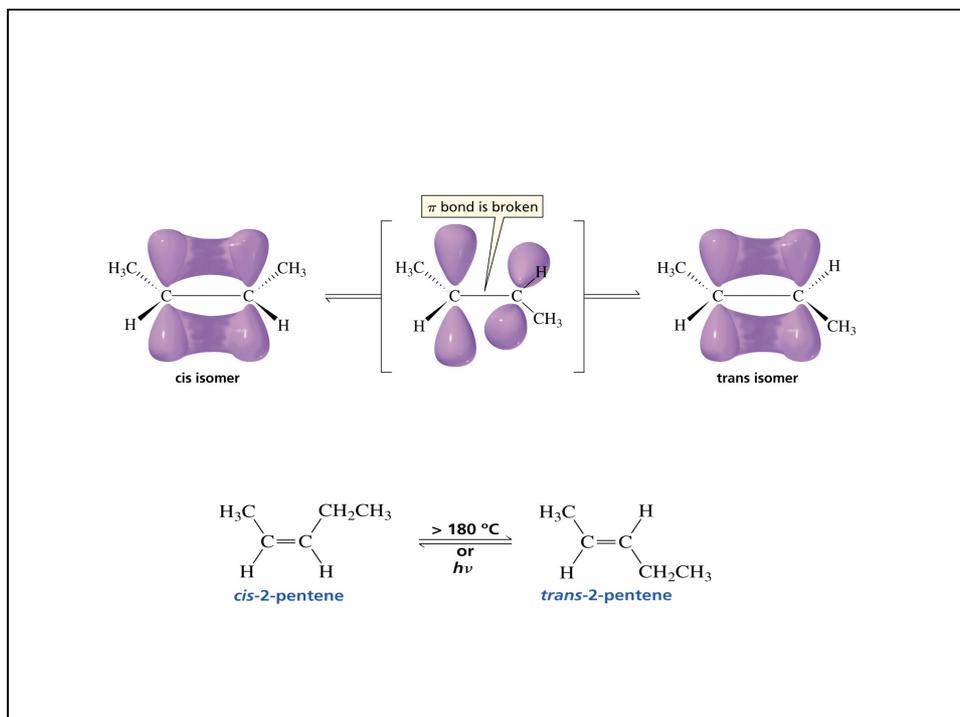
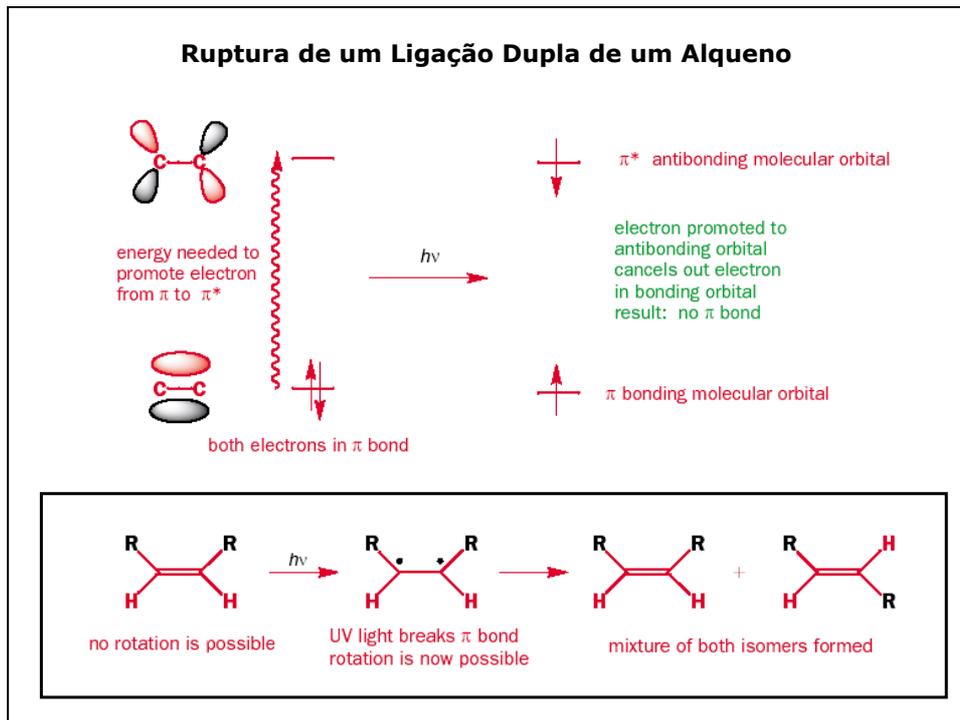
Estabilidade Relativa de Alquenos: Generalizações Importantes

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



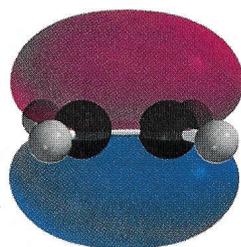
Estabilidade Relativa de Alquenos: Generalizações Importantes



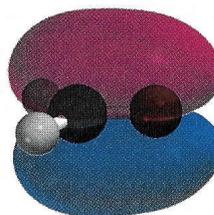


Aldeídos e Cetonas

- ✓ Grupo carbonílico pode ser compreendido como um análogo oxigenado de um alqueno



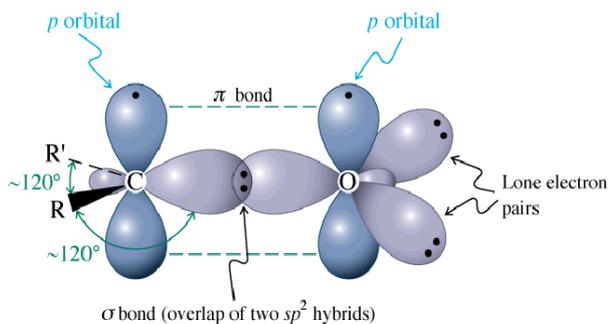
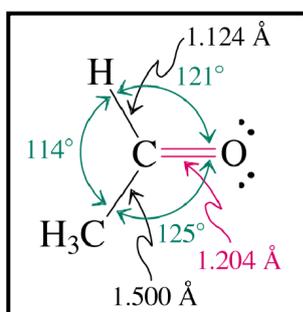
(a) Ethylene



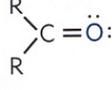
(b) Formaldehyde

Aldeídos e Cetonas

- ✓ Grupo funcional em aldeídos e cetonas é trigonal planar. Ângulos de ligação são aproximadamente 120°.
- ✓ Hibridização do C e do O é sp^2 .

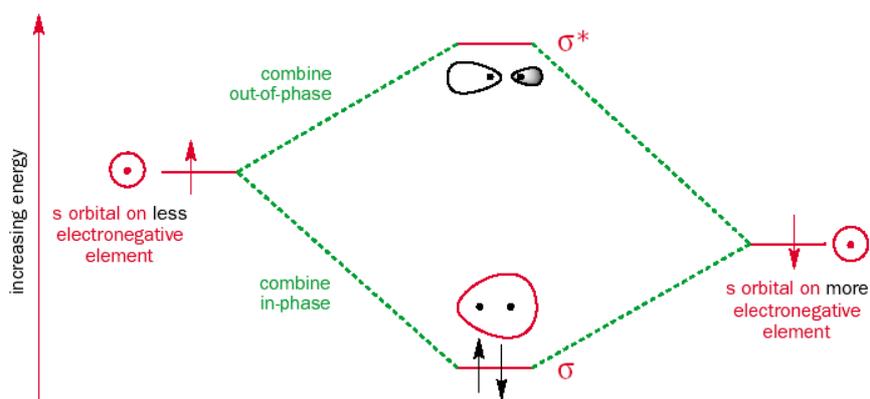


Como podem ser explicadas as diferenças nos comprimentos de ligação e de energia de ligação mostradas abaixo?

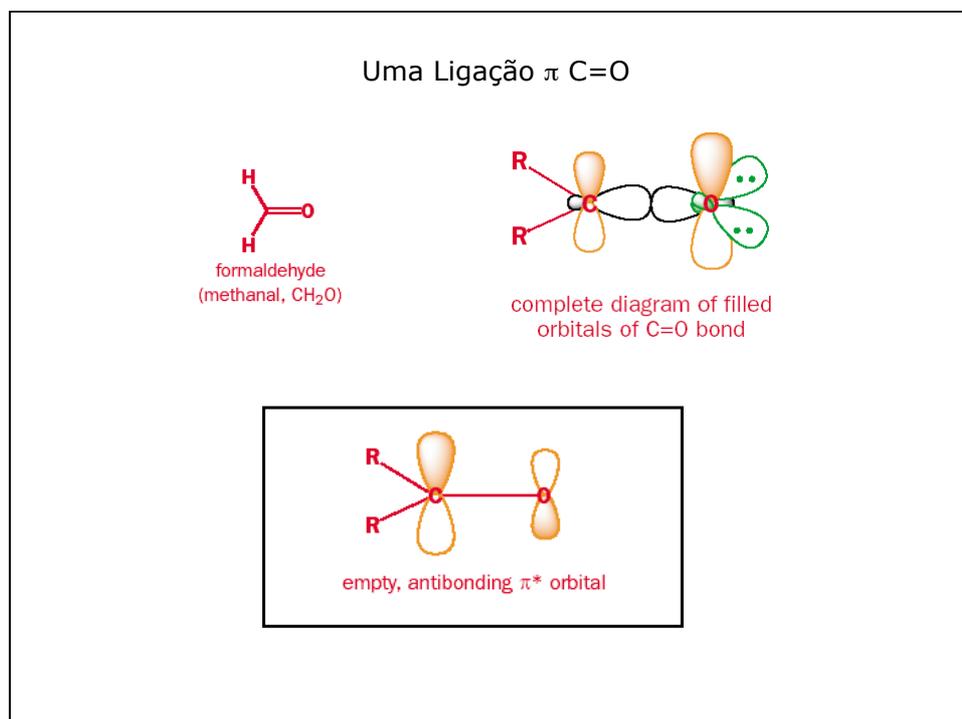
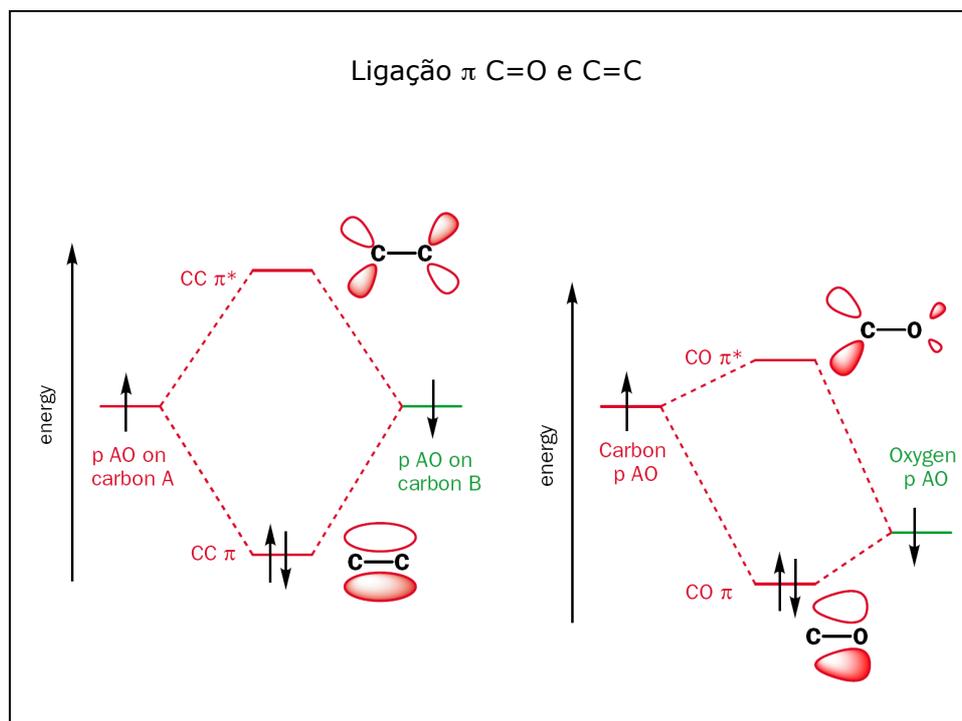
				
comprimento de ligação (Å)	~1,54	~1,32	~1,34	~1,21
força de ligação (kcal/mol)	83-85	85-91	146-151	173-181

Um alto valor de energia de ligação não implica necessariamente em baixa reatividade.

Orbitais moleculares para moléculas de eletronegatividade diferente:



The more electronegative an atom is, the lower in energy its AOs and so any electrons in them are held more tightly.



Como Seria o Diagrama Simplificado para Energia dos Orbitais Moleculares do Formaldeído?

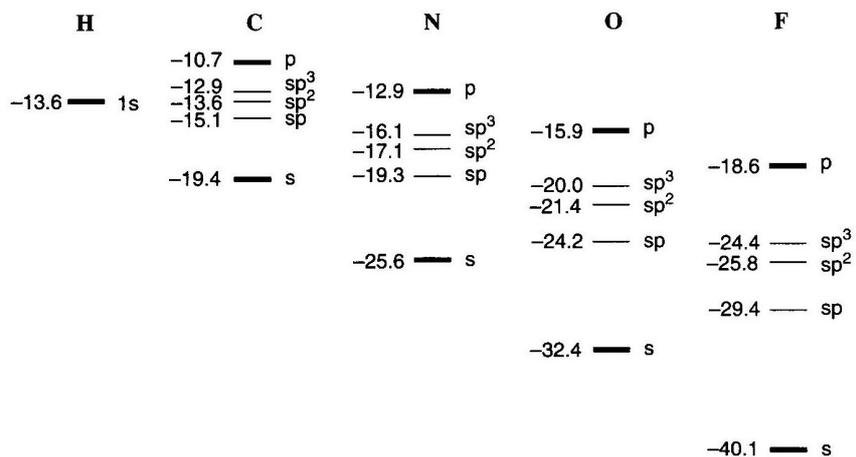
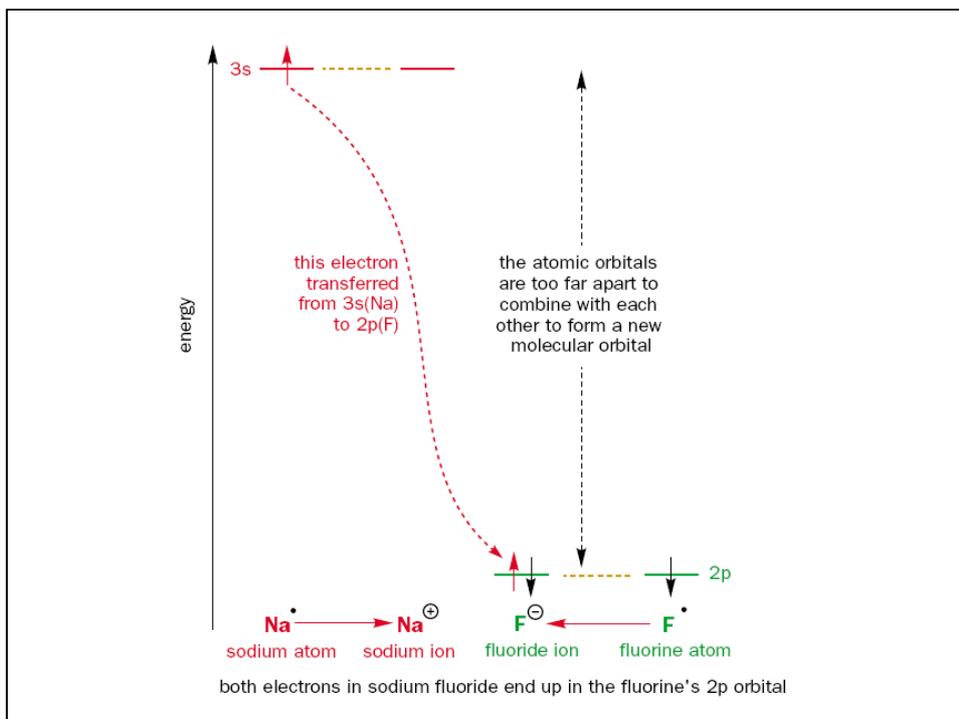
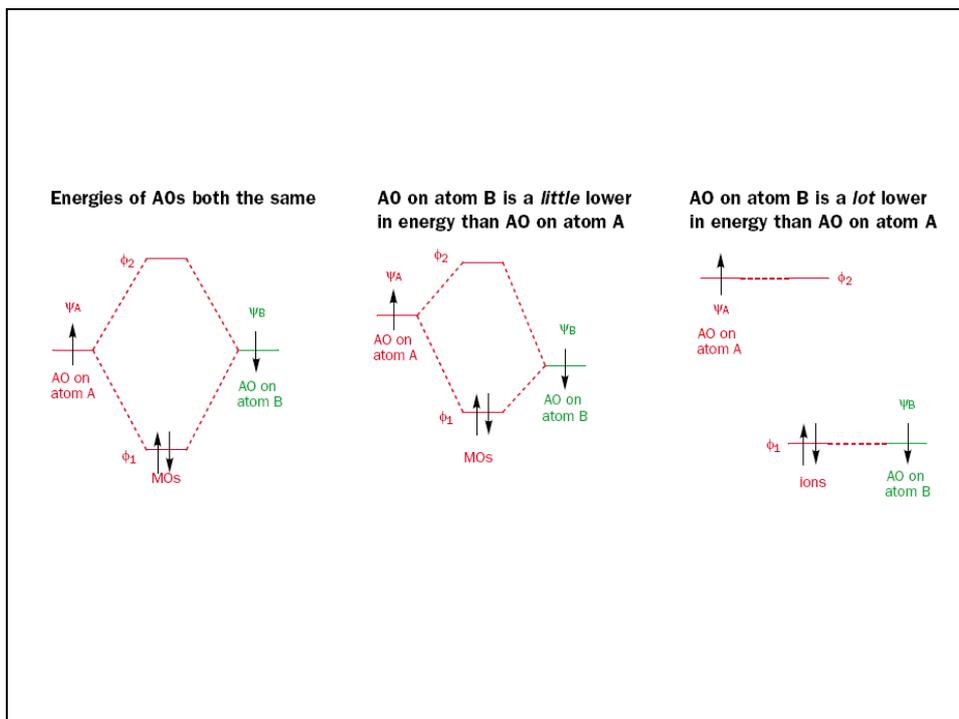


Fig. 1.57 Atomic orbital energies for hybrid orbitals in eV

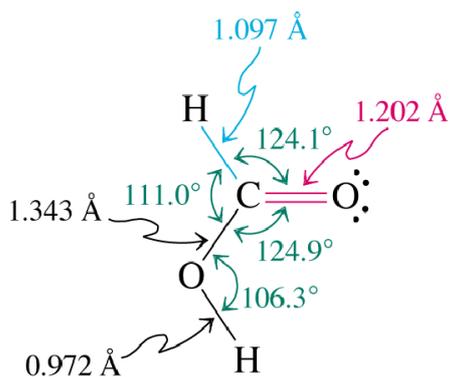
Para mais detalhes, vide: I. Fleming, "Molecular Orbitals and Organic Reactions, Reference Edition", Wiley, 2010, cap. 1.



Ácidos Carboxílicos

Ácido fórmico:

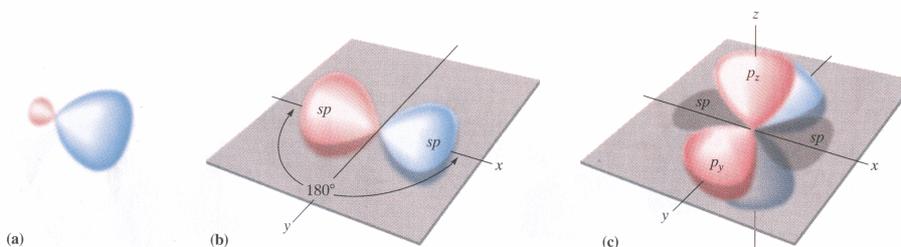
- i) planar;
- ii) carbono carbonílico é trigonal planar.

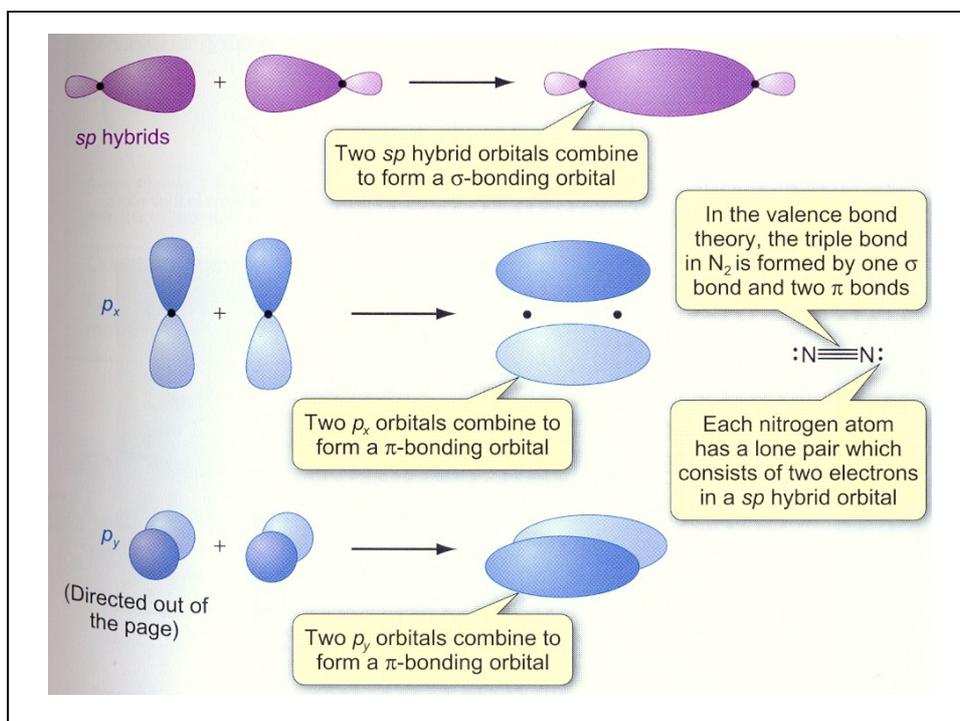
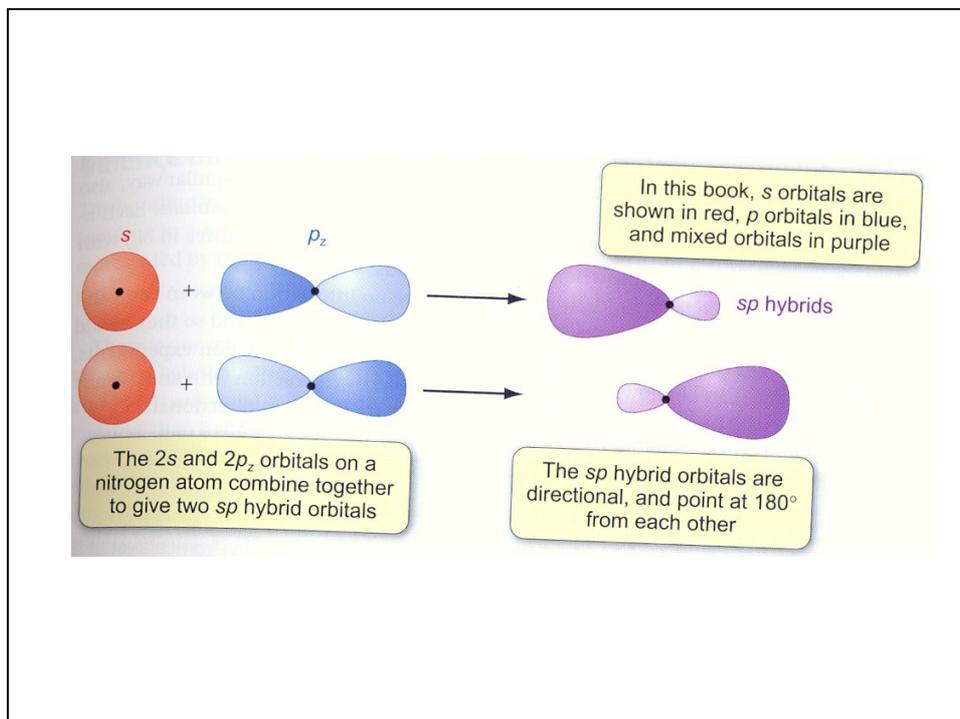


2.4. Orbitais Híbridos sp

Orbitais sp:

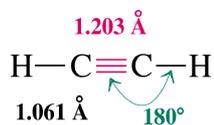
- i) Combinação de um orbital atômico s e de um orbital atômico p formam dois orbitais sp;
- ii) Os dois orbitais sp têm energia equivalente;
- iii) ângulos de ligação de aproximadamente 180 °.





Orbitais híbridos sp são usados na formação de ligações triplas

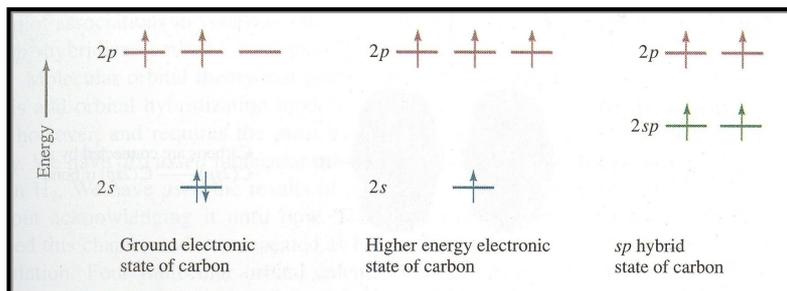
Exemplo: Etino (nome comum: acetileno)



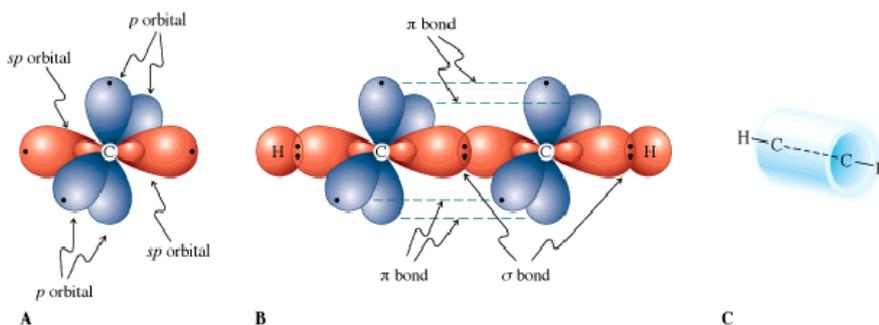
Três ligações carbono - carbono:

uma ligação σ (sp - sp)

duas ligações π (p - p)



Acetileno

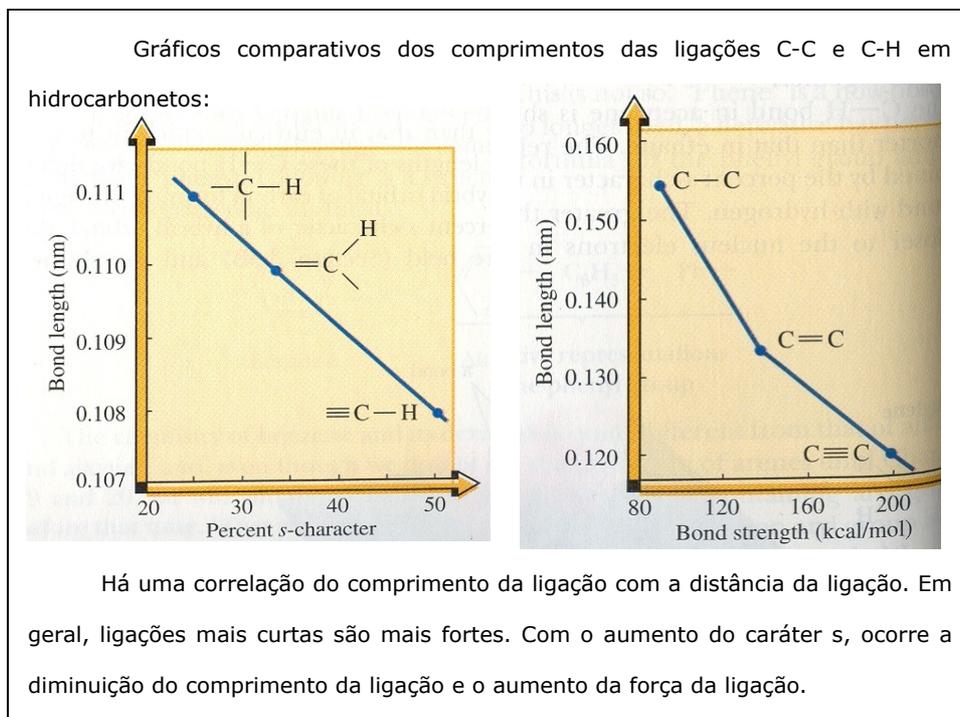


Como deve ser o Diagrama Simplificado para Energia dos Orbitais Moleculares do Acetileno?

Comparação das Energias e dos Comprimentos de ligações C-C e C-H em Hidrocarbonetos:

Molecule	Bond	Bond Orbital Overlap	Bond Length (Å)	Bond Strength [kcal/mol (kJ/mol)]
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	C—C	sp^3-sp^3	1.54	90 (377)
	C—H	sp^3-1s	1.11	98 (410)
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	C—C	$sp^2-sp^2, 2p-2p$	1.34	146 (611)
	C—H	sp^2-1s	1.10	104 (435)
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	C—C	$sp-sp, \text{two } 2p-2p$	1.21	200 (837)
	C—H	$sp-1s$	1.08	125 (523)

Ligações são menores com o aumento do caráter s, já que conforme a porcentagem de caráter s aumenta em um orbital híbrido, o orbital torna-se mais parecido com um orbital s e, conseqüentemente, é mantido mais fortemente pelo núcleo do que um orbital com menor caráter s.



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

Carga Formal

Carga Formal: carga de um átomo em um íon ou molécula poliatômica.

Determinação da carga formal:

- 1) Escrever a estrutura de Lewis
- 2) Para cada átomo verificar:

$$\text{Carga Formal} = \begin{matrix} \text{n}^\circ \text{ de elétrons de} \\ \text{valência no átomo} \\ \text{neutro não ligado} \end{matrix} - \left(\begin{matrix} \text{elétrons não} \\ \text{compartilhados} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{metade dos elétrons} \\ \text{compartilhados} \end{matrix} \right)$$

