



ESTRUTURA ELETRÔNICA E LIGAÇÃO QUÍMICA

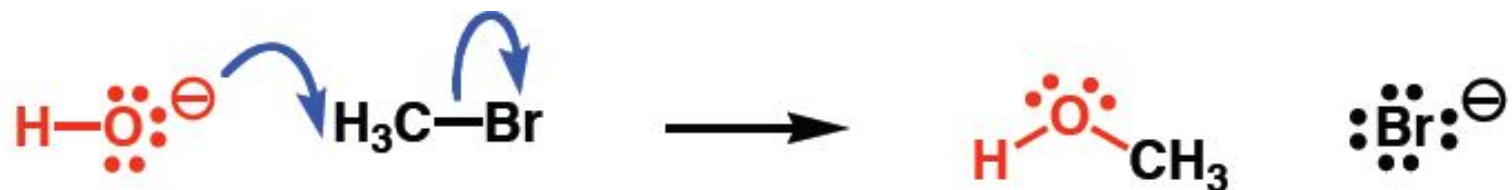
Objetivo:

Mudando de Macro para o Micro.....chegamos em:

- Localizar os elétrons e desenhar estruturas de Lewis
- Atribuir carga formal
- Descrever as ligações em termo de entrosamento de orbitais e a formação de ligações δ e π
- Perceber os efeitos de ligações diferentes nas estruturas e propriedades das moléculas
- Considerar as hibridações de orbitais no C, H, N e O
- Olhar para a ressonância e o movimento dos elétrons de forma que a Q Org se torne mais amigável (setas curvas)
- Comparar a acidez de moléculas orgânicas

Tipos de Ligações

A visão dos Químicos/Farmacêuticos no mundo das **ligações** é **ligações** sendo feitas e quebradas

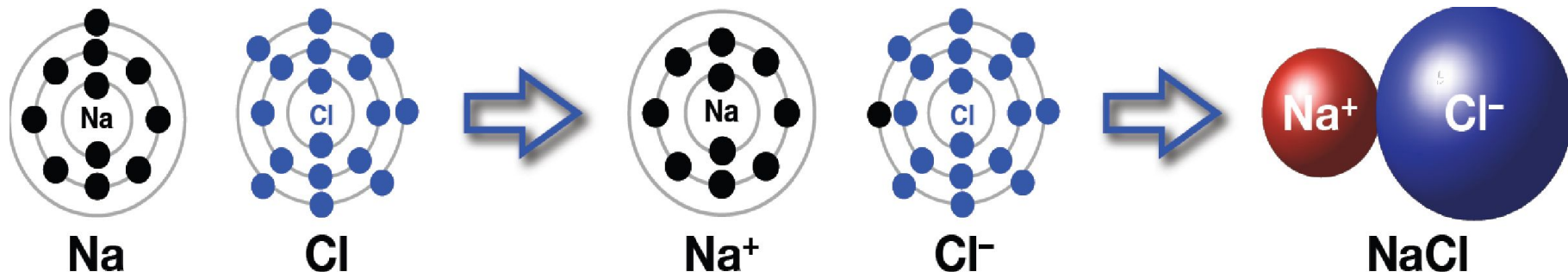


Mas o que significa ligação química e no que isso implica?

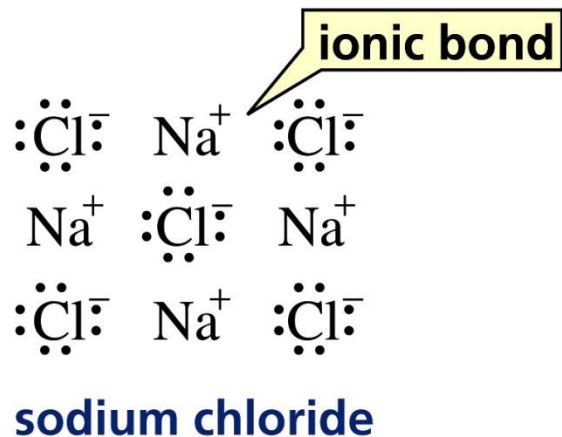
Ligações Iônicas:

Um átomo transfere um elétron para o outro

Ligação iônica é formada pela atração entre **cátions** e **ânions**



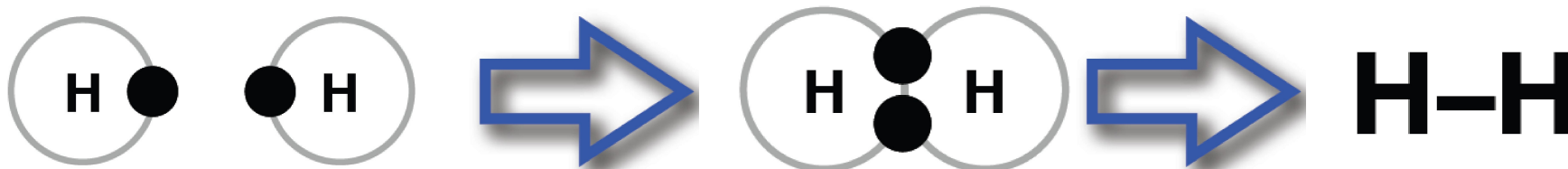
- Compostos iônicos são formados quando um elemento eletropositivo transfere elétron(s) para um elemento eletronegativo



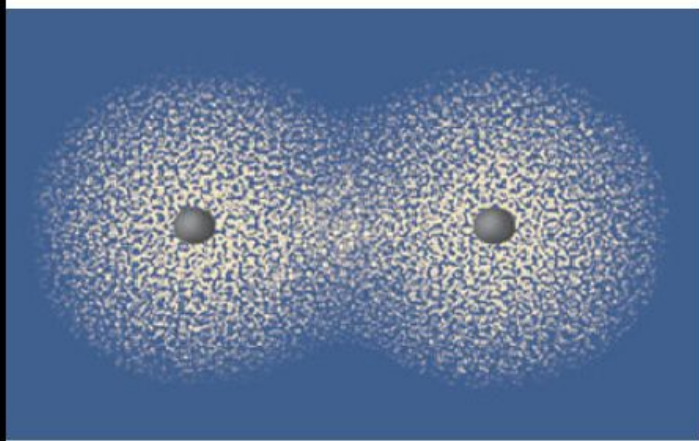
Ligação Covalente

Dois elétrons são divididos por dois átomos

Assim, a ligação (e a linha —) representa dois elétrons

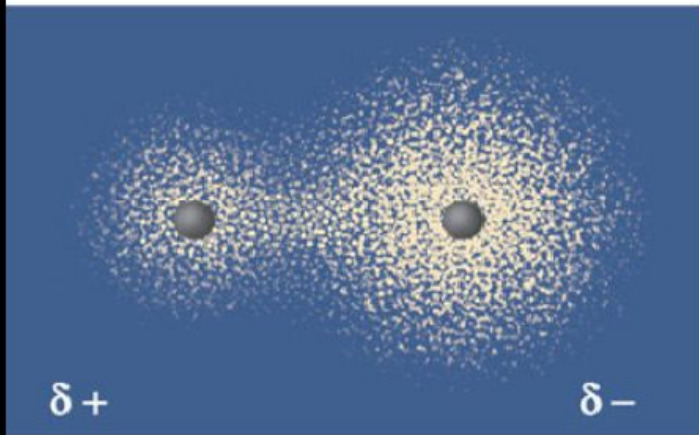


LIGAÇÃO COVALENTE APOLAR



a)

LIGAÇÃO COVALENTE POLAR



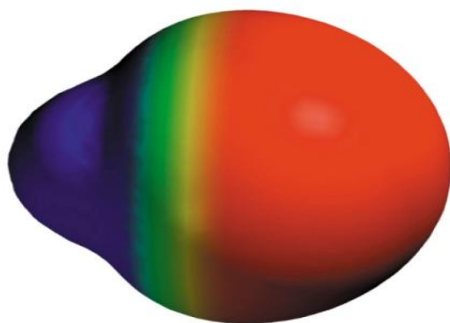
$\delta +$

$\delta -$

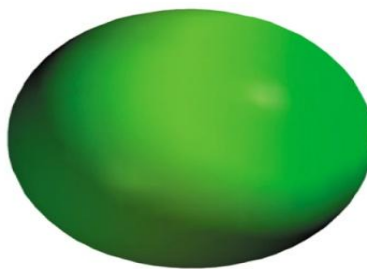


b)

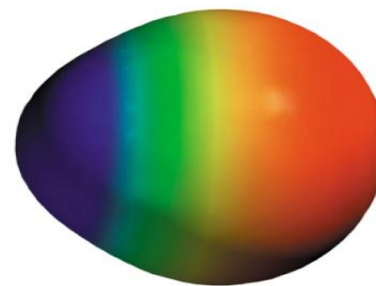
Mapas dos Potenciais Eletrostáticos



LiH



H₂

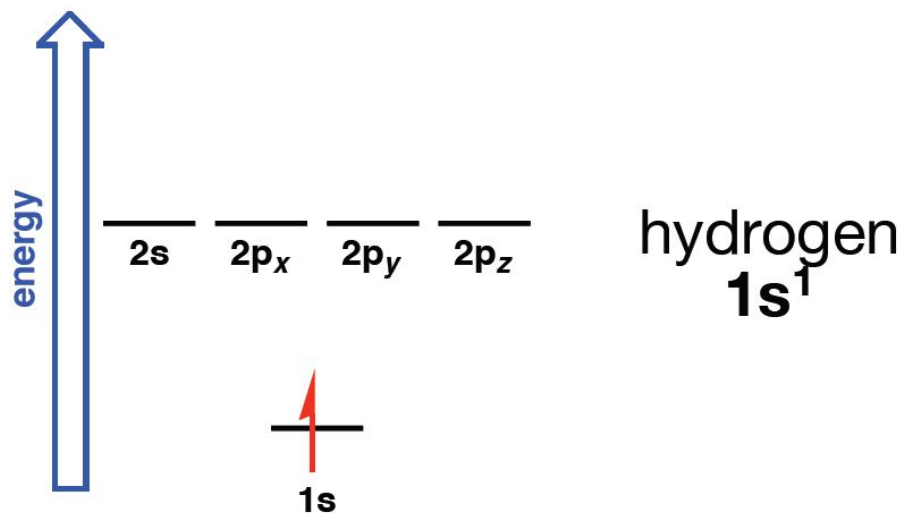


HF

red < orange < yellow < green < blue
most negative electrostatic potential most positive electrostatic potential

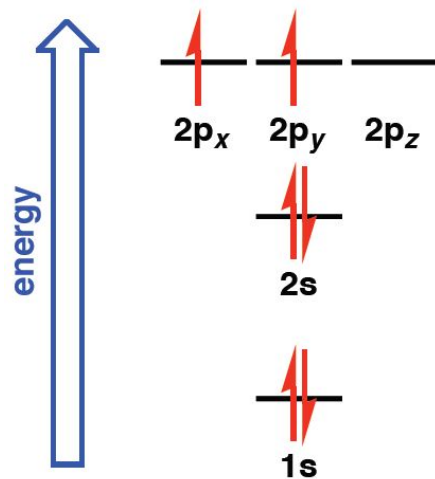
Configuração Eletrônica

1																	18		
1																	He		
H																			
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	



Configuração Eletrônica

1																18	
H																He	
2																	
Li	Be																
13	14	15	16	17													
B	6 C	N	O	F												Ne	
Na	Mg																
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12								
Al	Si	P	S	Cl												Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr



Dipolo

- Uma ligação polar tem lados positivos e negativos

$$\text{Momento de dipolo (D)} = \mu = e \times d$$

(*e*) : carga no átomo

(*d*) : distância entre duas cargas

Table 1.4 The Dipole Moments of Some Commonly Encountered Bonds

Bond	Dipole moment (D)	Bond	Dipole moment (D)
H—C	0.4	C—C	0
H—N	1.3	C—N	0.2
H—O	1.5	C—O	0.7
H—F	1.7	C—F	1.6
H—Cl	1.1	C—Cl	1.5
H—Br	0.8	C—Br	1.4
H—I	0.4	C—I	1.2

Dipolo

1- Use os símbolos δ^+ e δ^- para mostrar a direção da polaridade da ligação

indicada em cada uma das seguintes substâncias abaixo.

Exemplo: $\overset{\delta^+}{\text{H}_3\text{C}}-\overset{\delta^-}{\text{OH}}$

A. HO-H

B. F-Br

C. $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$

D. $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$

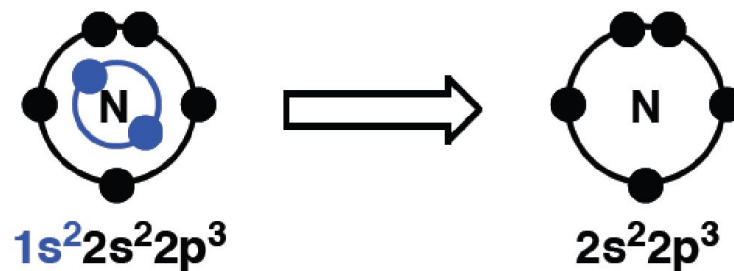
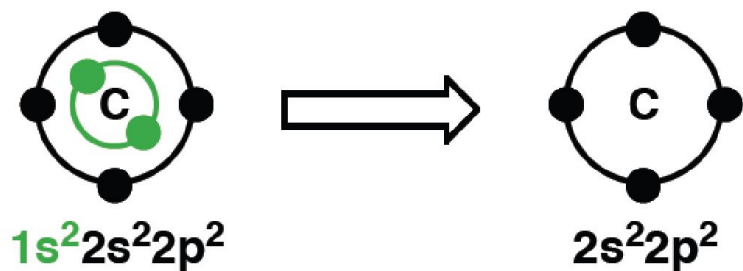
E. HO-Br

F. $\text{H}_3\text{C}-\text{MgCl}$

G. I-Cl

D. $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$

Elétrons de Valência

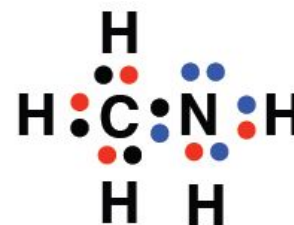
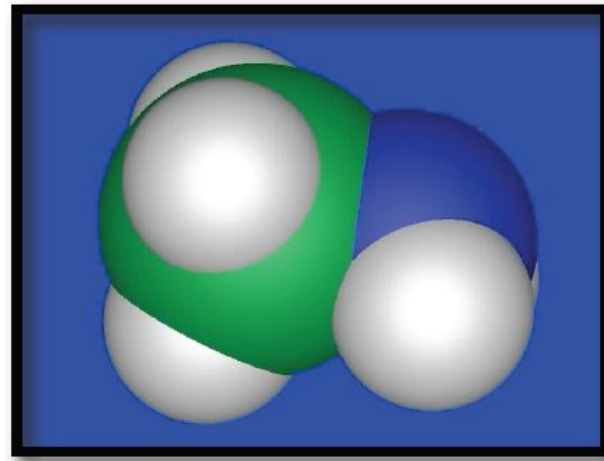
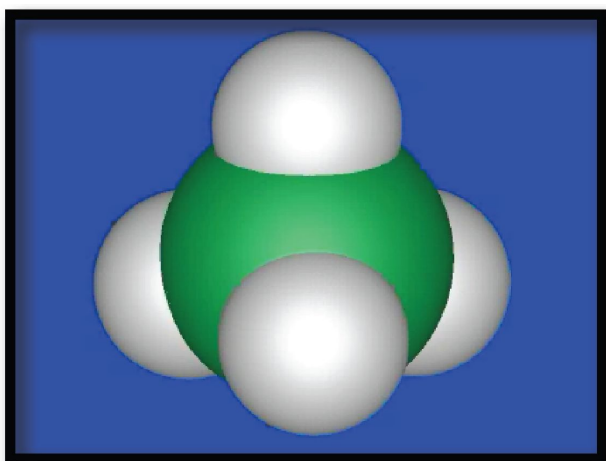
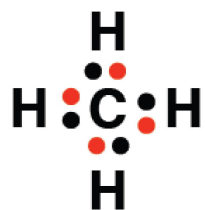


valence
electrons

	1	2	3	4	5	6	7	8
	H							He
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne

Elétrons de Valência: estão na camada de mais alta energia

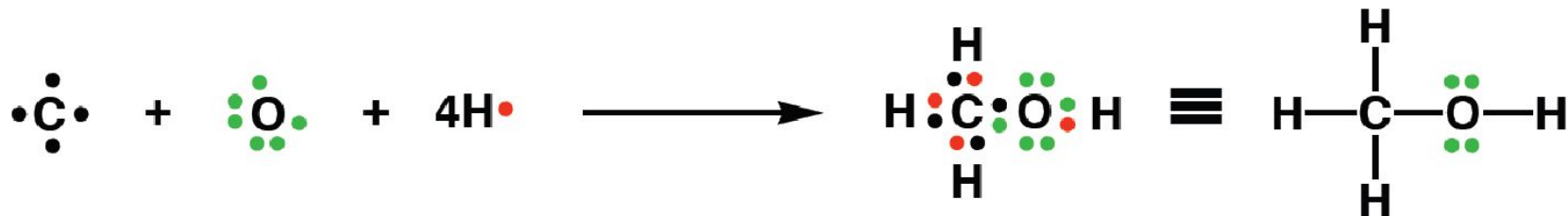
Nos dá uma boa idéia de como a molécula ou átomo irá se ligar



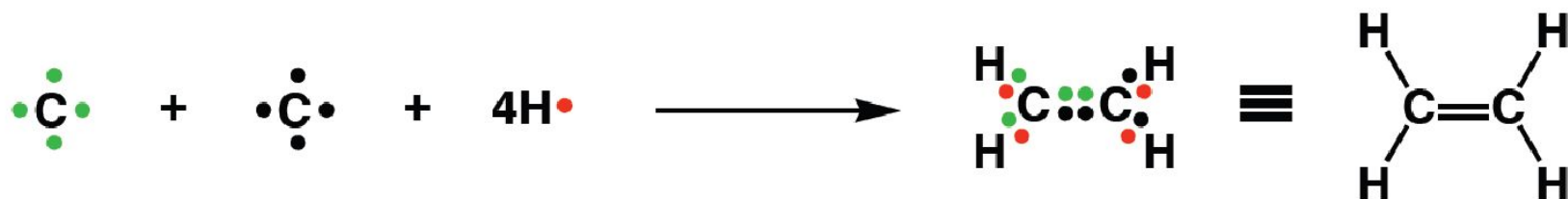
8 é um número mágico

Estruturas de Lewis

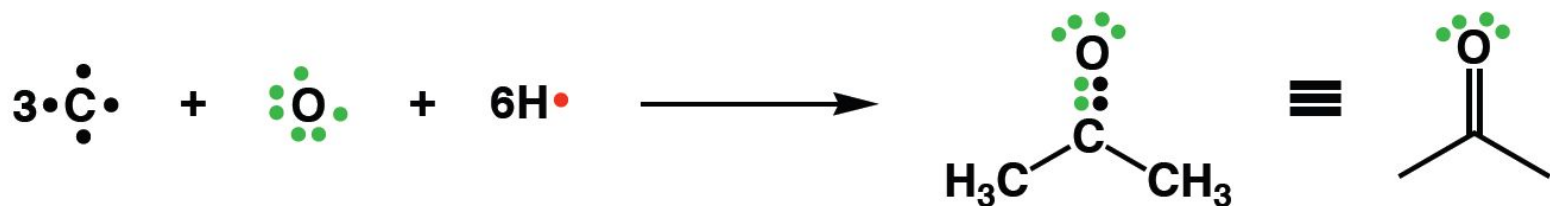
Methanol CH₃OH



Ethene CH₂CH₂



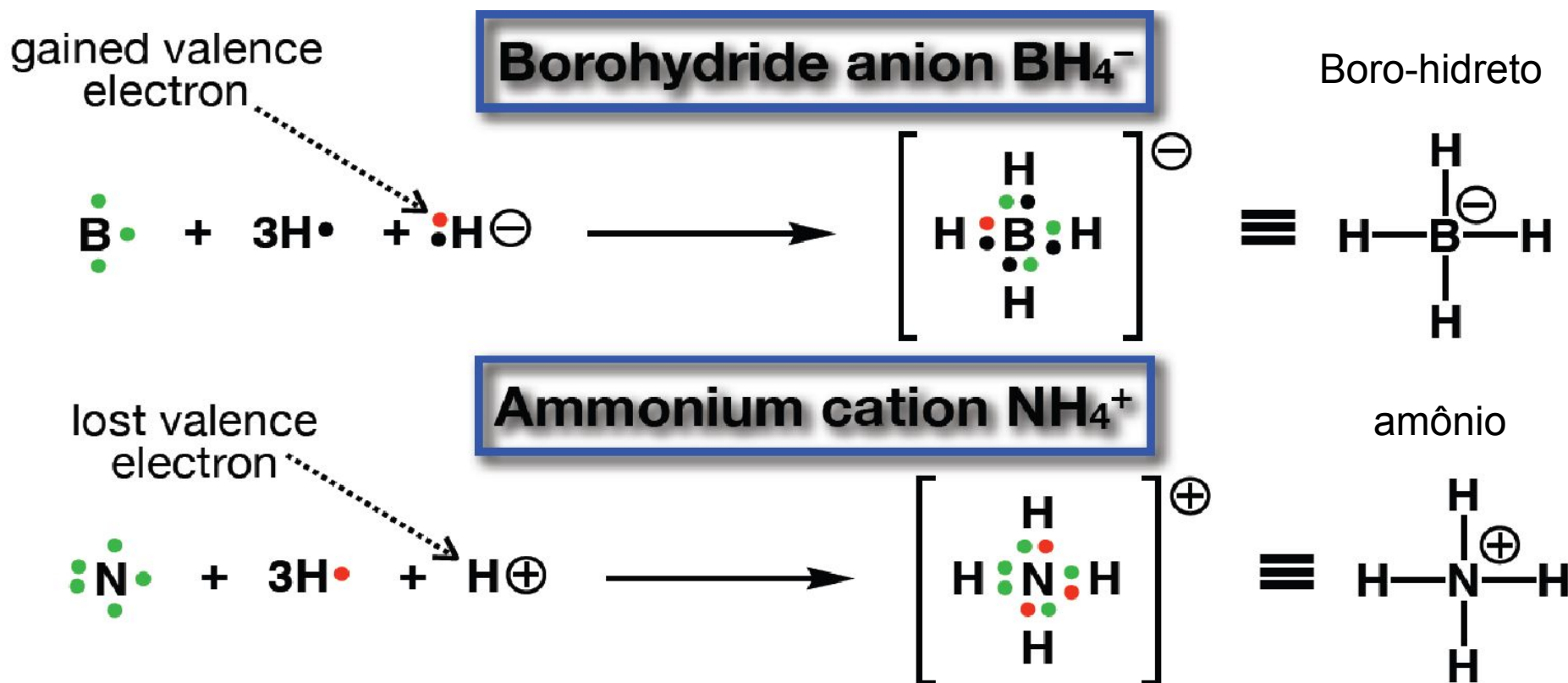
Acetone CH₃COCH₃



- Os átomos de carbono não estão carregados, embora estejam dividindo os 4 e⁻
- Pares de elétrons livres são e⁻ de valência que não estão divididos

Estruturas de Lewis

Nos Íons os elétrons de valência foram **ganhos (-)** ou **perdidos (+)**

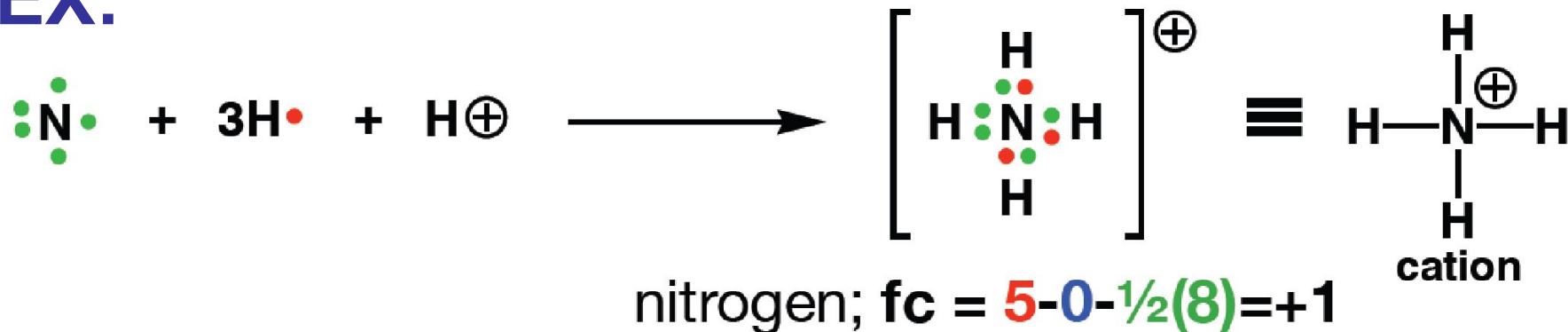


Carga Formal

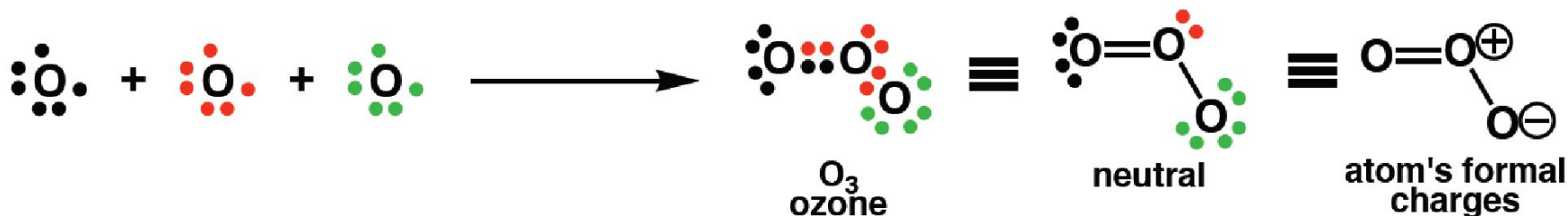
- Até aqui vimos se uma molécula era carregado ou não e, na realidade, sendo a carga espalhada sobre toda a molécula.
- É útil 'localizar' / saber em que átomo a carga está localizada, ou seja, atribuir a **carga formal - FC**

$$CF = \boxed{\text{númro de elétrons de valência}} - \boxed{(1/2)\text{número de elétrons compartilhados}} - \boxed{\text{número de elétrons não compartilhados}}$$

EX:



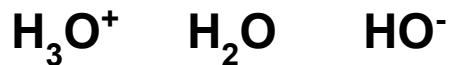
Carga Formal



left-hand oxygen; $fc = 6 - 4 - \frac{1}{2}(4) = 0$
central oxygen; $fc = 6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +1$
right-hand oxygen; $fc = 6 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -1$

Exercícios: Atribuir a carga formal para o C e O das moléculas abaixo

-Etano ; Metano



-Cátion metila (carbocátion)

-Radical metila

-Ânion metila (carbânion)

Orbitais atômicos

-Até aqui tivemos uma idéia onde os elétrons (e ligações) estão....

-Mas, como eles são formados ?

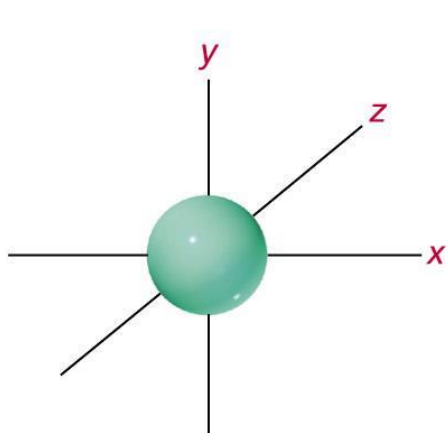
-Existe diferentes modelos....veremos uma versão bem simplificada

-Somente dois elétrons por orbital (um de spin $+1/2$ e outro de spin $-1/2$)

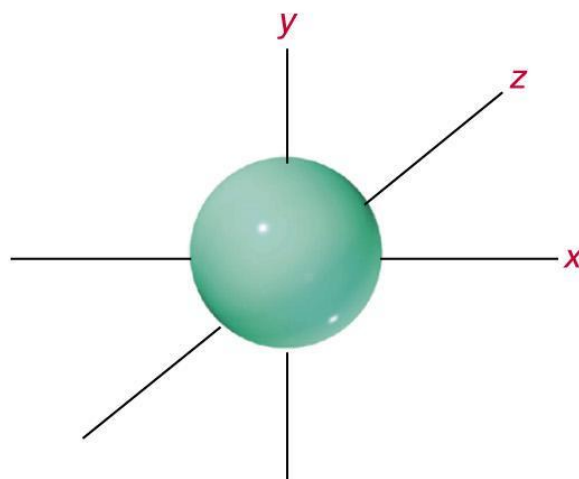
Orbitais atômicos

Um orbital é uma região tridimensional em torno do núcleo onde há grande probabilidade de se encontrar elétrons (>90%).

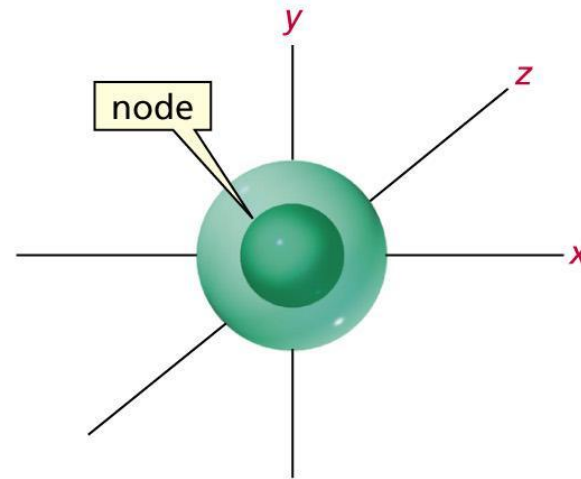
O Orbital S



1s atomic orbital



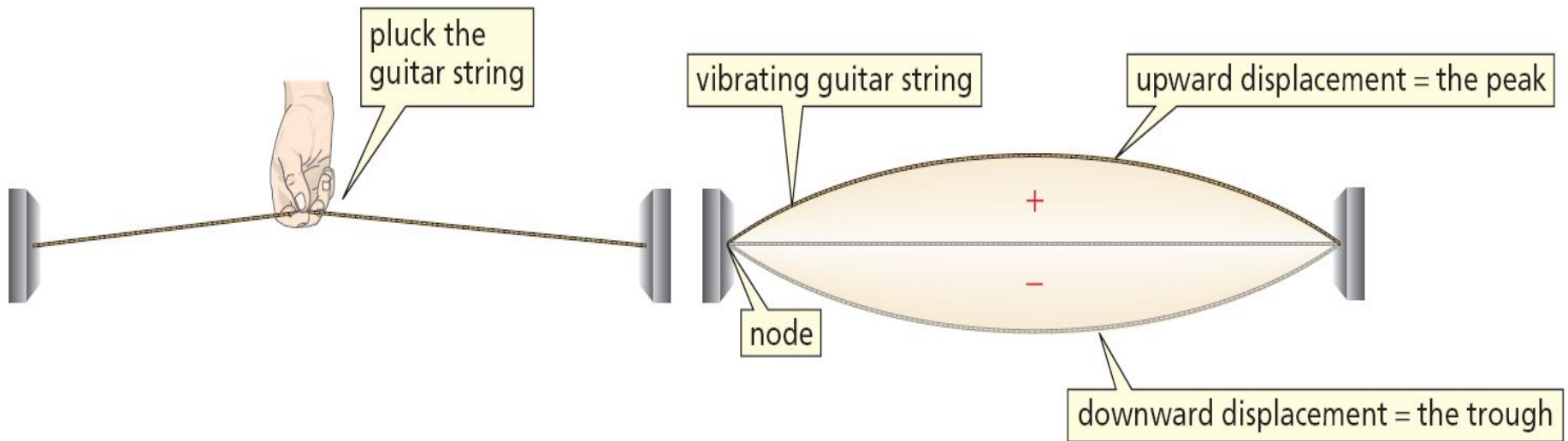
2s atomic orbital
node not shown



2s atomic orbital
node shown

Consideremos que os elétrons têm propriedades tanto de partículas como de ondas.

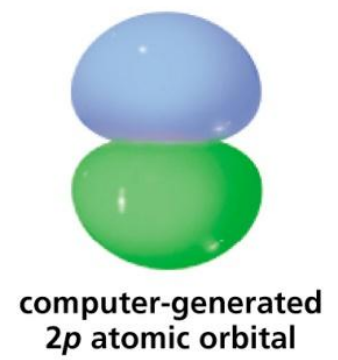
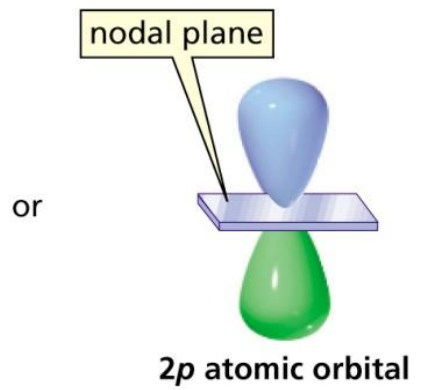
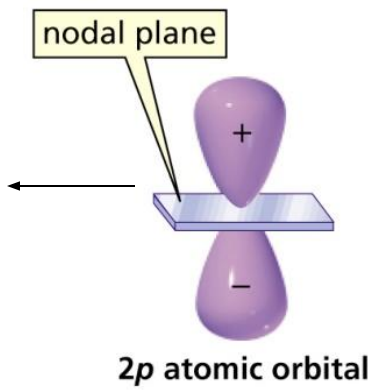
Nodo é a região onde uma onda estacionária tem amplitude zero.



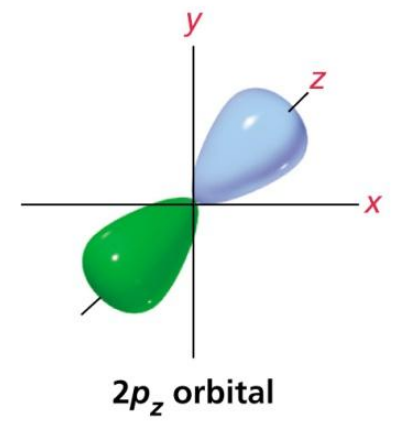
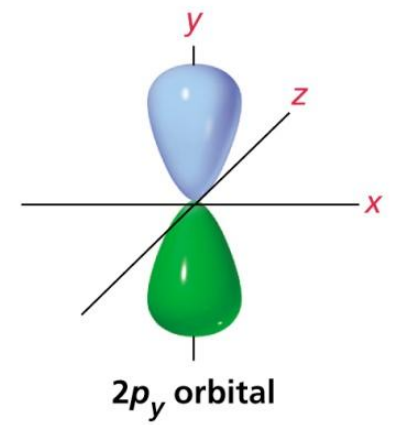
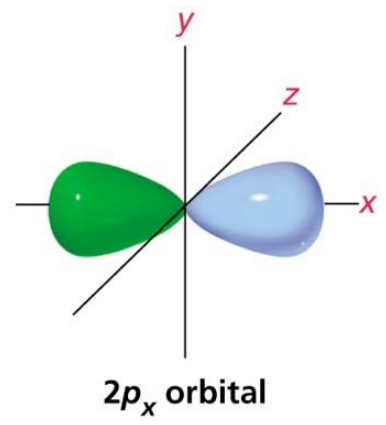
O Orbital p

Orbitais atômicos p têm dois lobos que estão em fases opostas.

Cargas + e -
apenas indicam
a fase do orbital

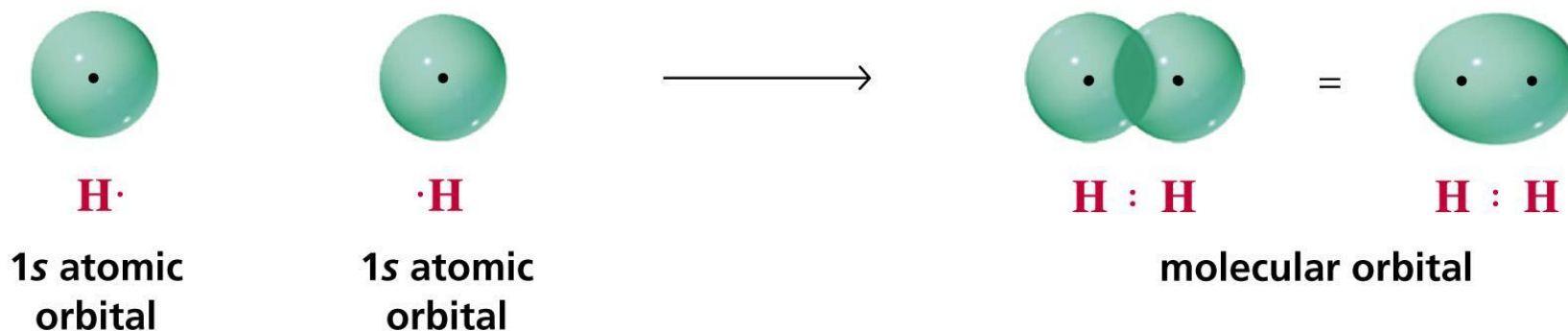


Existem três orbitais atômicos p ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$)



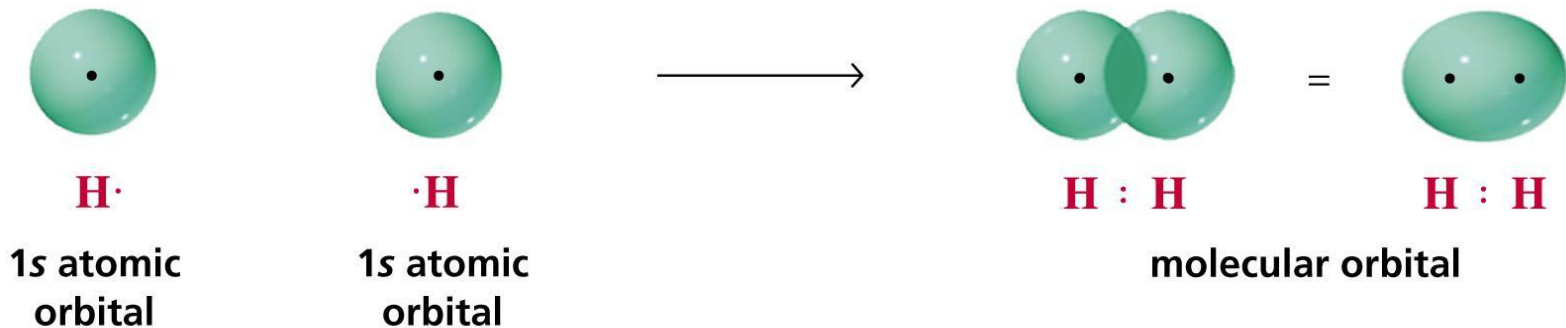
Orbitais Moleculares (OM)

- A teoria do orbital molecular (OM) articula a tendência dos átomos em completar o octeto pelo compartilhamento de elétrons (modelo de Lewis) com suas propriedades de onda, designando os elétrons para um volume do espaço chamado orbital.
- Ligações covalentes resultam da combinação de orbitais atômicos para formar *orbitais moleculares*



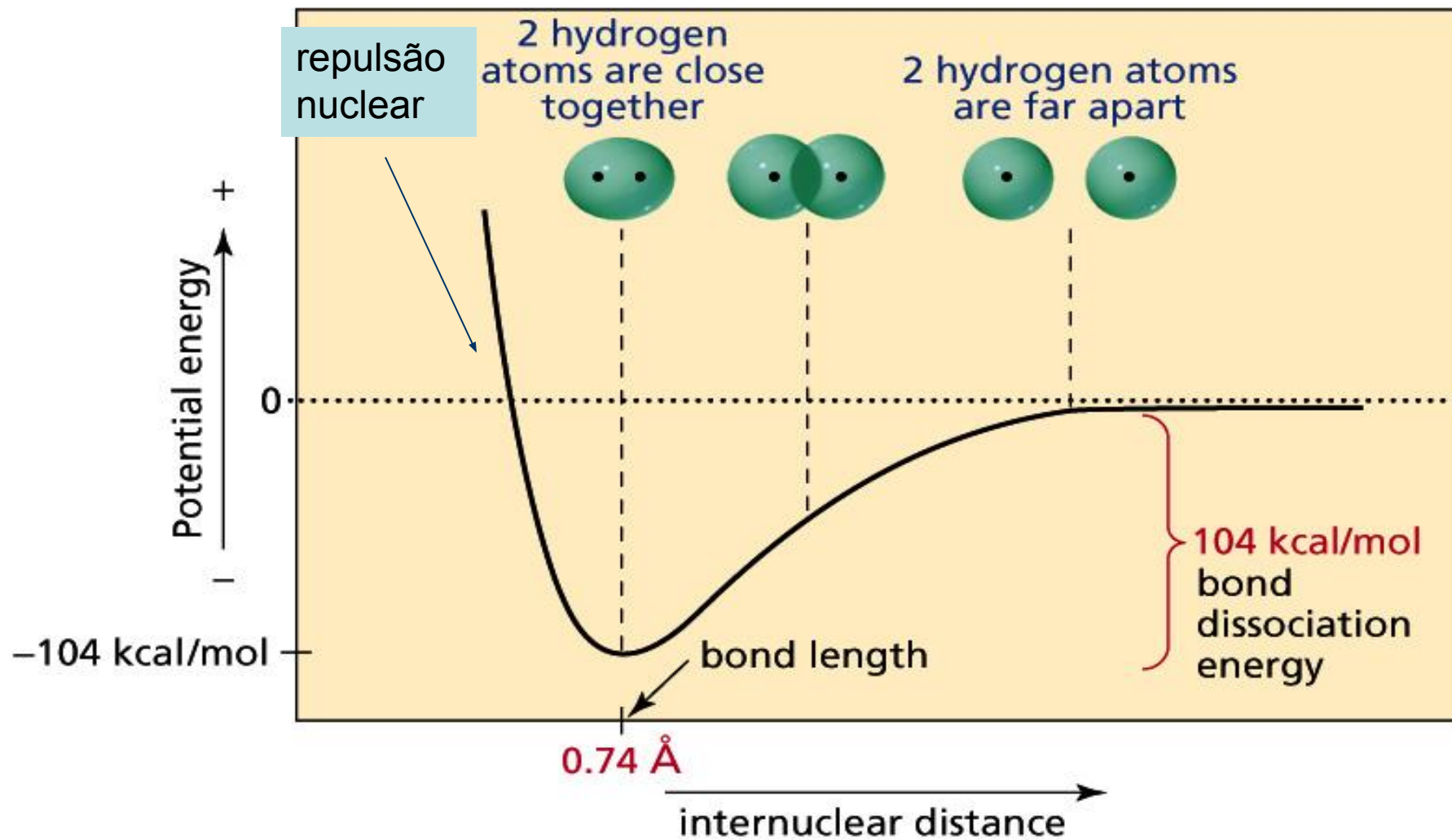
Orbitais Moleculares (OM)

- Os OMs pertencem a molécula inteira



- Ligação σ : formada pela sobreposição de dois orbitais s
- Força da ligação/dissociação da ligação: energia requerida para quebrar a ligação ou energia liberada quando uma ligação é formada.

Mudança na energia que ocorre quando dois orbitais atômicos 1s se aproximam um do outro. A distância internuclear no mínimo de energia é o comprimento da ligação covalente H-H.

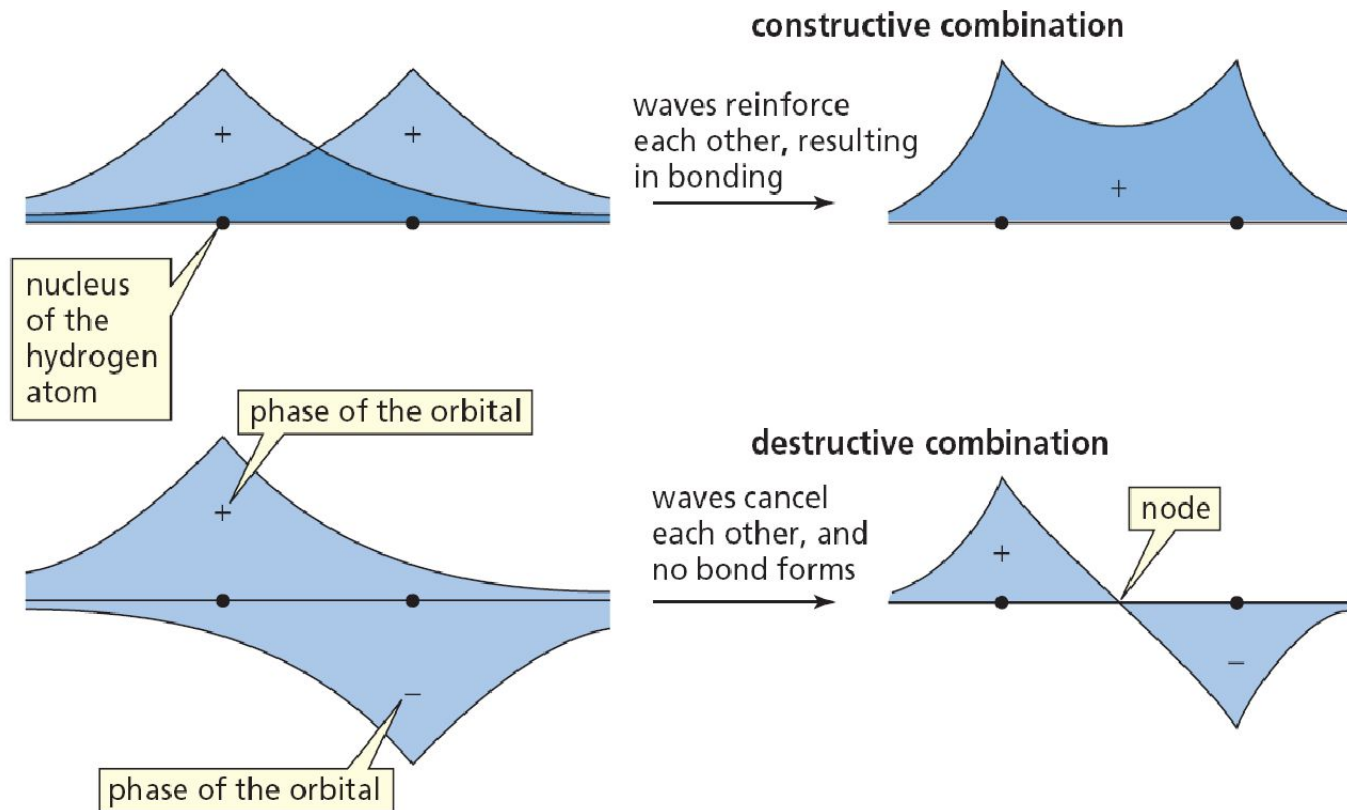


Orbitais atômicos podem se combinar de duas maneiras diferentes: construtiva e destrutiva.

Combinação construtiva: Sobreposição em fase forma um OM ligante

Combinação destrutiva: Sobreposição fora de fase forma um OM antiligante.

As funções de onda de dois átomos de hidrogênio podem interagir para reforçar, ou aumentar, uma à outra (acima) ou podem interagir para cancelar uma à outra (abaixo).



Sobreposição em fase forma um OM, uma sobreposição fora de fase forma um OM antiligante

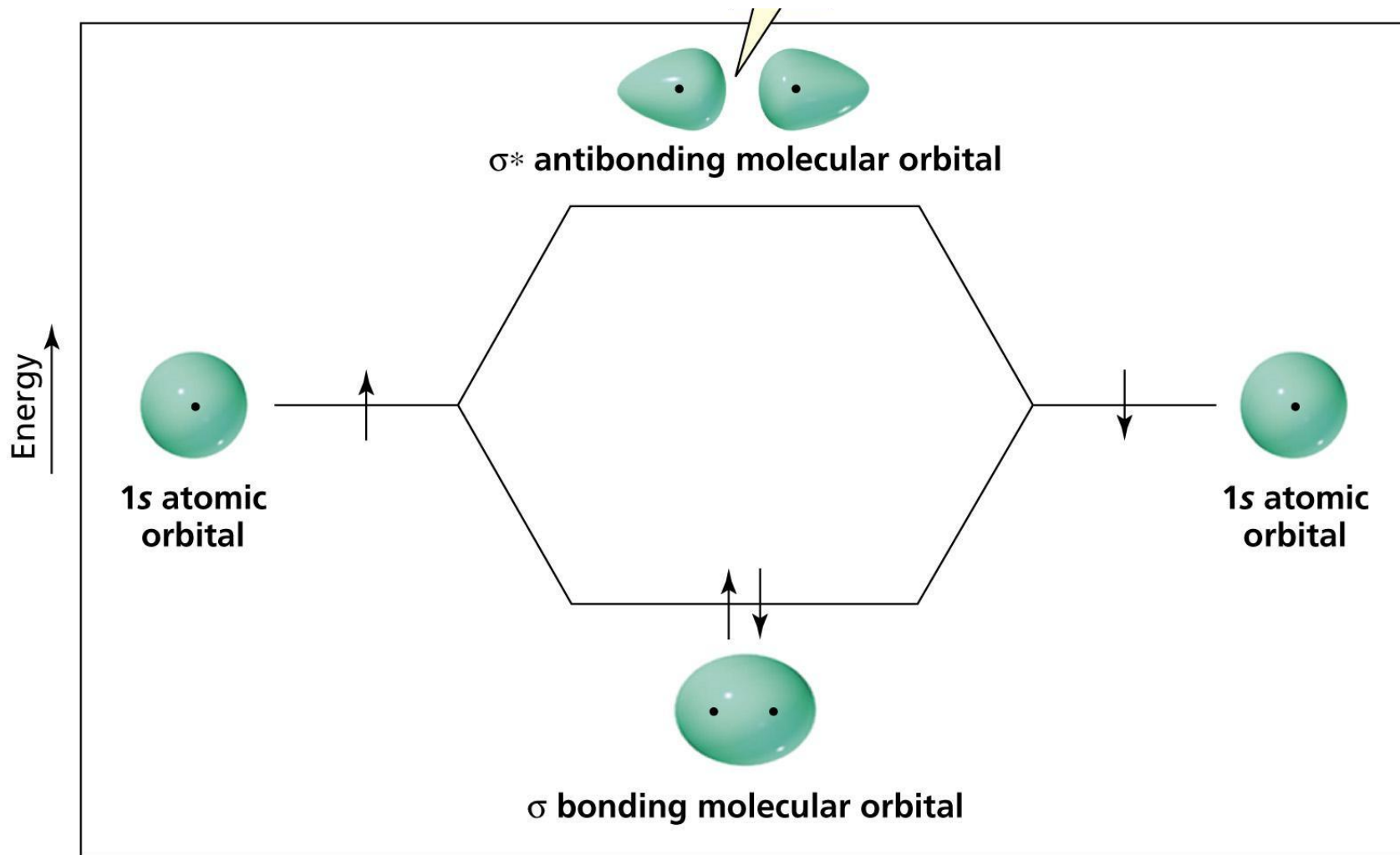
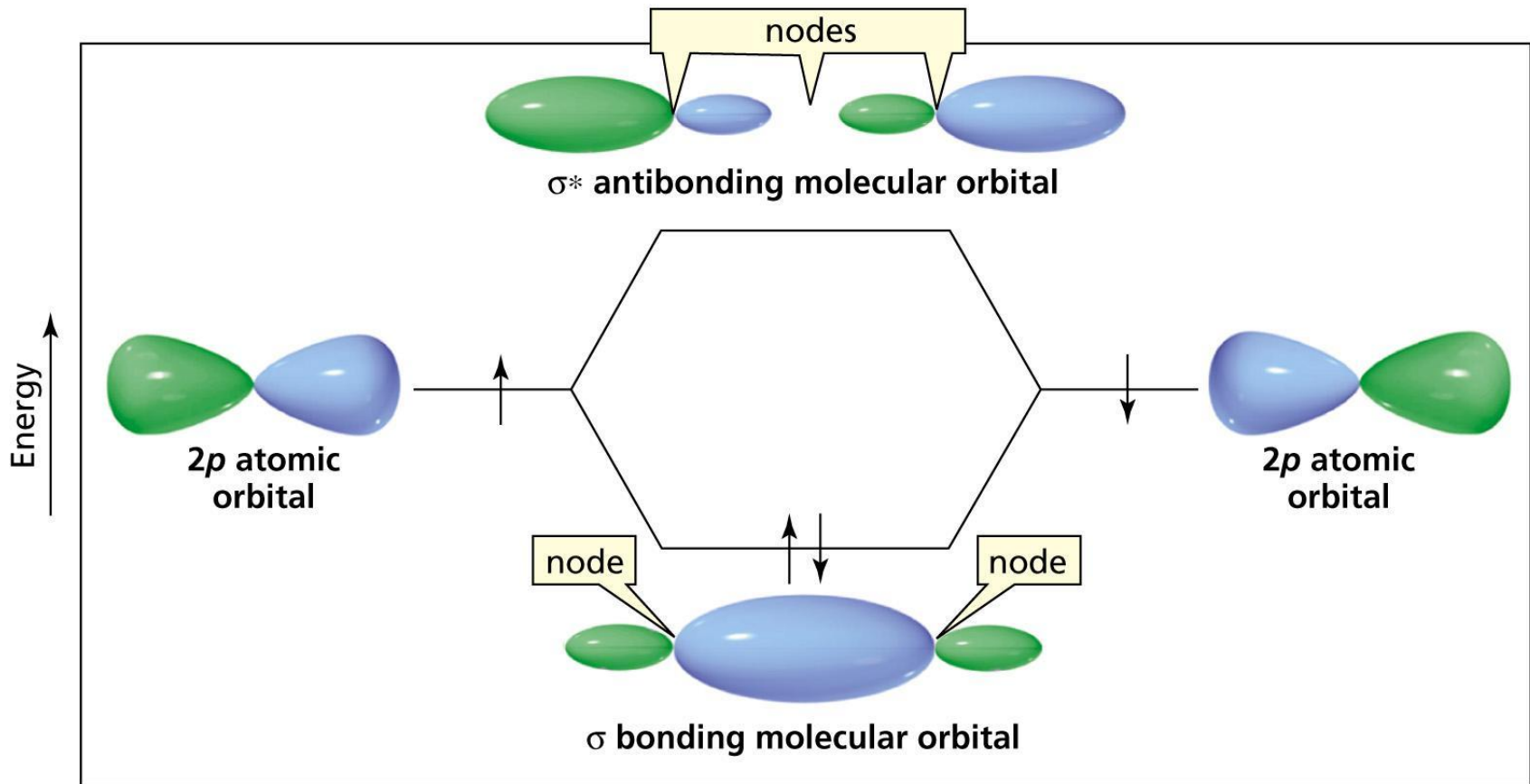


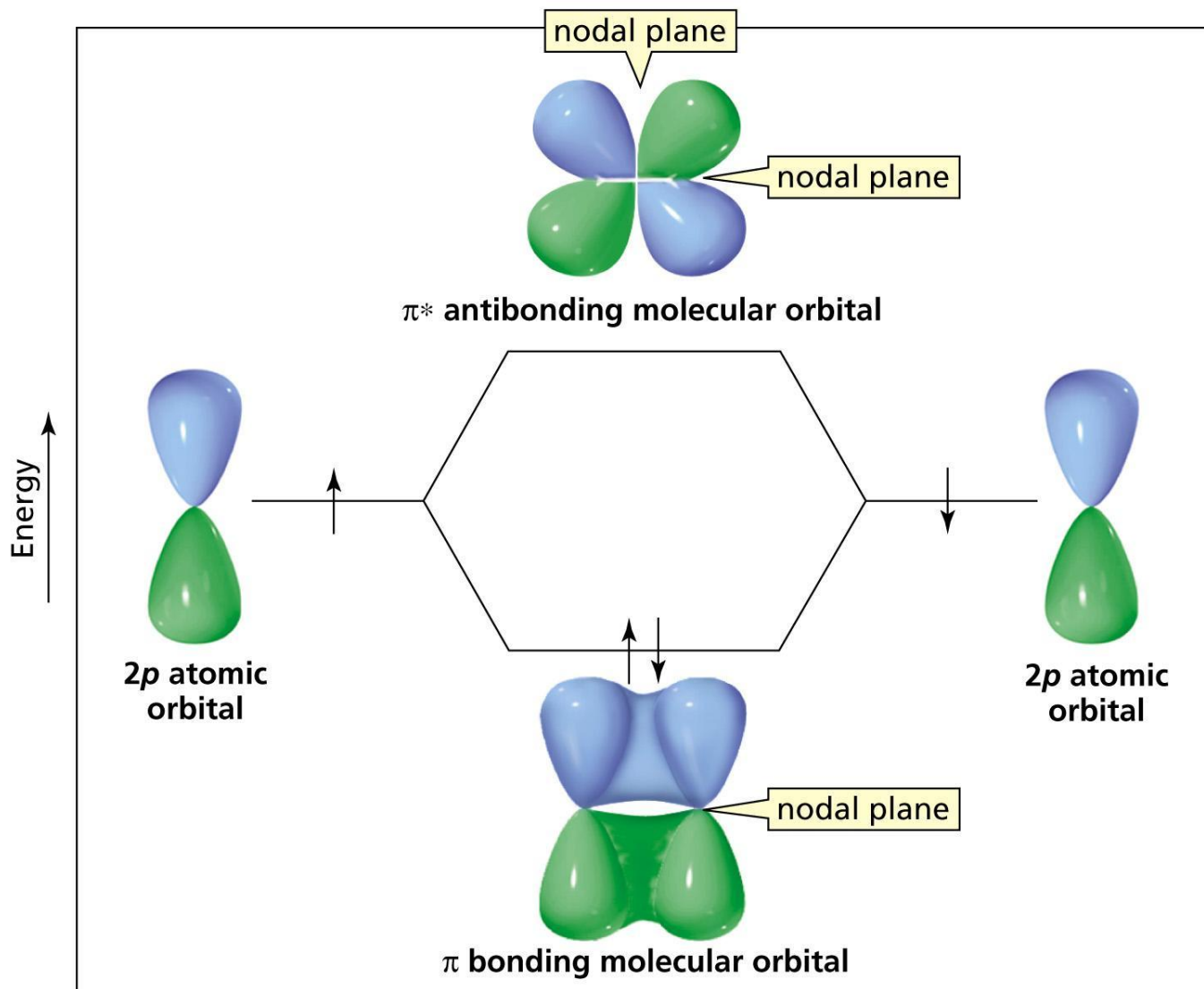
Diagrama de orbital molecular

A ligação **sigma** (σ) é formada através sobreposição frontal de dois orbitais p

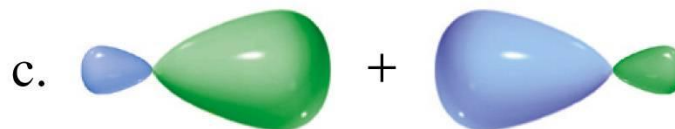
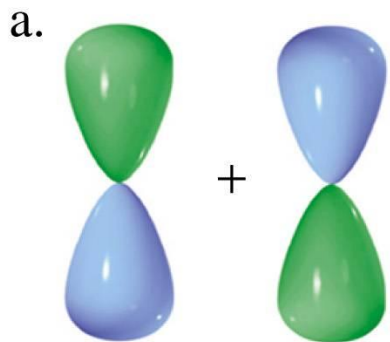


Uma ligação σ é mais forte que uma π

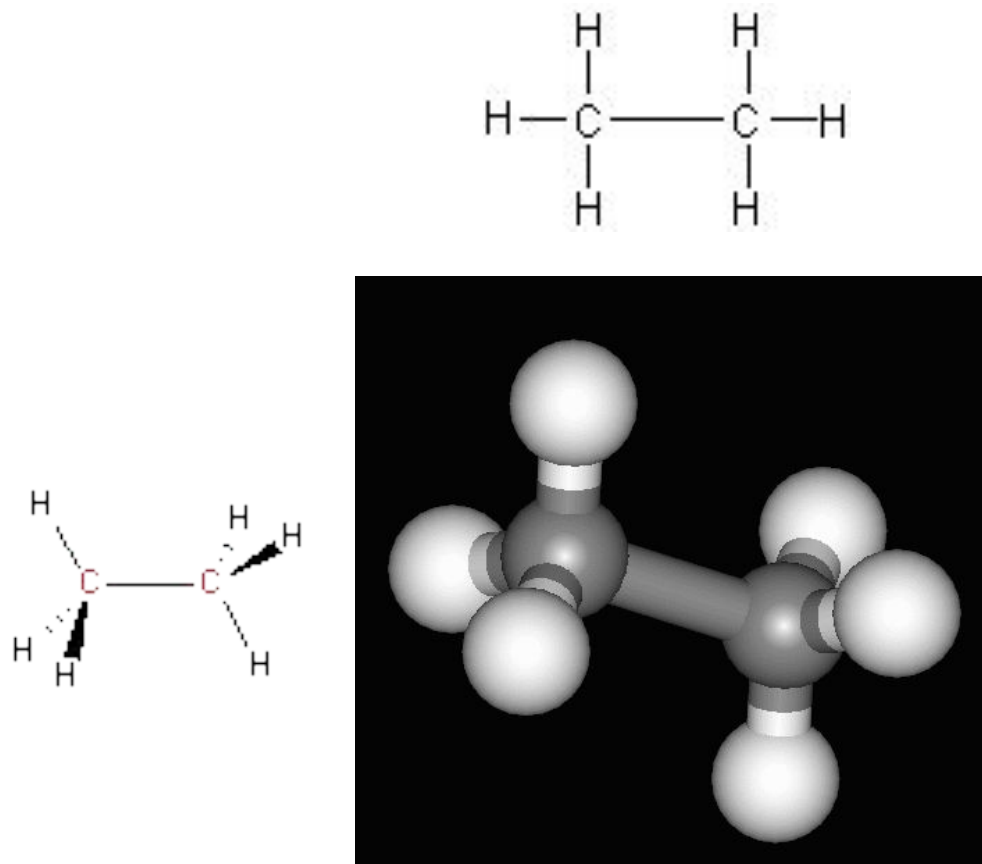
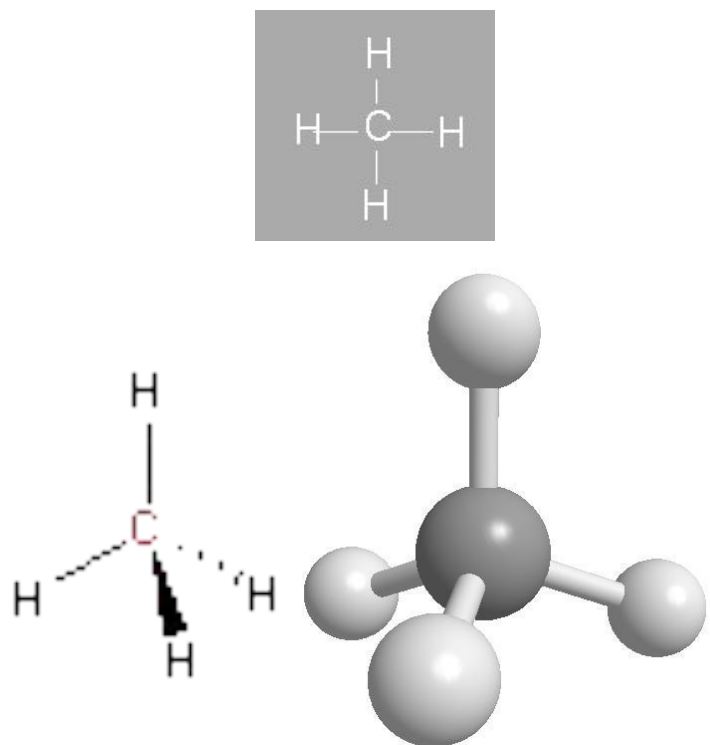
A ligação π (π) é formada através da sobreposição lateral de dois orbitais p paralelos



Exercício: Indique o tipo de orbital molecular (σ , σ^* , π ou π^*) resultante da combinação dos orbitais conforme indicado abaixo:



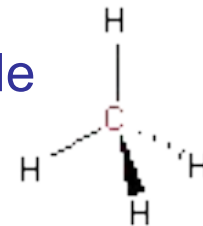
Ligação no Metano e no Etano: Ligação Simples



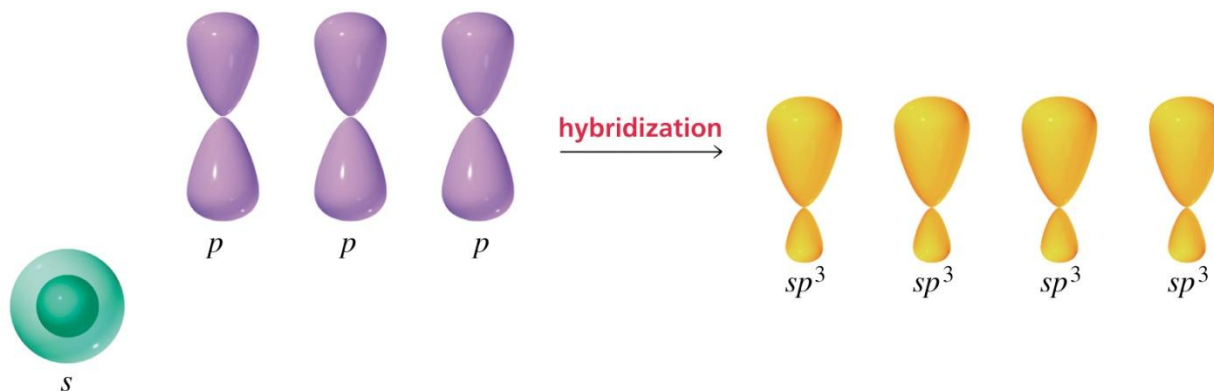
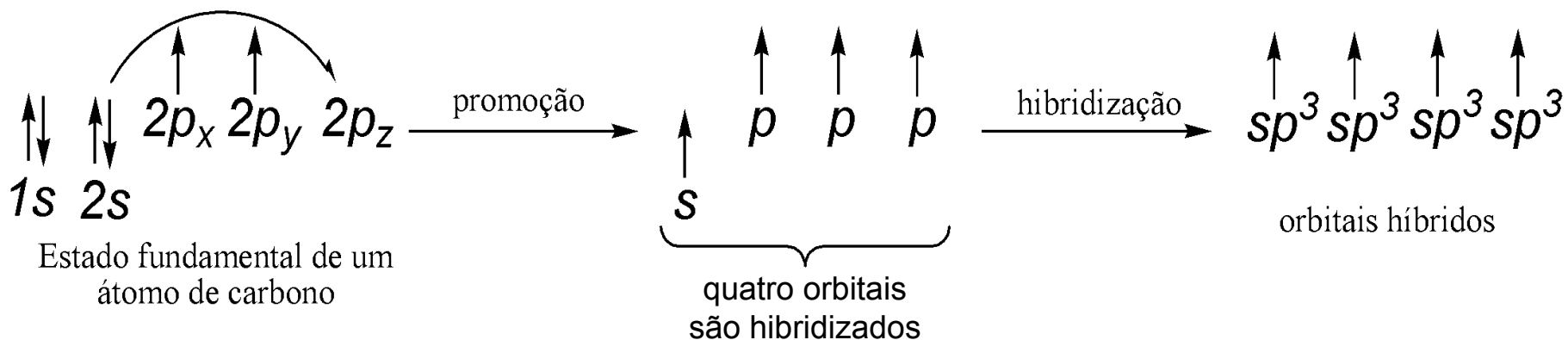
Como explicar o carbono formando quatro ligações covalentes?

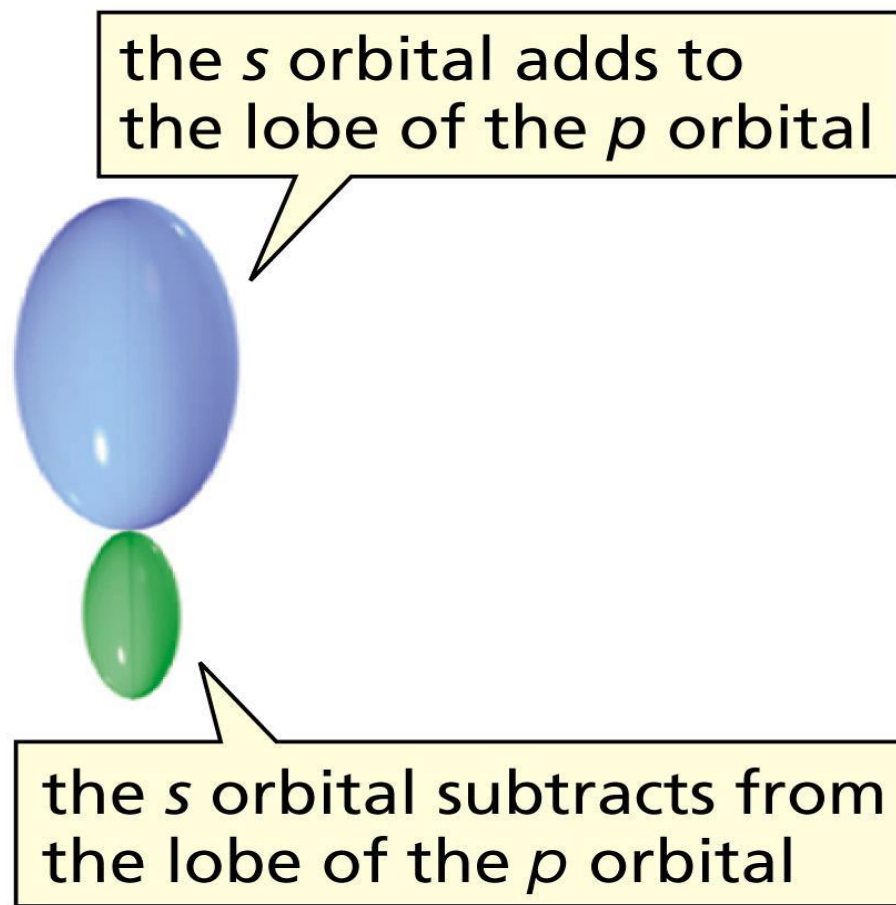
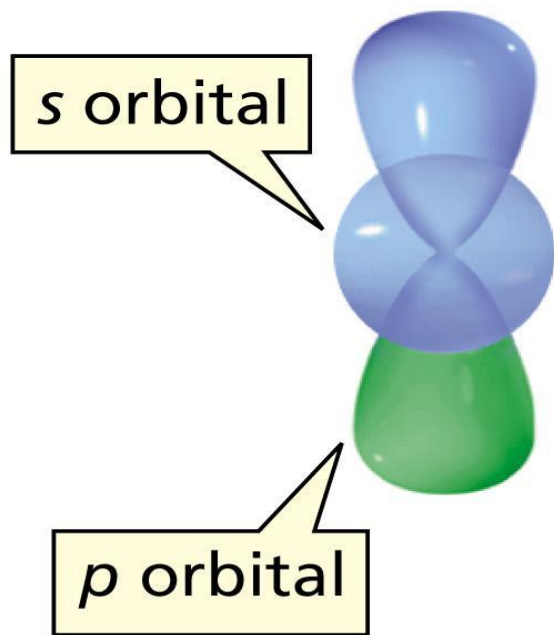
Hibridização de orbitais

Orbitais híbridos são orbitais mistos, resultantes da combinação de orbitais.



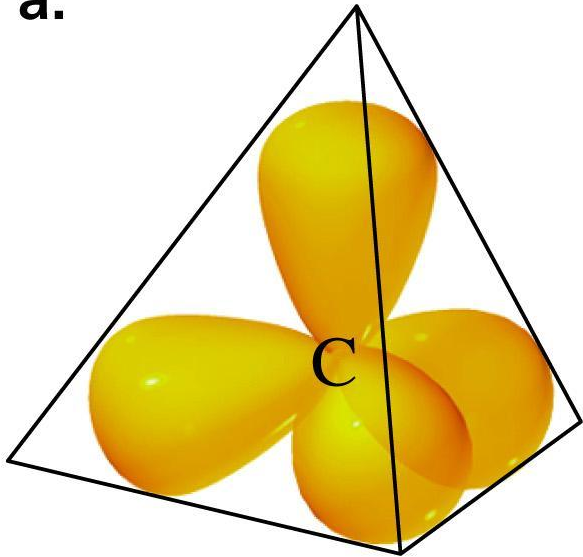
O carbono no metano está ligado a quatro átomos com ligações semelhantes, de modo que ele hibridiza quatro orbitais – um **s** e três **p**.



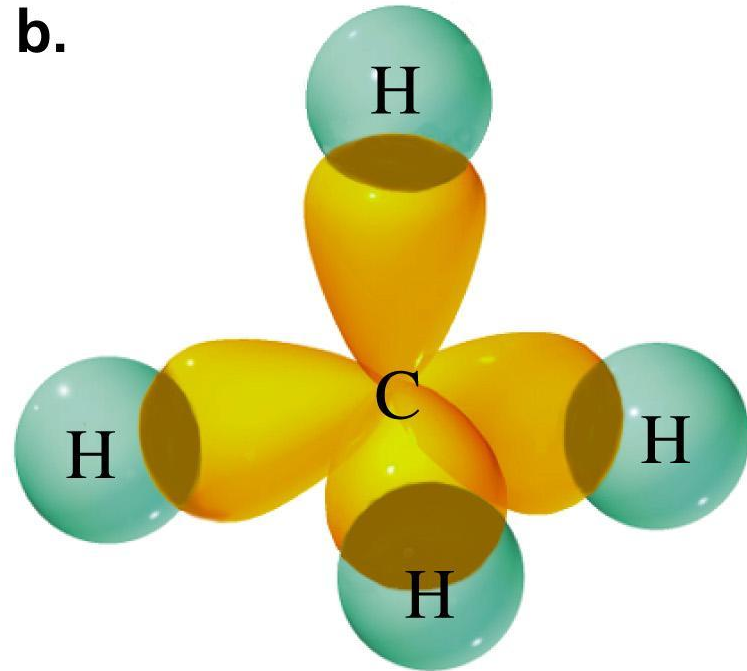


Os orbitais usados na formação da ligação determinam os ângulos da ligação

a.

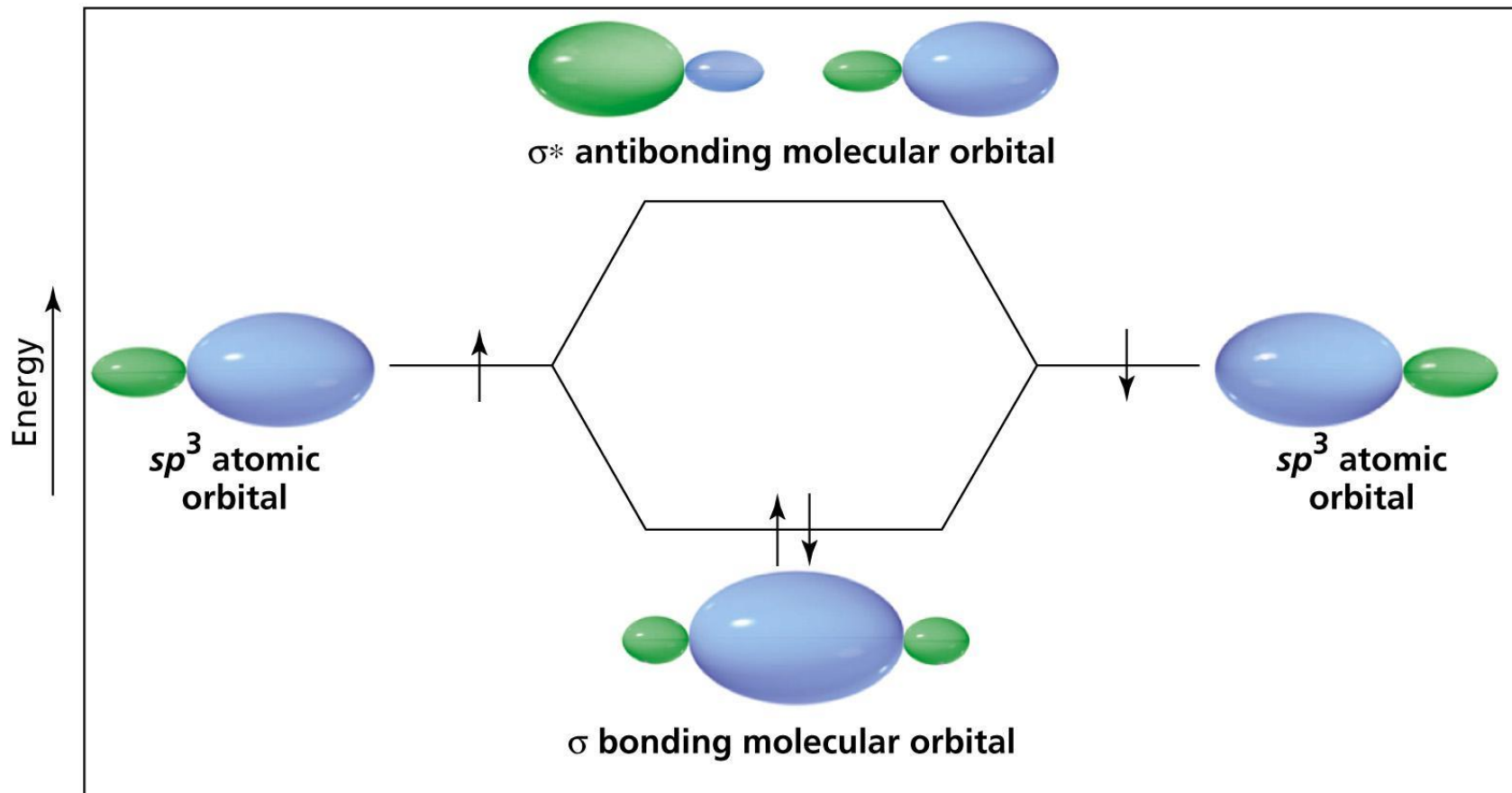


b.

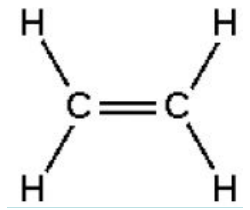


- Ângulo de ligação tetraédrico: $109,5^\circ$
- Os pares de elétrons espalham-se no espaço o mais distante possível um dos outros.

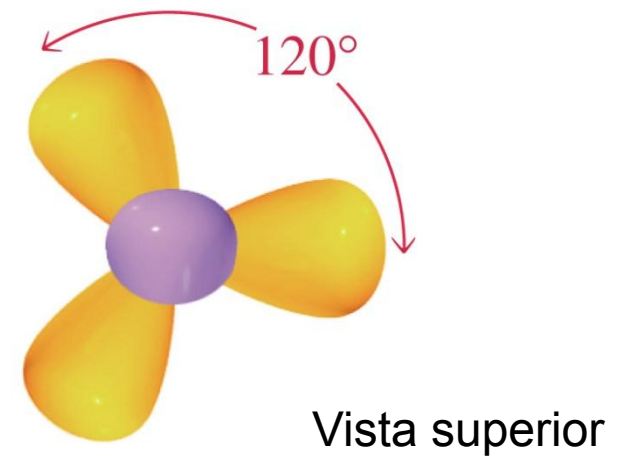
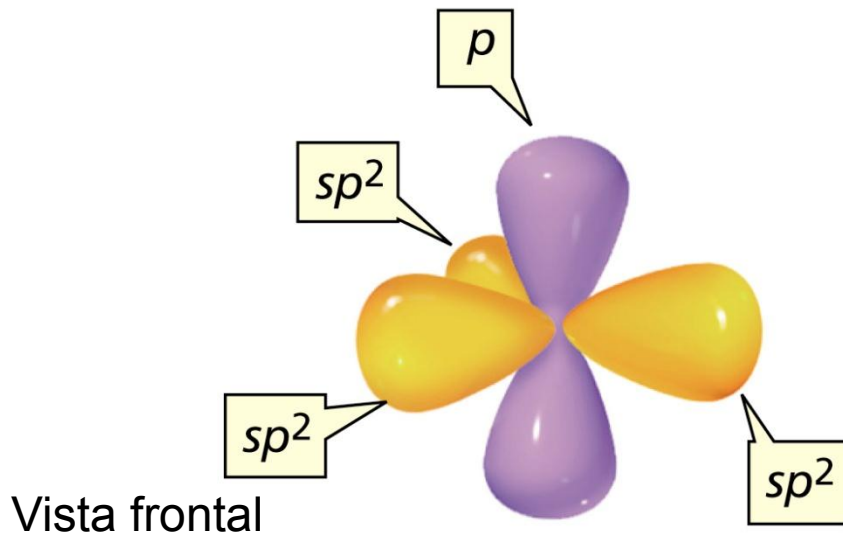
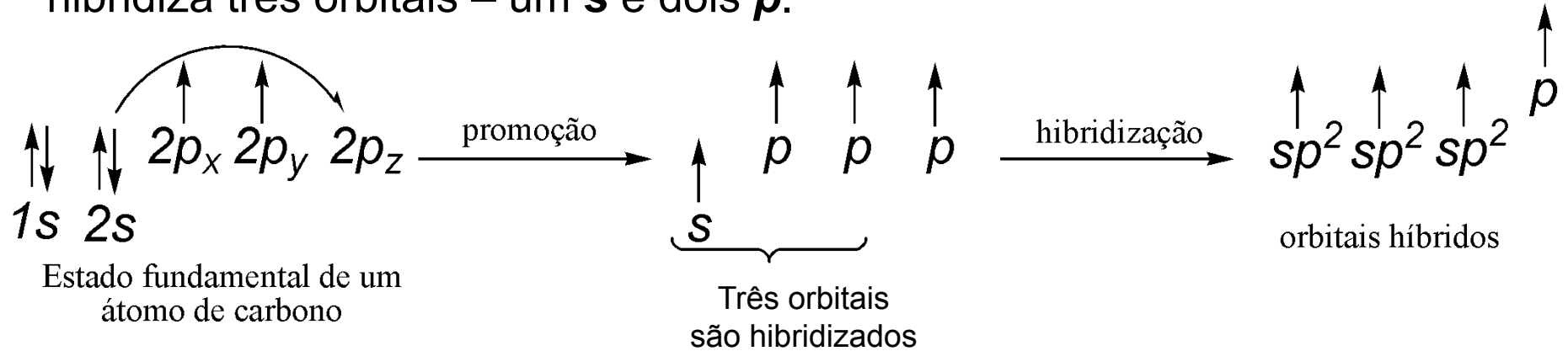
Orbitais Híbridos do Etano



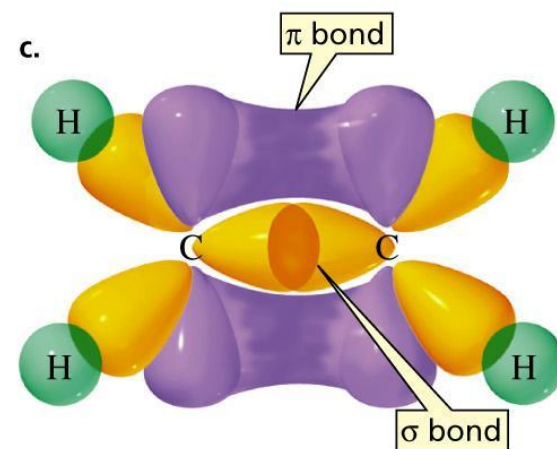
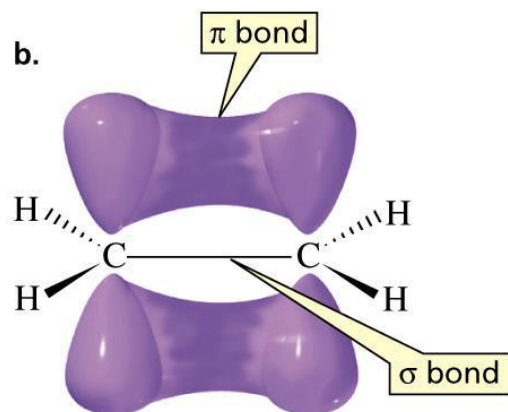
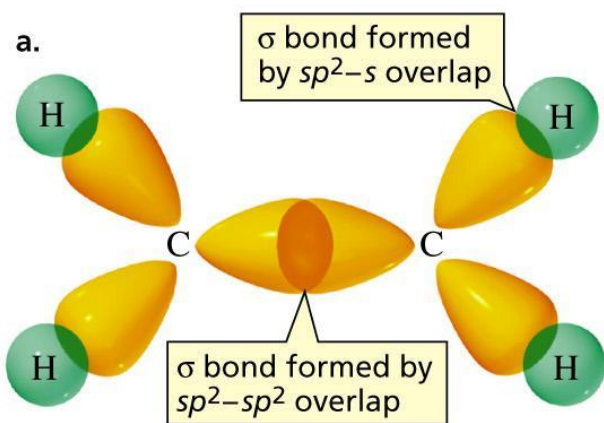
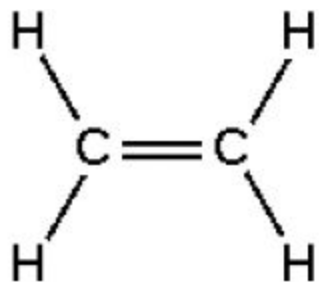
Um Carbono Hibridizado sp^2



O carbono no eteno está ligado a três átomos, de modo que ele hibridiza três orbitais – um s e dois p .



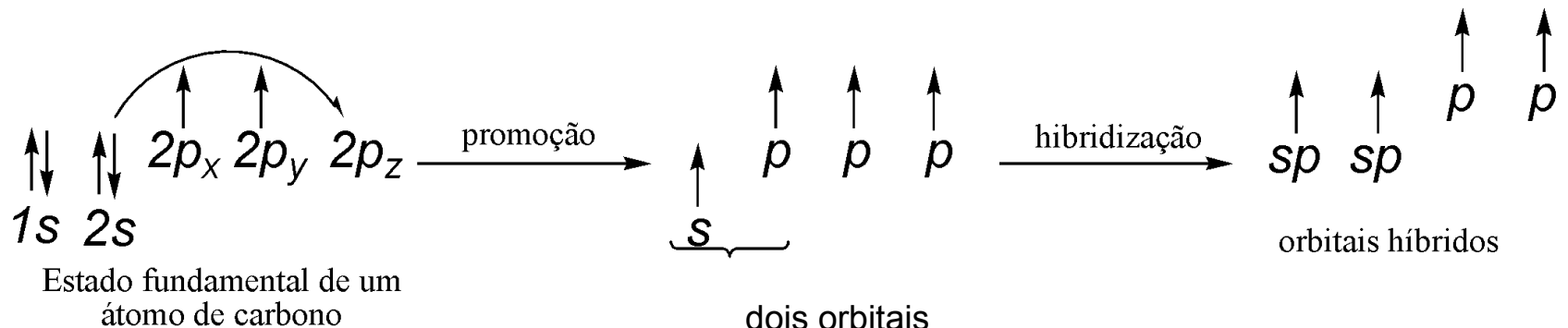
Ligação no Eteno: Ligação Dupla



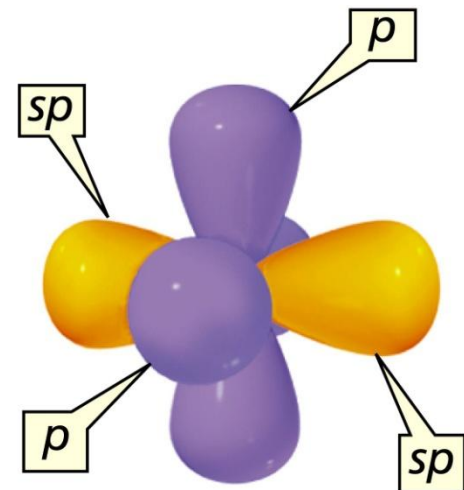
- O ângulo de ligação no carbono sp^2 é 120°
- O carbono sp^2 é trigonal plano

Um Carbono Hibridizado sp^3 H-C#C-H

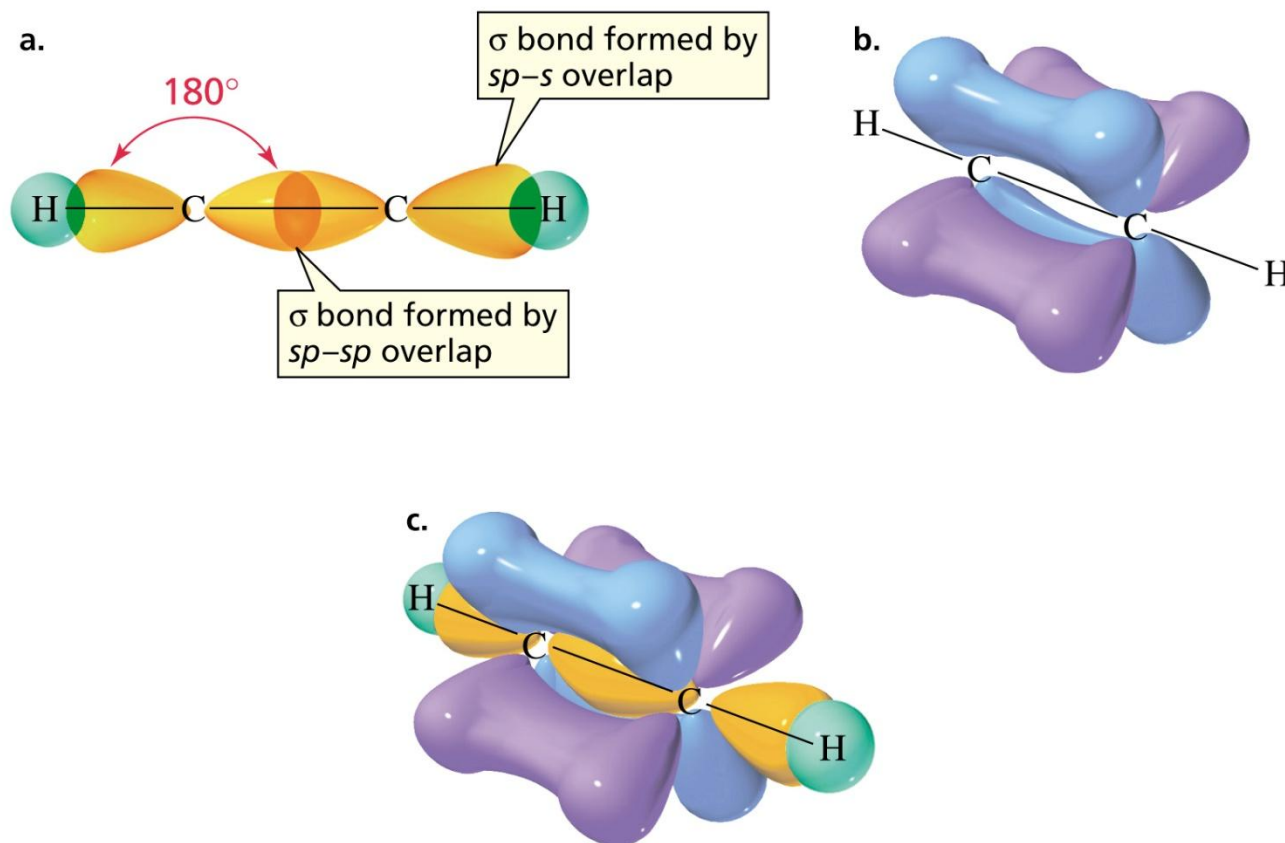
O carbono no etino está ligado a dois átomos, de modo que ele hibridiza dois orbitais – um s e um p .



dois orbitais
são hibridizados



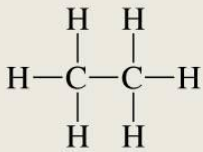
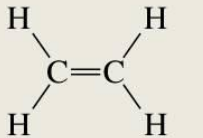
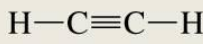
Ligação no Etino: Ligação Tripla



- Uma ligação tripla consiste em uma ligação σ e duas π
- Ângulo de ligação do carbono sp : 180°

Resumo

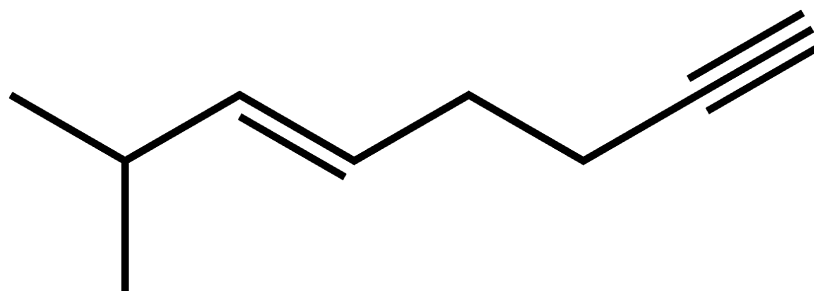
Table 1.7 Comparison of the Bond Angles and the Lengths and Strengths of the Carbon–Carbon and Carbon–Hydrogen Bonds in Ethane, Ethene, and Ethyne

Molecule	Hybridization of carbon	Bond angles	Length of C—C bond (Å)	Strength of C—C bond (kcal/mol) (kJ/mol)	Length of C—H bond (Å)	Strength of C—H bond (kcal/mol) (kJ/mol)
 <p>ethane</p>	sp^3	109.5°	1.54	90 (377)	1.10	101 (423)
 <p>ethene</p>	sp^2	120°	1.33	174 (720)	1.08	111 (466)
 <p>ethyne</p>	sp	180°	1.20	231 (967)	1.06	131 (548)

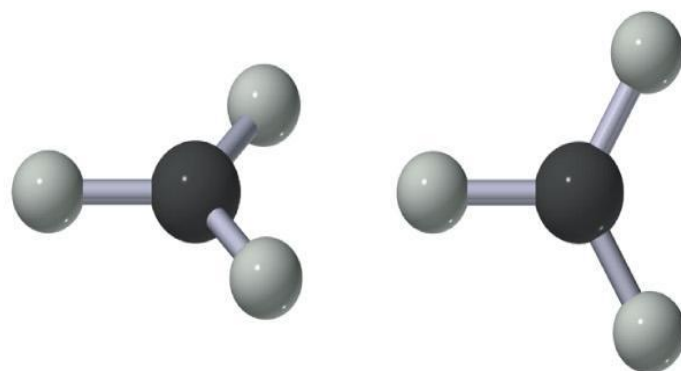
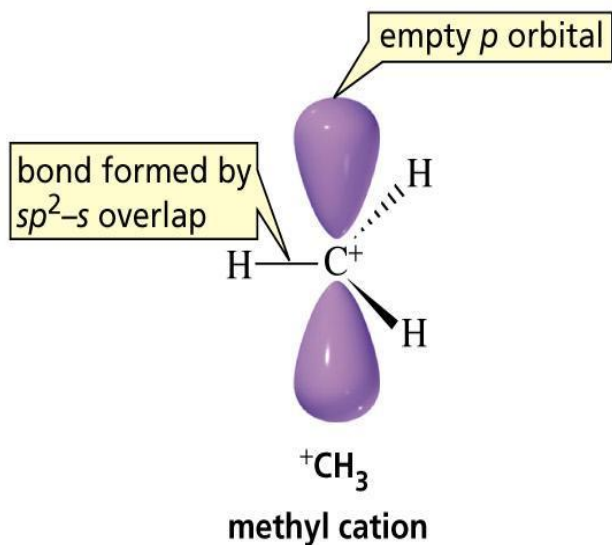
- Uma ligação π é mais fraca que uma ligação σ
- Quanto maior a densidade de elétrons na região de sobreposição dos orbitais, mais forte a ligação
- Quanto maior o caráter \underline{s} , mais curta e mais forte a ligação
- Quanto maior o caráter \underline{s} , maior é o ângulo de ligação

Exercícios:

- 1- Qual das ligações em uma ligação dupla carbono-carbono tem sobreposição de orbital mais efetiva: a ligação sigma ou a ligação pi?
- 2- Por que é esperado que uma ligação sigma C-C, formada pela sobreposição sp^2-sp^2 , seja mais forte que uma ligação sigma formada pela sobreposição sp^3-sp^3 ?
- 3- Qual é a hibridização de cada átomo de carbono na substância abaixo?



Ligação no Cátion Metila



angled side view

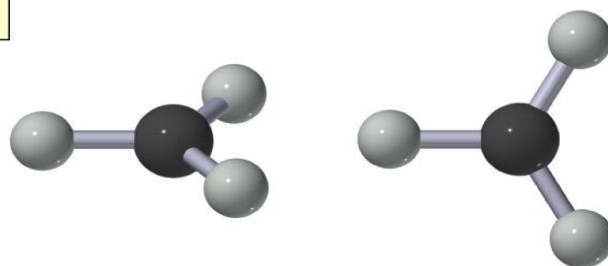
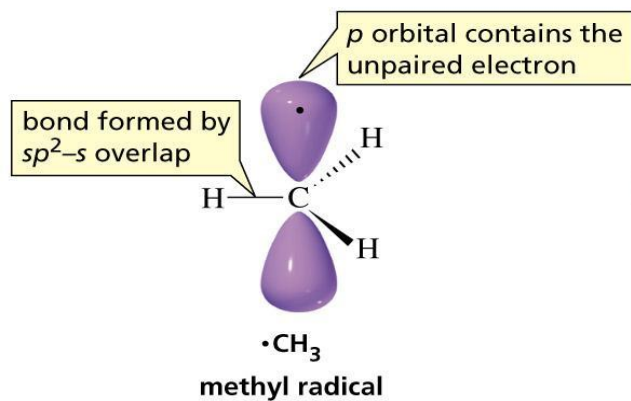
top view

ball-and-stick models of the methyl cation



electrostatic potential map
for the methyl cation

Ligação no Radical Metila



angled side view

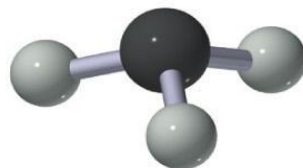
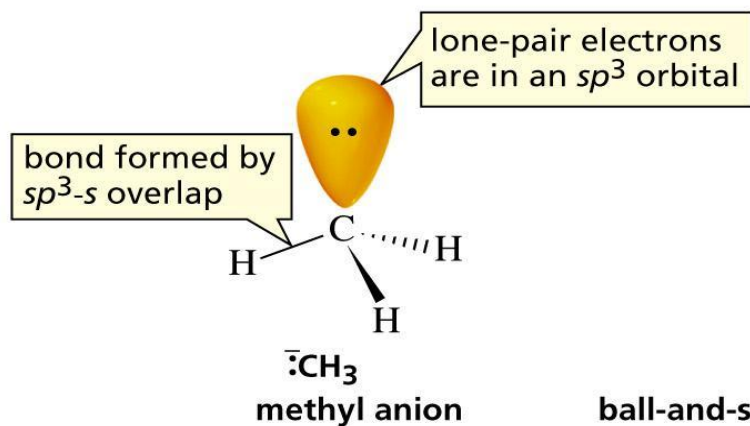
top view

ball-and-stick models of the methyl radical

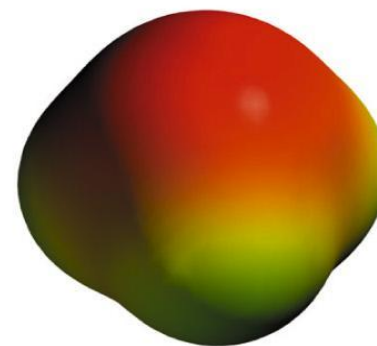


electrostatic potential map
for the methyl radical

Ligação no Ânion Metila

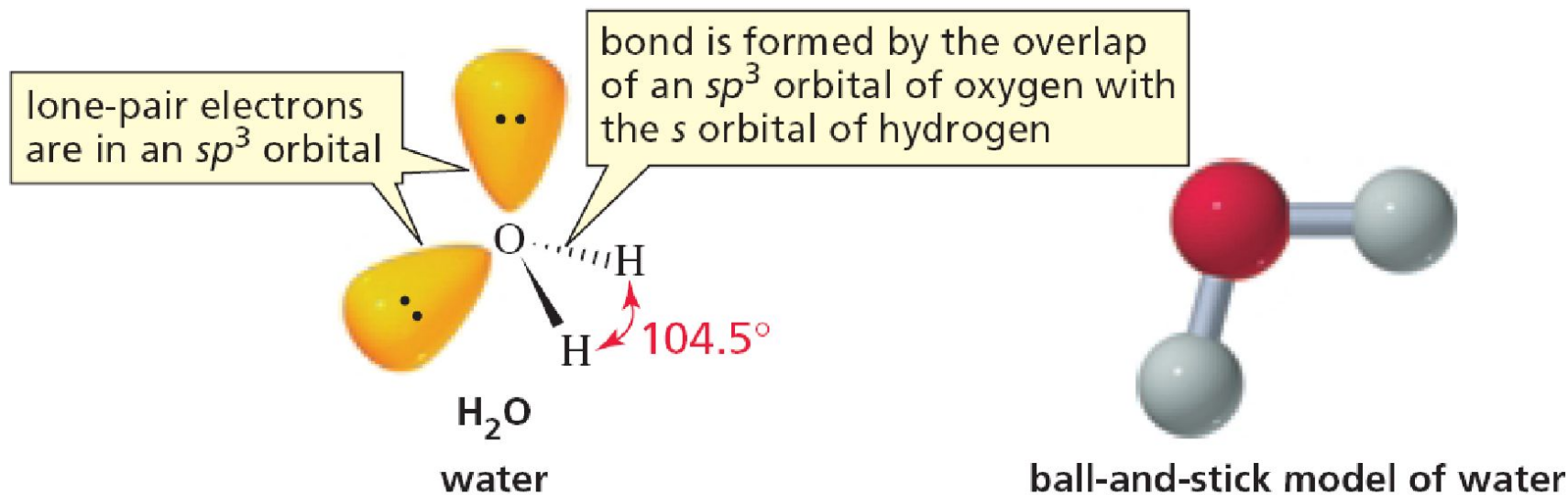
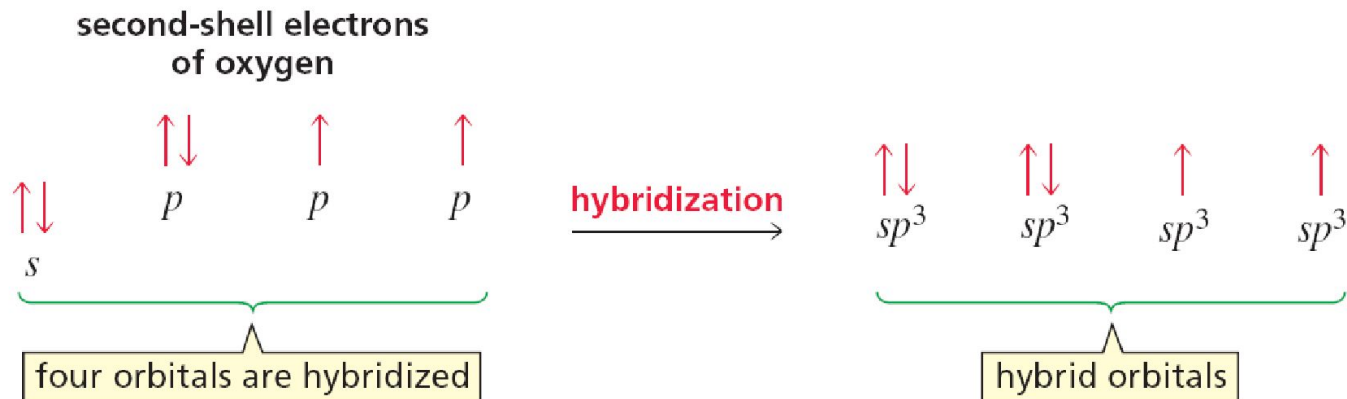


ball-and-stick model of the methyl anion



electrostatic potential map for the methyl anion

Ligação na Água

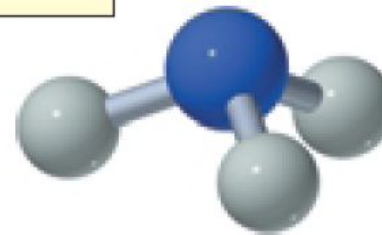
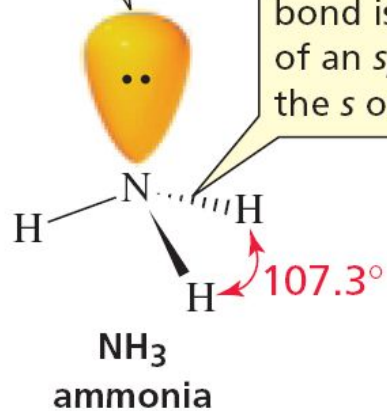


Seria esperado um ângulo de 90° se os elétrons estivessem em orbital p . No entanto o ângulo é de $105,5^\circ$ indicando que houve hibridação.

Ligação na Amônia



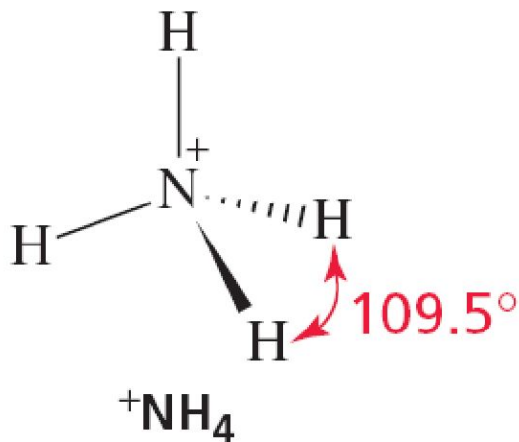
lone-pair electrons are in an sp^3 orbital



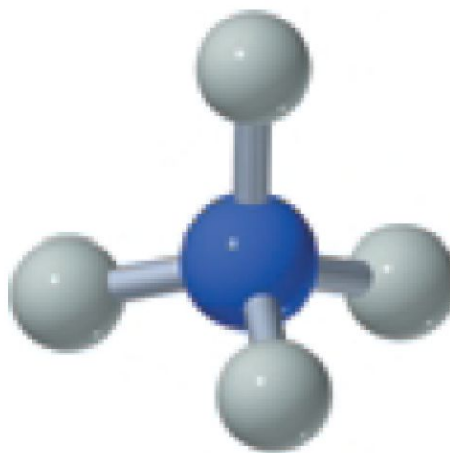
ball-and-stick model of ammonia

Ligação no Íon Amônio

Todos os ângulos no íon amônio São de $109,5^\circ$, porque ele tem 4 ligações idênticas e nenhum par de elétrons livre

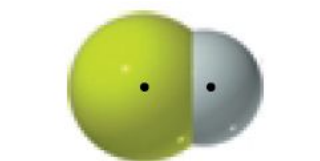


ammonium ion

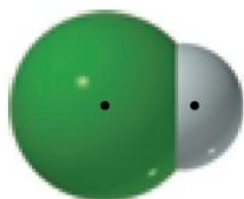


ball-and-stick model of the ammonium ion

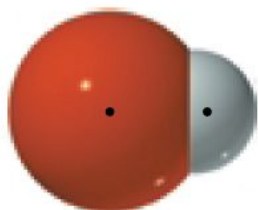
Ligação em Haletos de Hidrogênio



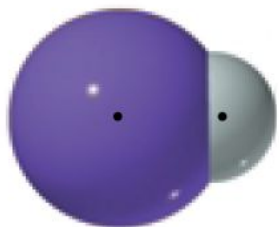
hydrogen fluoride



hydrogen chloride



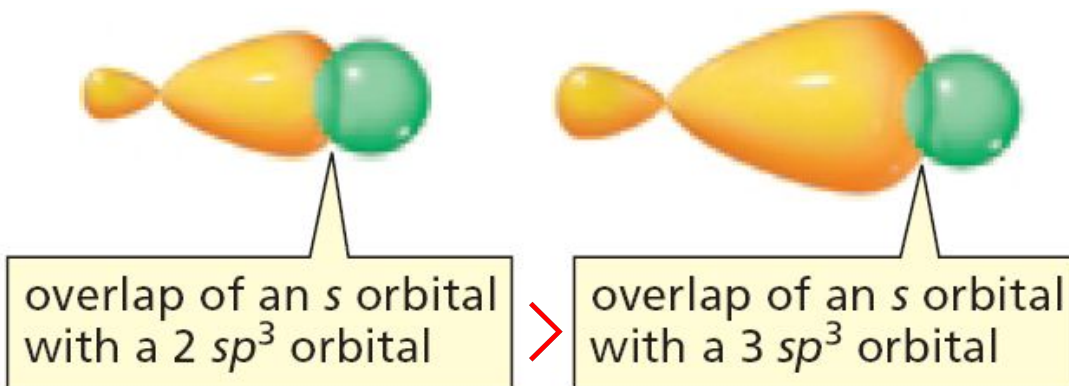
hydrogen bromide



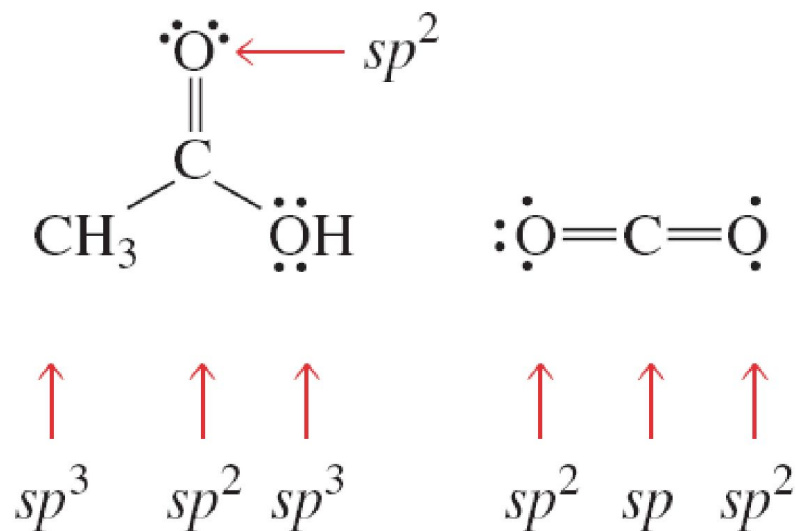
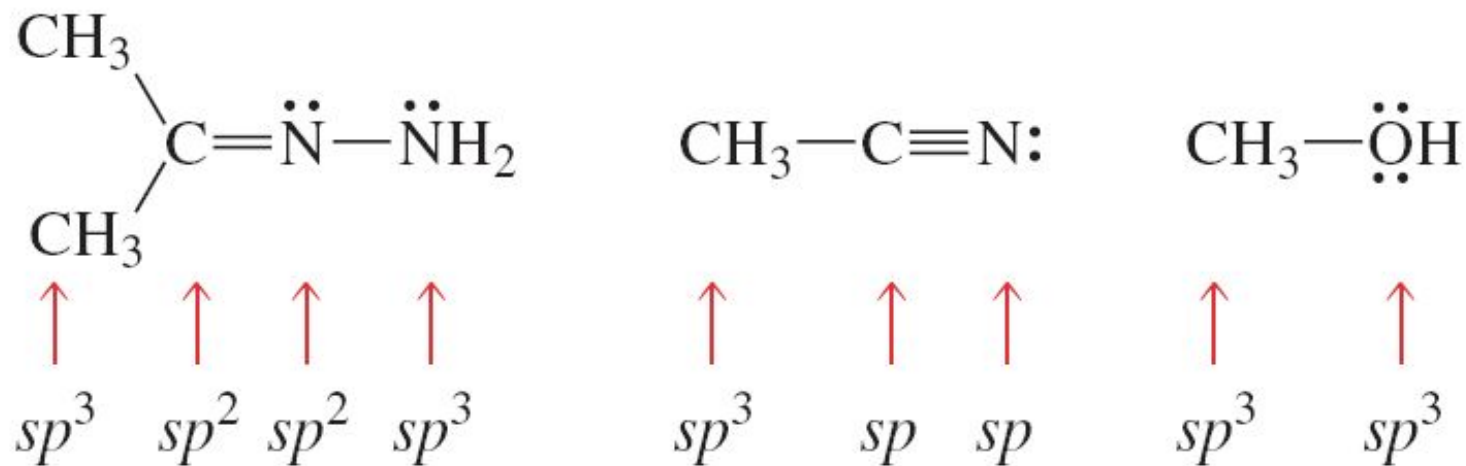
hydrogen iodide

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

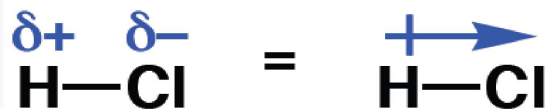


Algumas hibridações em átomos de C, N e O

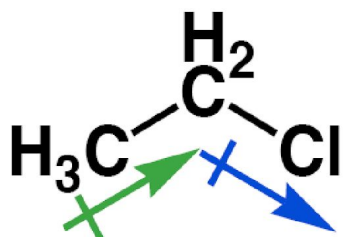


Momento de Dipolo Molecular

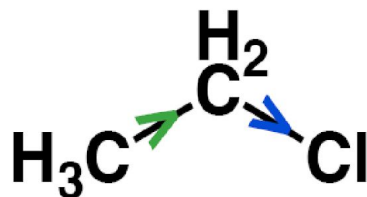
A soma de todos os vetores individuais das ligações de dipolo determina o momento de dipolo resultante da molécula



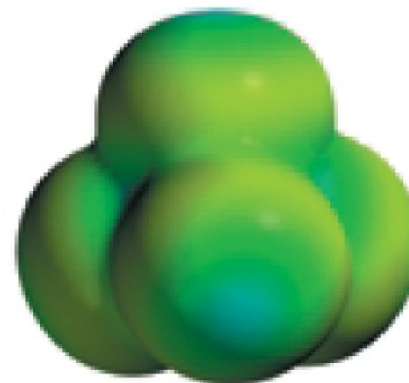
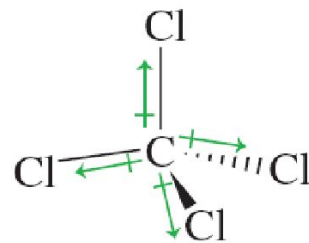
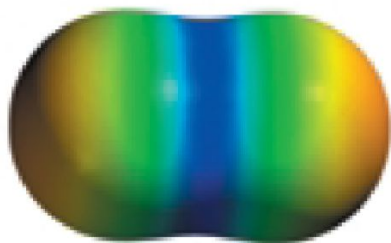
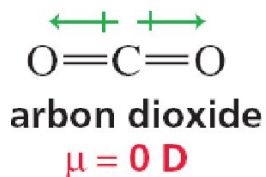
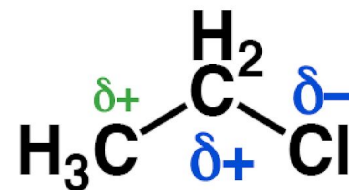
Bond dipole

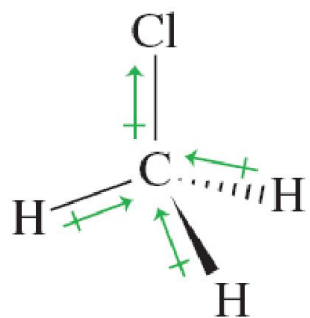


or

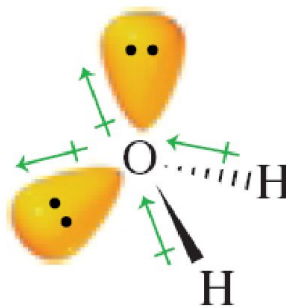


or

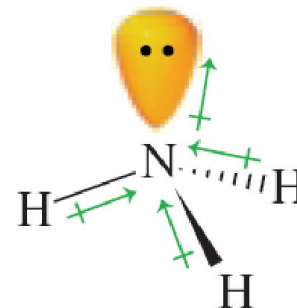




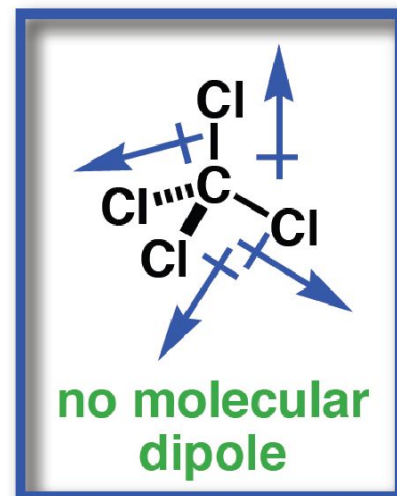
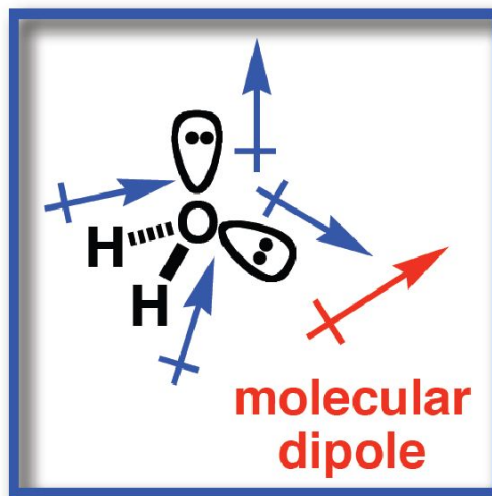
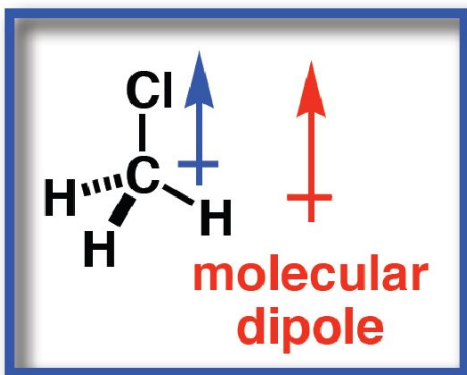
chloromethane
 $\mu = 1.87 \text{ D}$



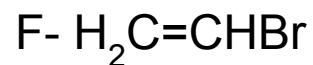
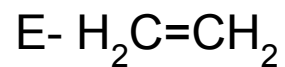
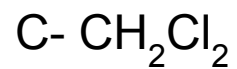
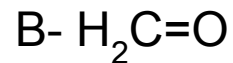
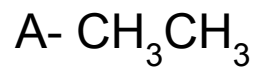
water
 $\mu = 1.85 \text{ D}$



ammonia
 $\mu = 1.47 \text{ D}$

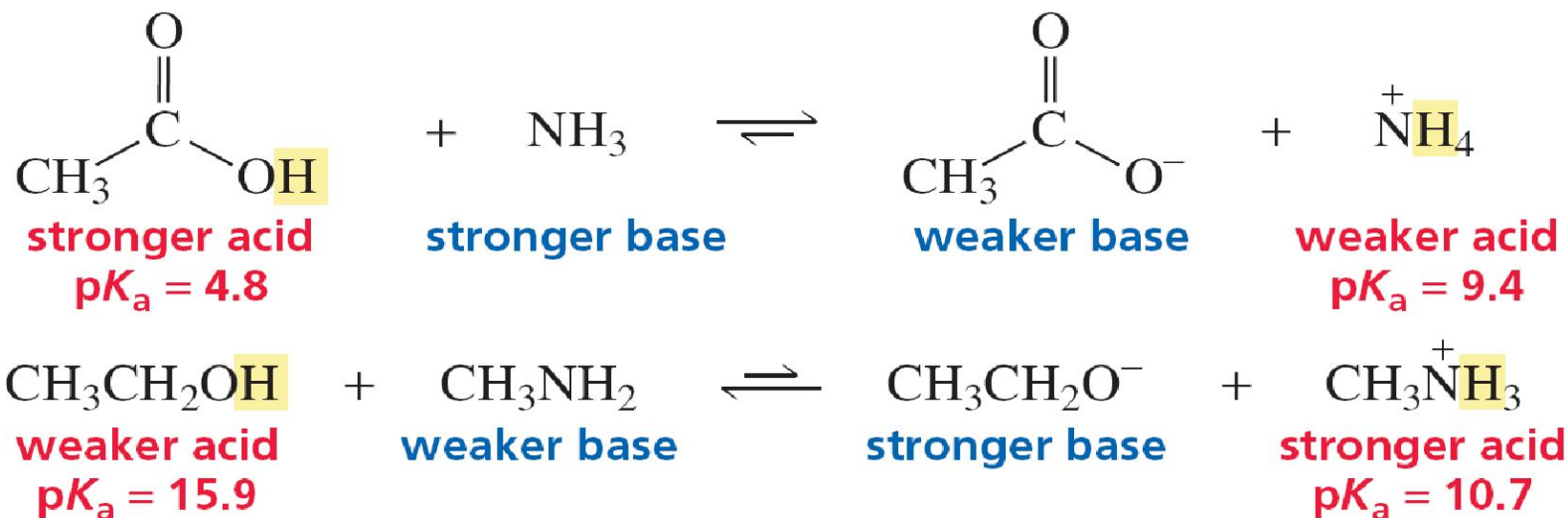


Exercício: Qual das seguintes moléculas se espera que tenha momento de dipolo zero (para entregar na próxima aula)?



Ácidos e Bases de Brønsted–Lowry

- Ácidos doam prótons
- Bases recebem prótons

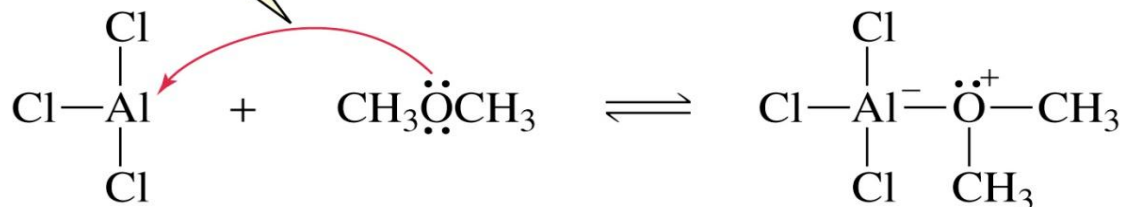


- Fortes reagem para dar fracos
- Quanto mais fraca a base, mais forte o ácido conjugado
- Bases estáveis são bases fracas

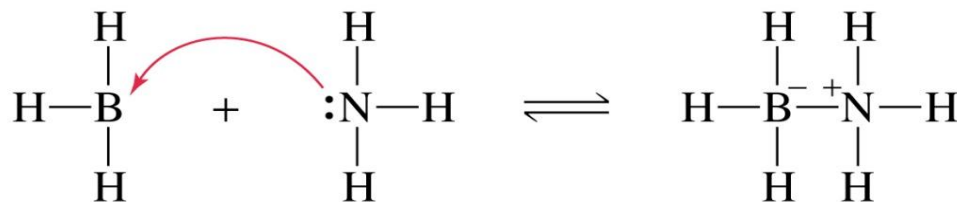
Ácidos e Bases de Lewis

- Ácido de Lewis: substância que aceita um par de elétrons
- Base de Lewis: substância que doa um par de elétrons

the curved arrow indicates where the pair of electrons starts from and where it ends up



aluminum trichloride a Lewis acid + dimethyl ether a Lewis base



borane a Lewis acid + ammonia a Lewis base

Acidez de um Composto

A acidez de um composto é dada pela seu valor de pKa

Equilíbrio Ácido/Base



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]}$$

K_a : Constante de dissociação do ácido

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

A Equação de Henderson–Hasselbalch

$$pK_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

A Equação de Henderson-Hasselbalch relaciona o pKa e o pH

- Uma substância existe principalmente em sua forma ácida quando $\text{pH} < \text{p}K_a$
- Uma substância existe principalmente em sua forma básica quando $\text{pH} > \text{p}K_a$

Comparação de Valores pK_a e

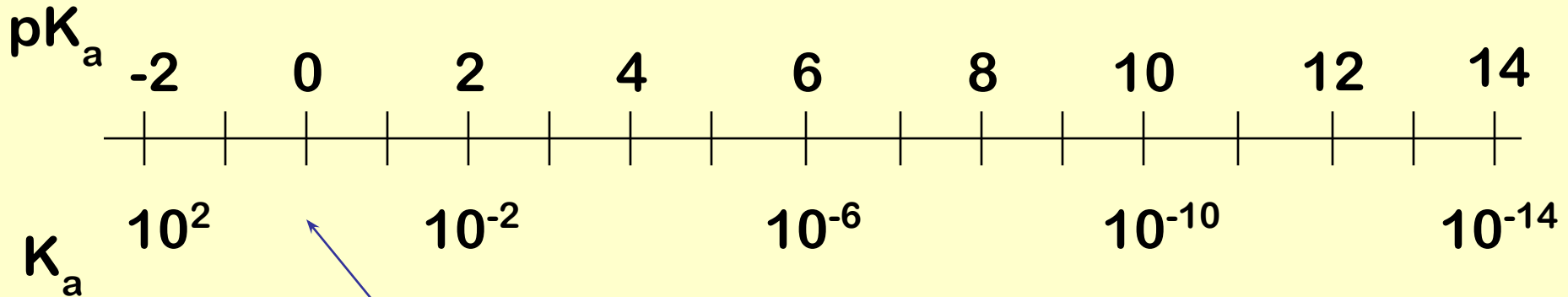
K_a

$$pK_a = -\log$$

K_a

Ácidos fortes

Bases fortes



Os menores valores de

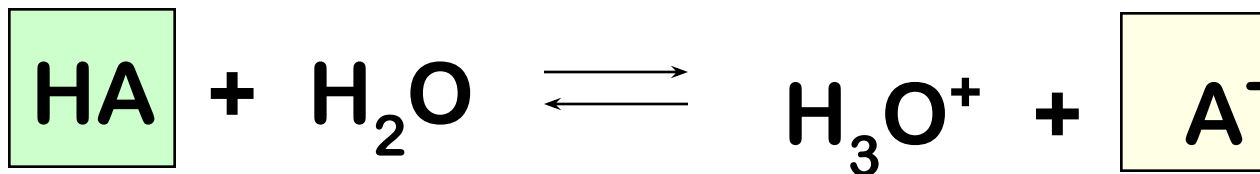
pK_a

O ácido é forte

- O pK_a é usado para descrever a força dos ácidos .
- É um número único, sem expoentes..

FATORES QUE AUMENTAM A ACIDEZ

ESTABILIZAÇÃO DA BASE CONJUGADA



Quando mais for estabilizada a base conjugada (A^-), o equilíbrio se deslocará para a direita e, conseqüentemente aumentará a concentração do ácido (H_3O^+)

Iremos estudar os fatores que levam a diminuição da energia (estabilização) da base conjugada.

A estabilização da base conjugada faz com que o ácido seja forte.

ALGUNS FATORES DE ESTABILIZAÇÃO

1 Ressonância

2

3 Eletronegatividade

4 Tamanho do

átomo

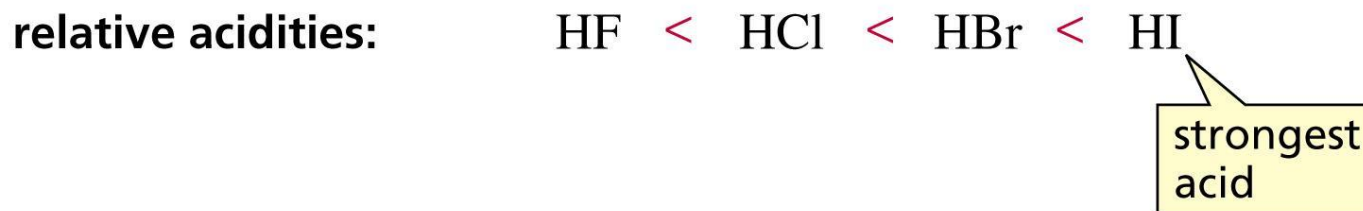
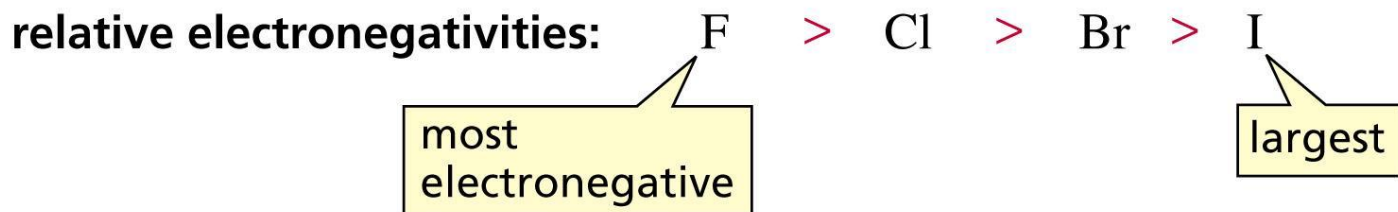
5

Hibridização

6 Efeitos

indutivos

- Quando os átomos têm tamanhos muito diferentes, o ácido mais forte é aquele em que o próton liga-se ao maior átomo (variação na mesma família)



- Quando os átomos têm o mesmo tamanho, o ácido mais forte terá o seu próton ligado ao átomo mais eletronegativo (variação no mesmo período)

CH₃OH
methanol
pK_a = 15.5

CH₃NH₂
methylamine
pK_a = 40

Table 1.9 The pK_a Values of Some Simple Acids

CH₄
pK_a = 50

NH₃
pK_a = 36

H₂O
pK_a = 15.7

HF
pK_a = 3.2

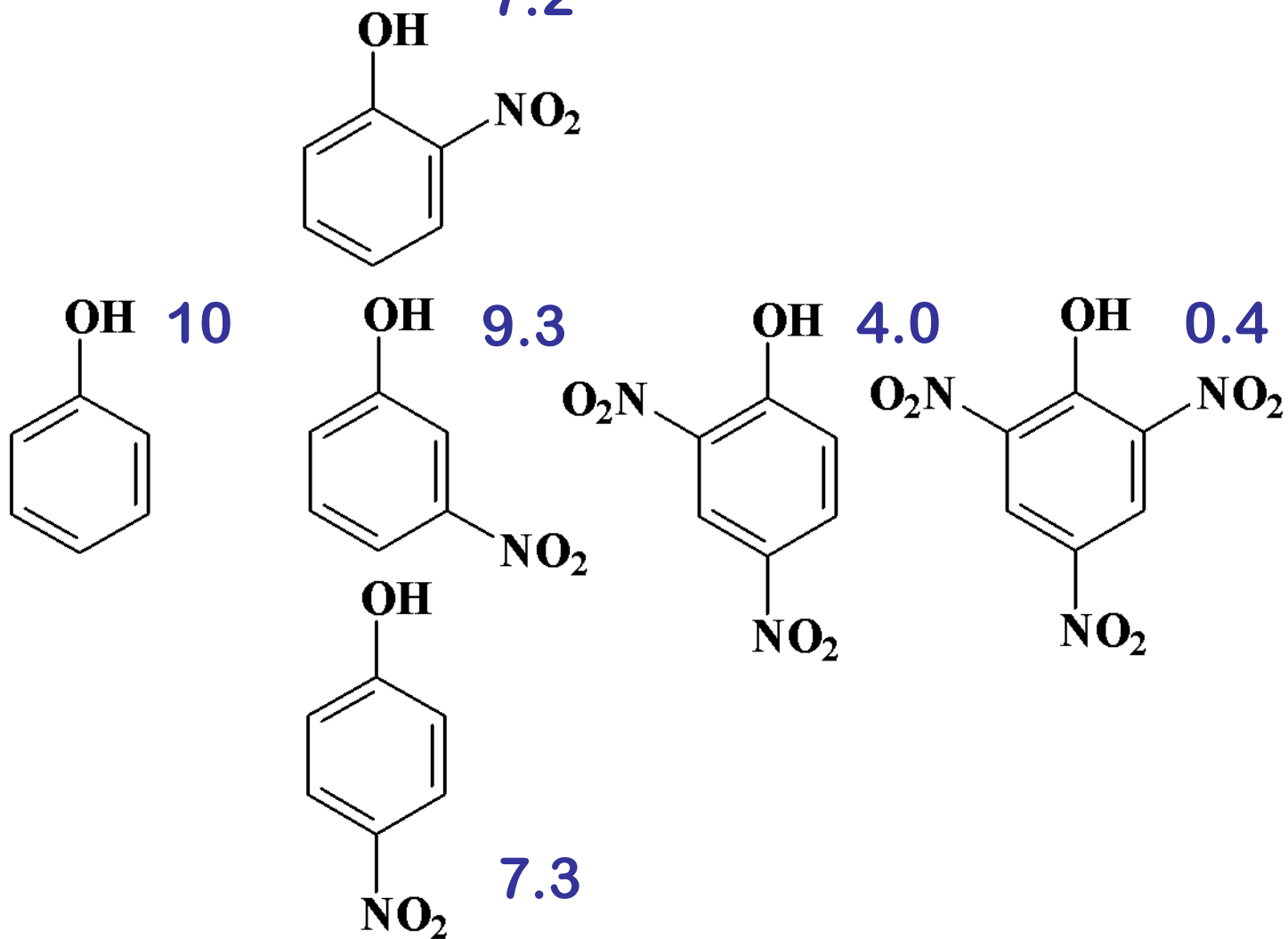
H₂S
pK_a = 7.0

HCl
pK_a = -7

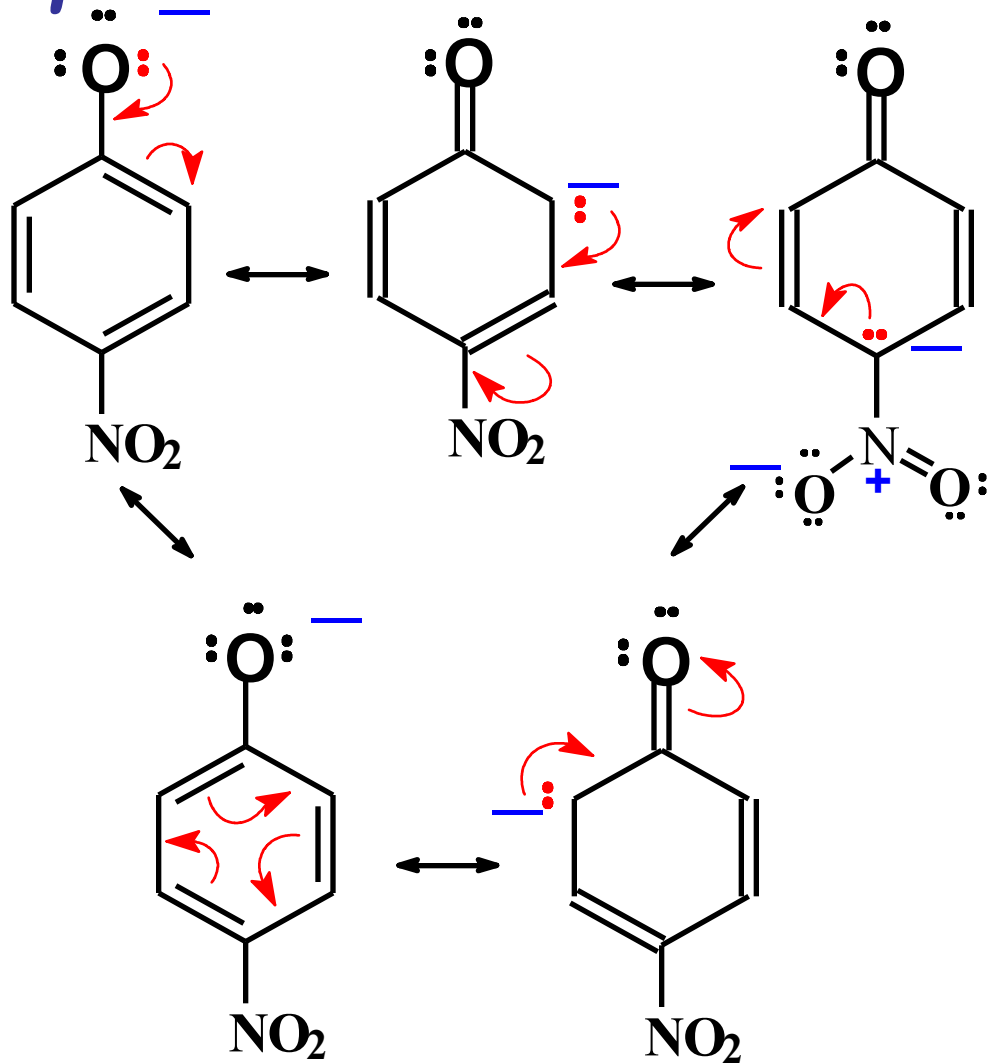
HBr
pK_a = -9

HI
pK_a = -10

Valores de pKa de NITROFENOLS

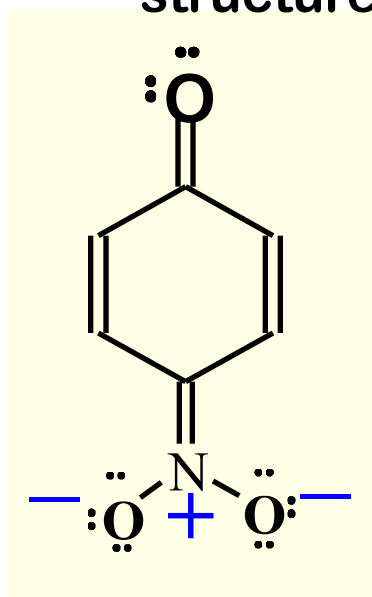


RESONANCE IN *p*-NITROPHENOL



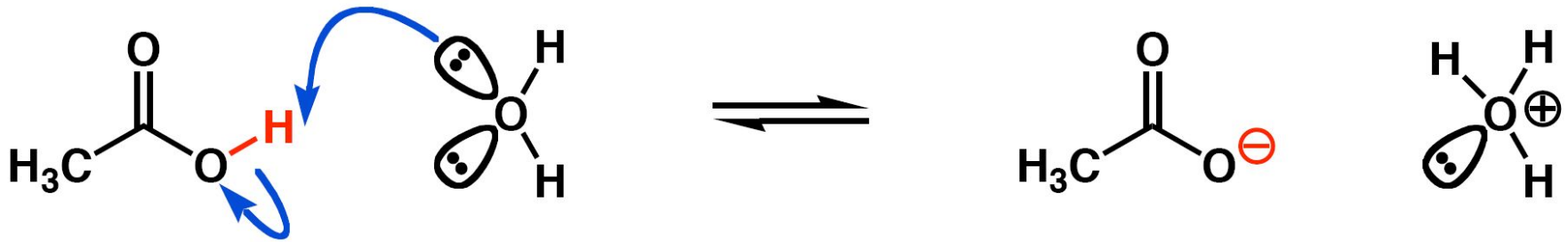
Quando o grupo nitro está em posição *orto* ou *para*, o grupo nitro group pode participar da ressonância

extra
structure

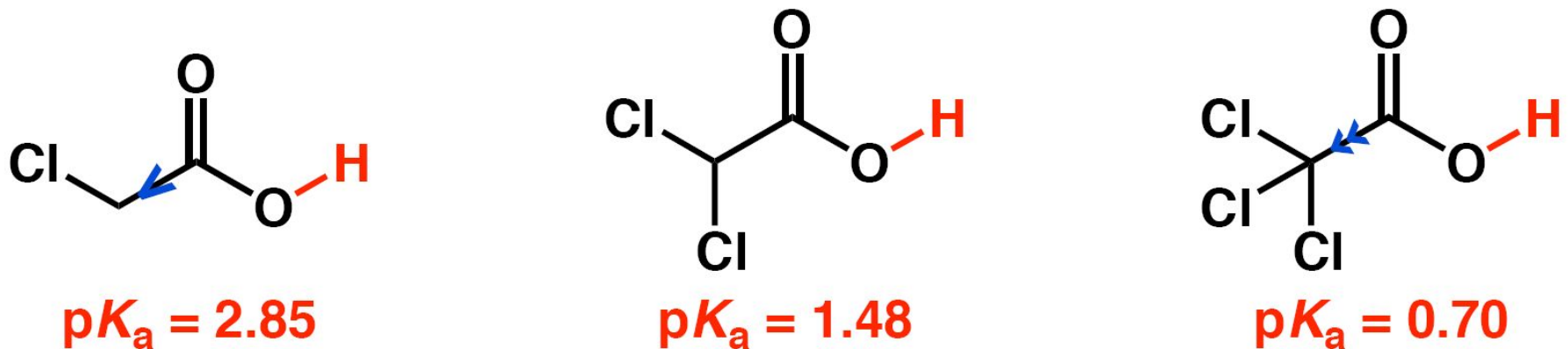


Dipolos de ligação pode induzir um pequeno dipolo nas ligações vizinhas

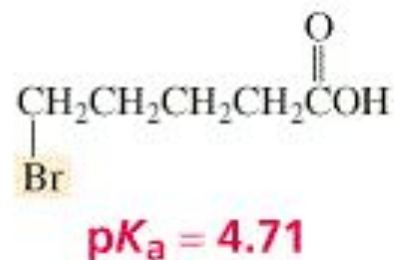
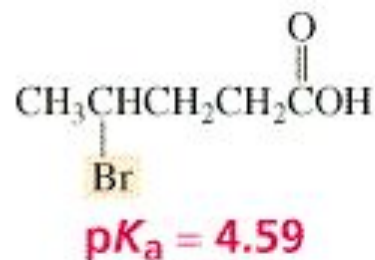
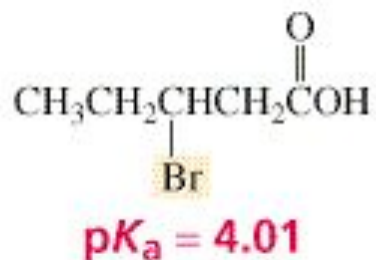
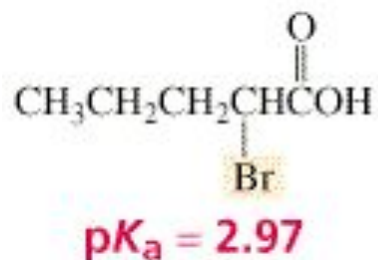
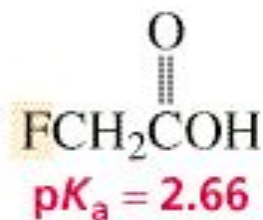
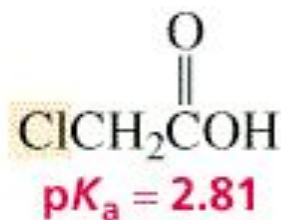
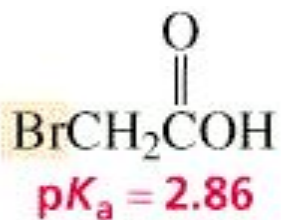
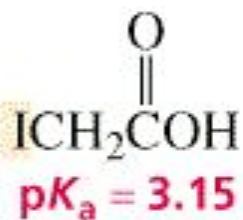
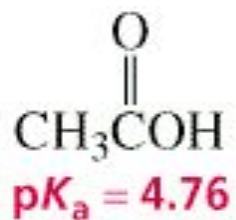
- Aqui o cloro é um retirador de elétrons
- Efeito sobre a química é mostrado com a força de ácidos carboxílicos



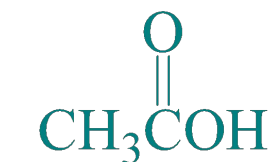
Reduzindo o valor pKa: facilita remover H



- O efeito indutivo retirador de elétrons aumenta a acidez de um ácido conjugado



- Ácido acético é mais ácido do que etanol



$$\text{pK}_a = 4.76$$

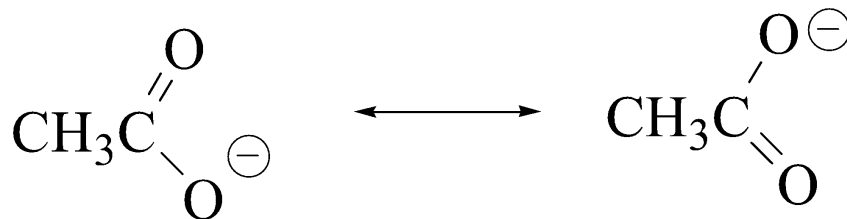
ácido



$$\text{pK}_a = 15.9$$

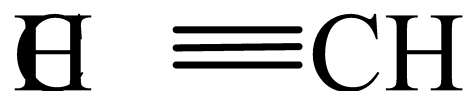
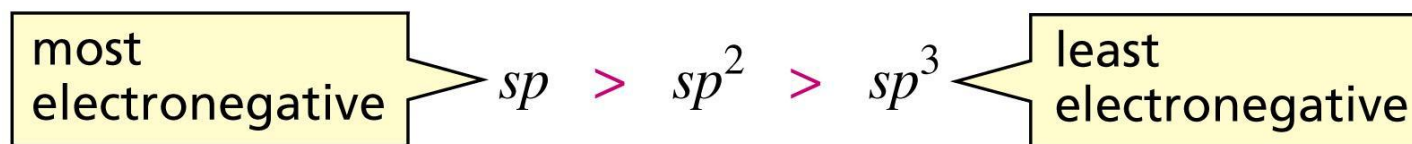
etanol

- A deslocalização de elétrons no ácido acético, através de ressonância, estabiliza a base conjugada



Acidez de um Hidrogênio Ligado à Carbono com Diferentes Hibridizações

relative electronegativities of carbon atoms



$$pK_a = 25$$

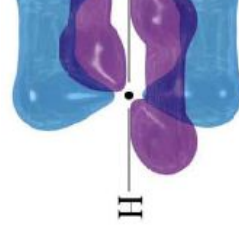


$$pK_a = 44$$



$$pK_a = 50$$

Tabela de Acidez

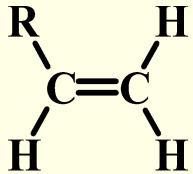
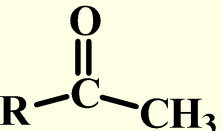
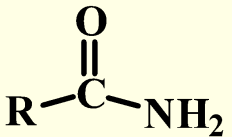
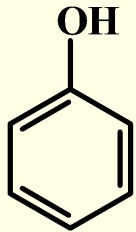
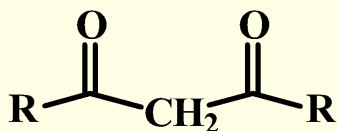
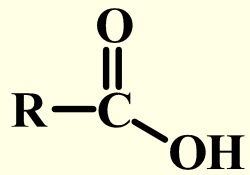


Compound	Conjugate Base	Hybridization	s Character	pK _a
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & & \\ \text{---C---} & \text{---C---} & \text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & & \\ \text{H---C---} & \text{C} & \text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	sp^3	25%	50
$\begin{array}{c} & \text{H} & \\ & & \\ \text{---C=C---} & & \text{H} \\ & & \\ & \text{H} & \end{array}$	$\begin{array}{c} & \text{H} & \\ & & \\ \text{---C=C---} & & \text{H} \\ & & \\ & \text{H} & \end{array}$	sp^2	33%	44
$:\text{NH}_3$	$:\ddot{\text{N}}\text{H}_2^-$	(ammonia)		35
$\text{---C}\equiv\text{C---H}$	$\text{H---C}\equiv\text{C}^-$	sp	50%	25
R---OH	$\text{R---}\ddot{\text{O}}:^-$	(alcohols)		16-18

Classificação de ácidos e bases por grupos funcionais

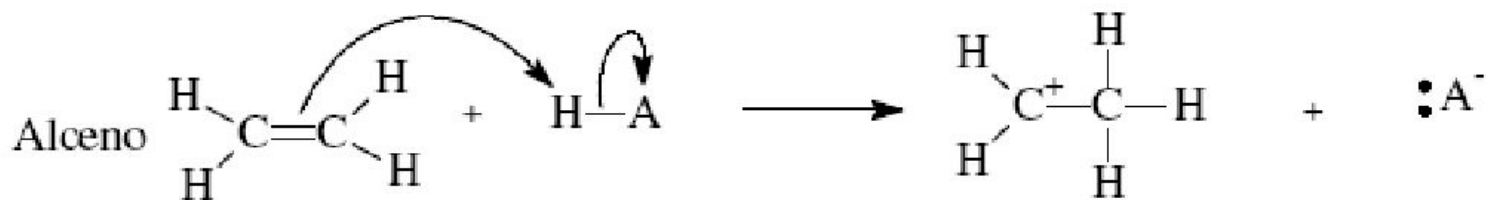
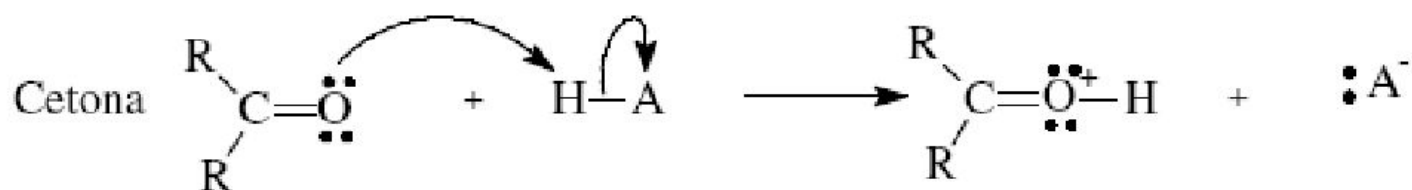
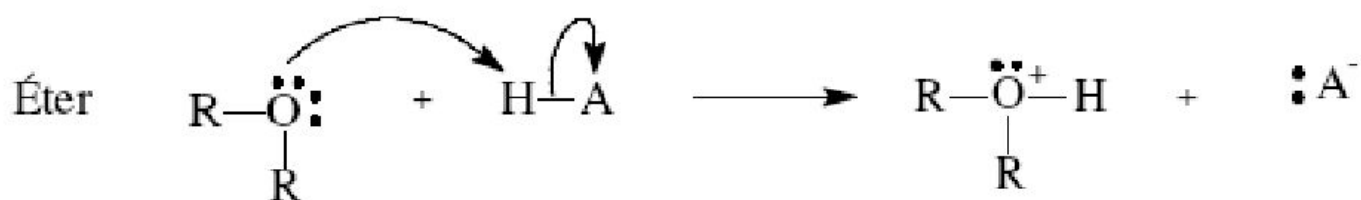
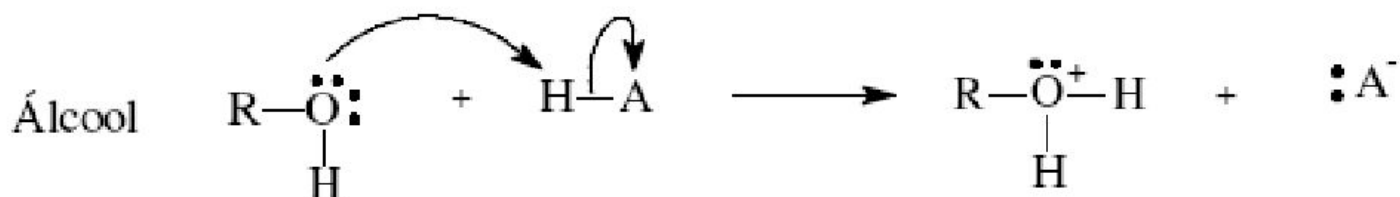
weak acids

strong acids

40	20	10	5	pKa	
0					
$R-CH_3$  $R-NH_2$	 $R-OH$  $R-C\equiv C-H$	 	di- and nitrophenols 	HCl HBr HI H ₂ SO ₄ HClO ₄ HNO ₃	
alkanes	alkenes amines	alcohols ketones amides alkynes	phenols β-diketones	carboxylic acids nitrophenols	inorganic acids oxyacids

COMPOSTOS ORGÂNICOS COMO BASES

Se um composto orgânico contém um átomo com um par de elétrons não-compartilhados, ele é uma base em potencial. Ex: O, N.



Exercício:

Considerando os compostos abaixo e seus respectivos pKas, qual de suas bases conjugadas seria suficiente forte para desprotonar o etino (pKa= 25) de maneira irreversível?

	CH ₃ OH	NH ₃	H ₂ O	<i>t</i> -BuOH
pKa =	15,5	36	15,7	19,2