

# CURSO: QUÍMICA

## QUÍMICA ORGÂNICA TEÓRICA 1

### Estrutura Eletrônica e Ligação Química



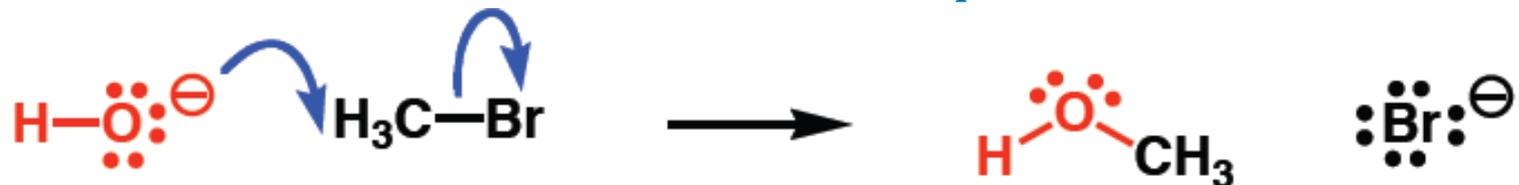
Prof. Gustavo Pozza Silveira  
gustavo.silveira@iq.ufrgs.br

## OBJETIVOS (Revisão)

- 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  $\delta$  e  $\pi$ .
- Perceber os efeitos de ligações diferentes nas estruturas e propriedades das moléculas.
- Considerar as hibridizações 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 e basicidade de moléculas orgânicas.

# Tipos de Ligações

No mundo da Química Orgânica estuda-se como as **ligações** entre átomos e moléculas são feitas e quebradas:

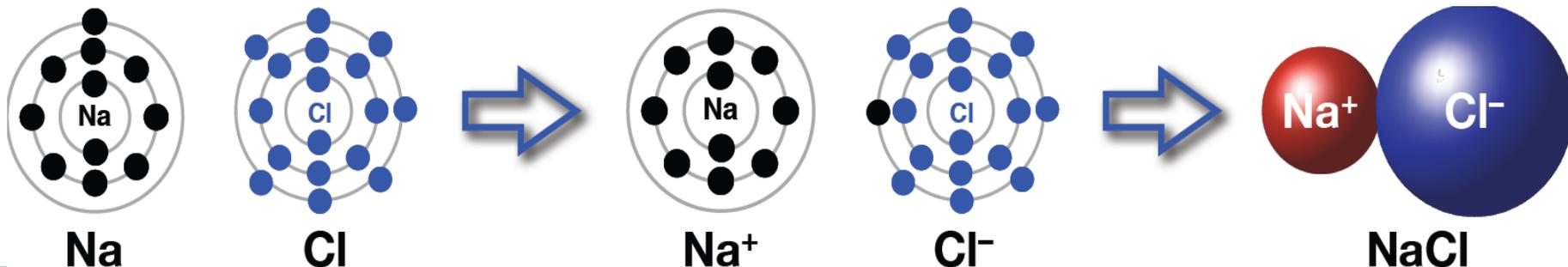


Mas o que significa ligação química e no que isso implica?

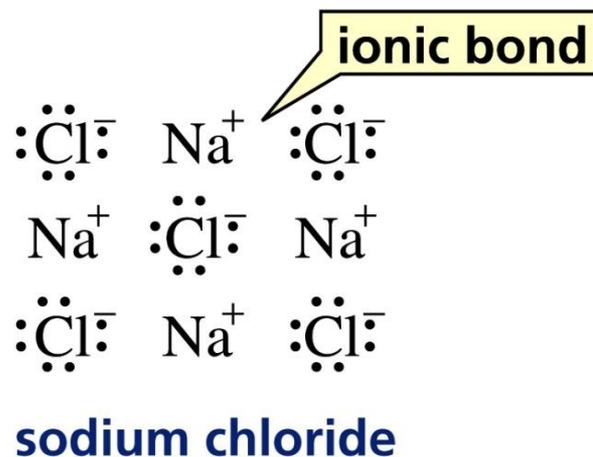
## Ligações Iônicas:

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.

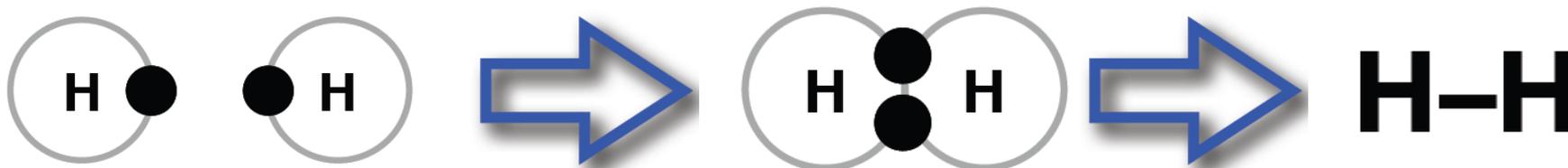


Observe que o NaCl encontra-se como um retículo cristalino.

## Ligação Covalente

Dois elétrons são divididos por dois átomos.

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

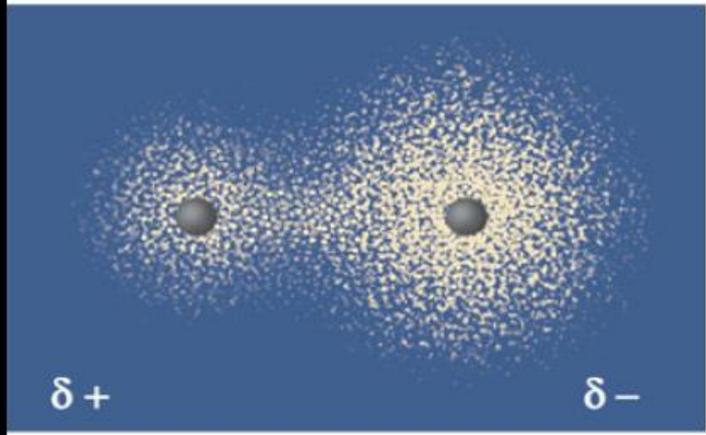


## LIGAÇÃO COVALENTE APOLAR



a)

## LIGAÇÃO COVALENTE POLAR



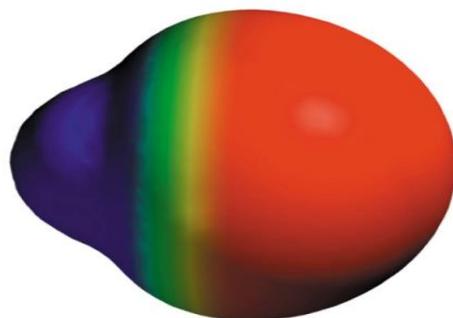
The image shows a 3D electron density plot of a hydrogen chloride (HCl) molecule. Two grey spheres representing hydrogen and chlorine nuclei are positioned horizontally. The electron density cloud (yellowish-gold) is significantly more concentrated around the chlorine nucleus than the hydrogen nucleus, indicating a polar covalent bond. The background is a dark blue gradient.

$\delta +$   $\delta -$

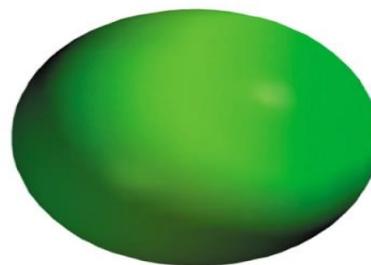
H — Cl



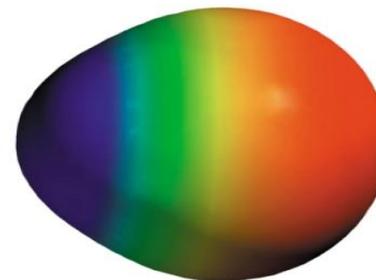
# Mapas dos Potenciais Eletrostáticos



LiH



H<sub>2</sub>

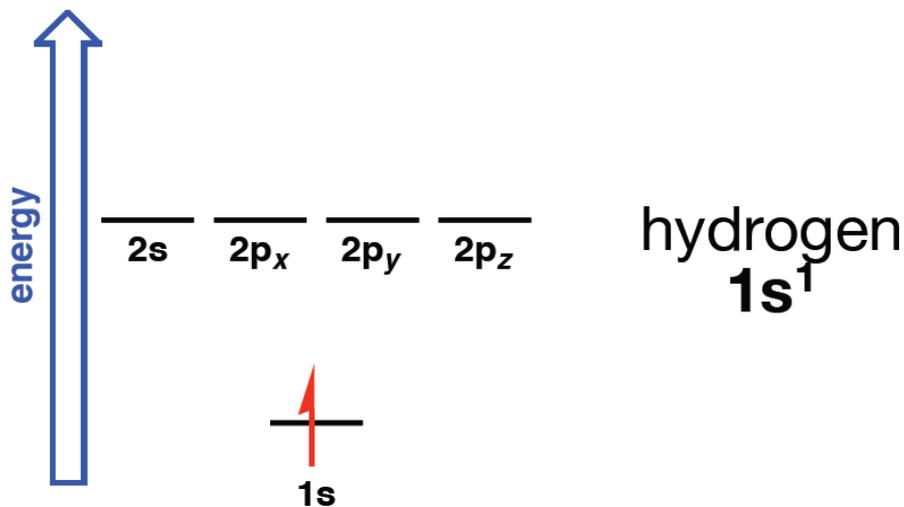


HF

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

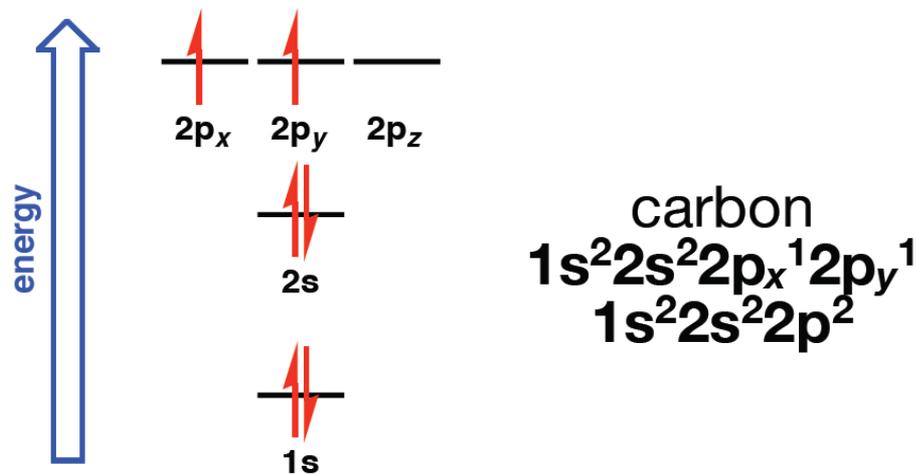
# Configuração Eletrônica

1																	18	
1																		He
	2												13	14	15	16	17	
	Li	Be											B	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

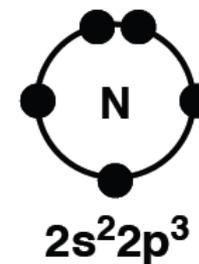
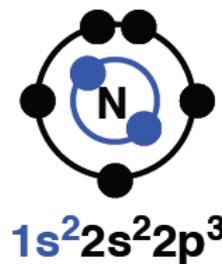
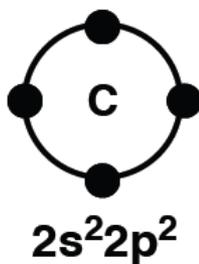


# Configuração Eletrônica

1																	18
H												13	14	15	16	17	18
Li	Be											B	<b>6 C</b>	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



# Elétrons de Valência

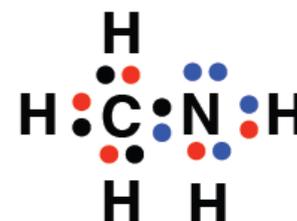
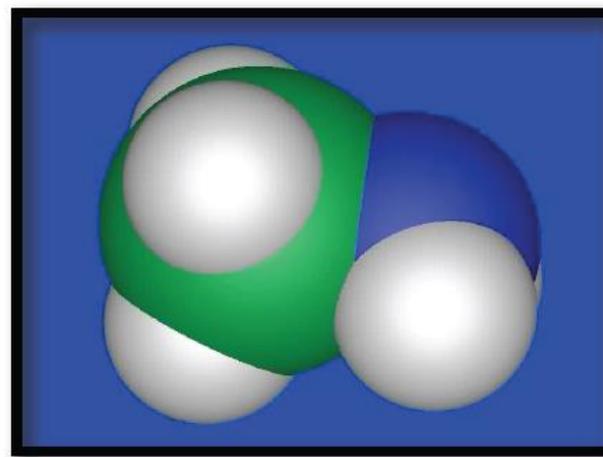
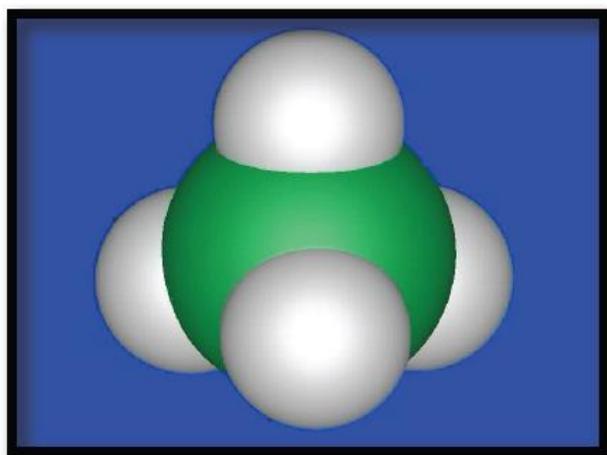
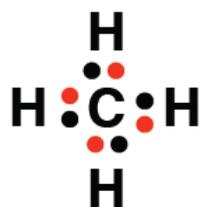


valence  
electrons

	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.

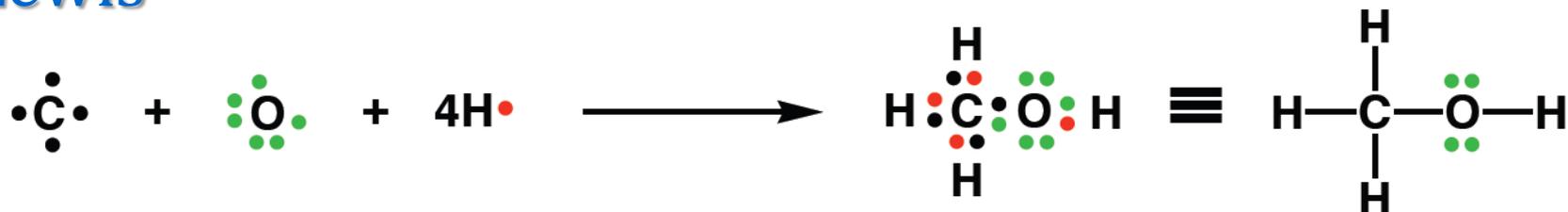
Nos dá uma boa idéia de como a molécula ou átomo irá se ligar.



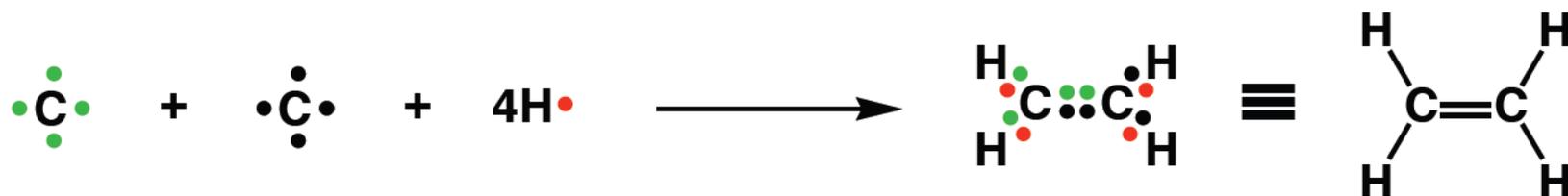
**8 é um número mágico**

# Estruturas de Lewis

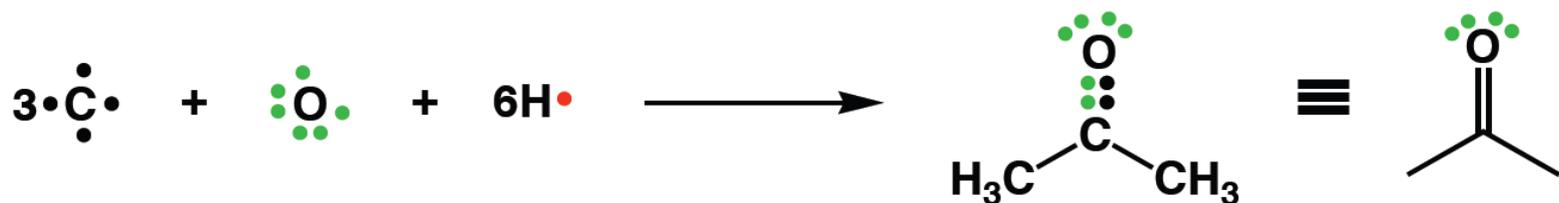
## Methanol CH<sub>3</sub>OH



## Ethene CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>



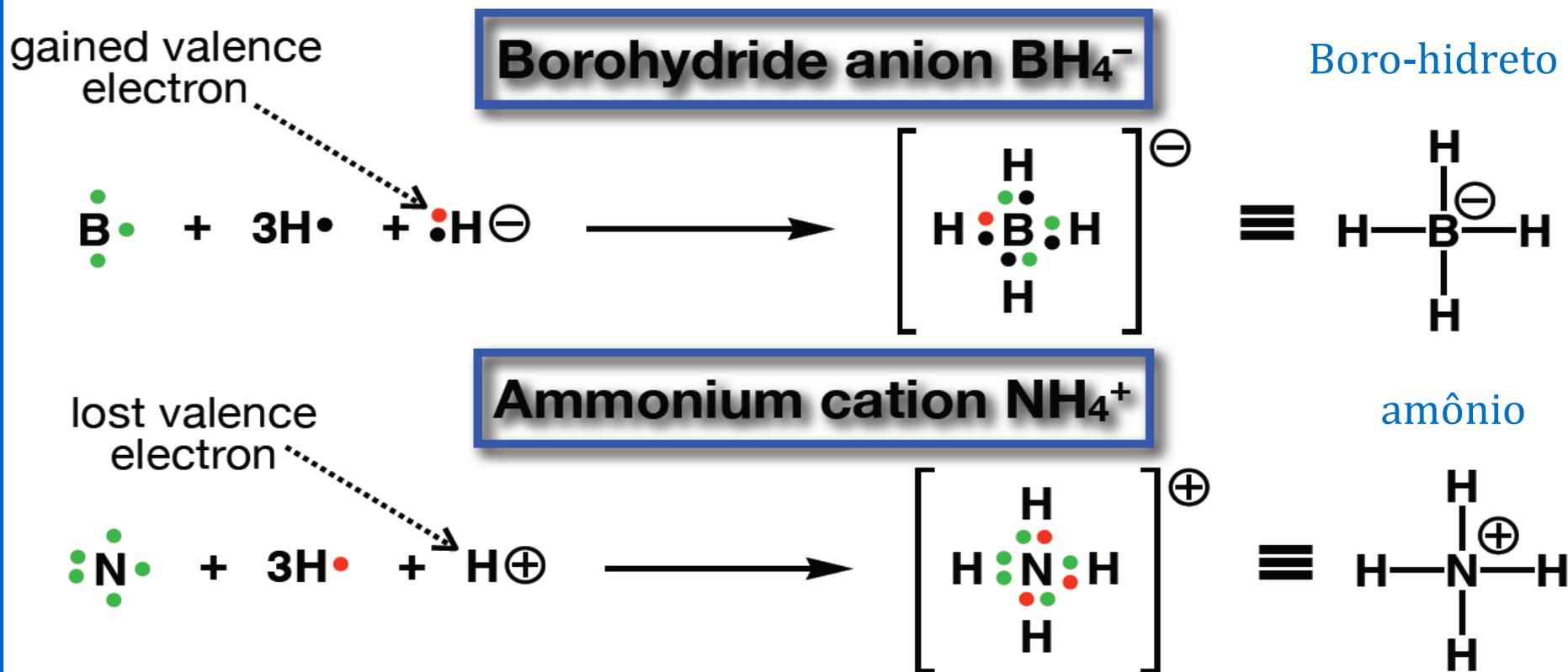
## Acetone CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>



- Os átomos de carbono não estão carregados, embora estejam dividindo os 4 e<sup>-</sup>
- Pares de elétrons livres são e<sup>-</sup> de valência que não estão divididos.

# Estruturas de Lewis

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

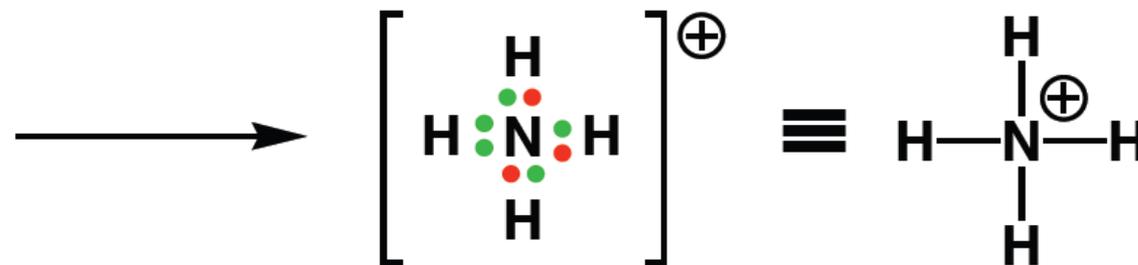


# Carga Formal

- Até aqui vimos se uma molécula era carregada ou não. Na realidade, esta carga estava espalhada sobre toda a molécula.
- É útil ‘localizar’/saber em que átomo a carga está localizada, ou seja, atribuir a **carga formal – CF (FC)**

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

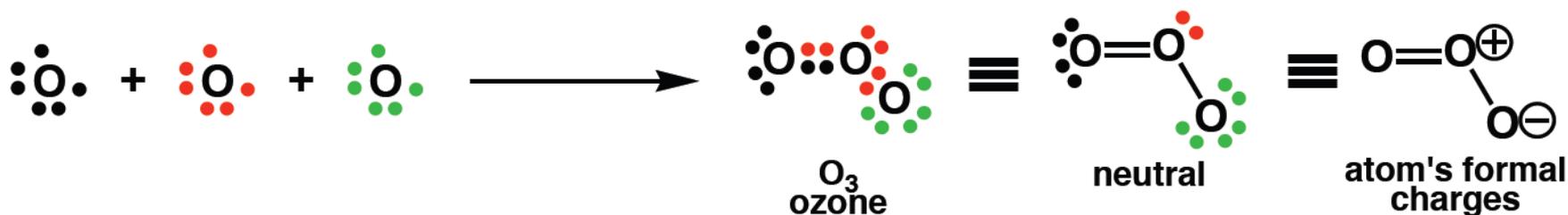
EX:  $\text{NH}_4^+$



cation

nitrogen;  $\text{fc} = 5 - 0 - \frac{1}{2}(8) = +1$

# Carga Formal



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

central oxygen;  $\text{fc} = 6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +1$

right-hand oxygen;  $\text{fc} = 6 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -1$

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



-Etano ; Metano

-Cátion metíla (carbocátion)

-Radical metíla

-Ânion metíla (carbânion)

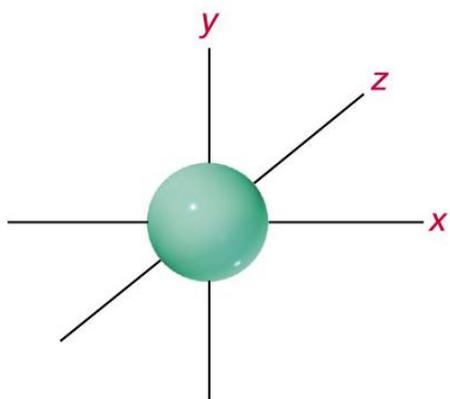
# Orbitais atômicos

- 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  $-1/2$ )

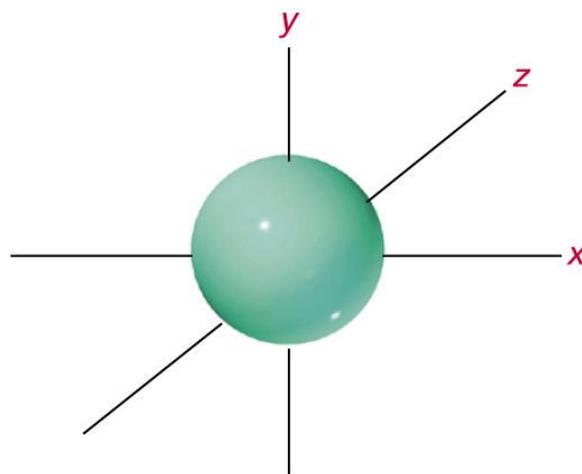
# Orbitais Atômicos

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

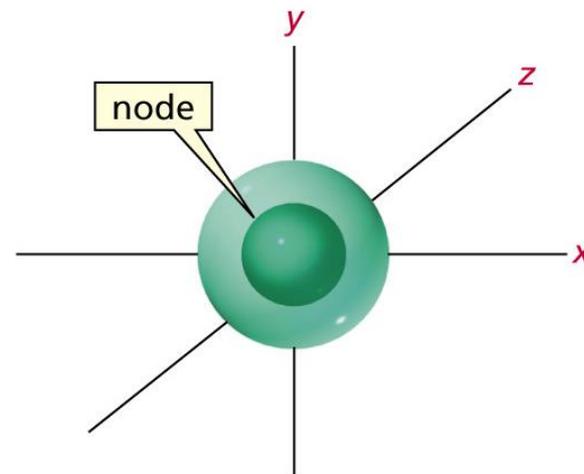
## O Orbital S



1s atomic orbital



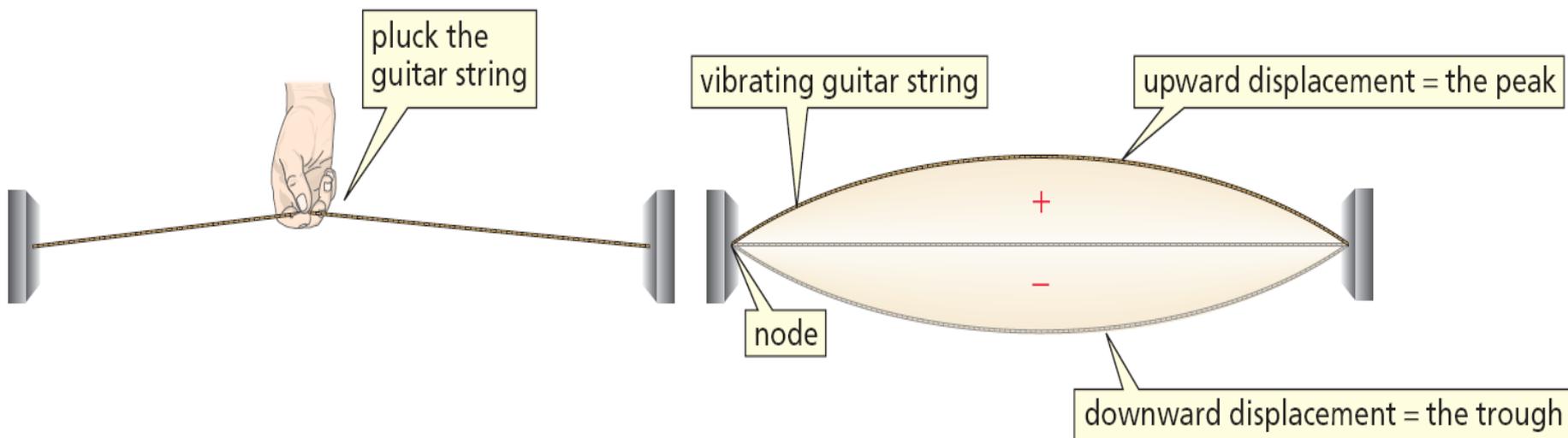
2s atomic orbital  
node not shown



2s atomic orbital  
node shown

# Orbitais Atômicos

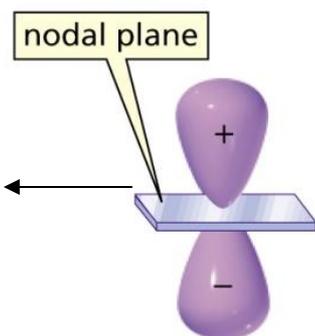
- Consideremos que os elétrons têm propriedades tanto de partículas como de ondas.
- Nodo é a região onde uma onda estacionária tem amplitude zero.



# O Orbital p

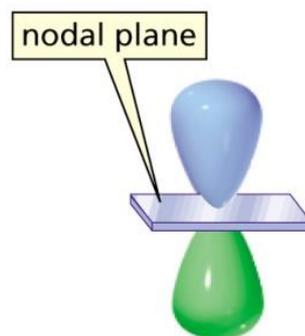
Orbitais atômicos p têm dois lobos que estão em fases opostas.

Cargas + e -  
apenas indicam  
a fase do orbital



2p atomic orbital

or

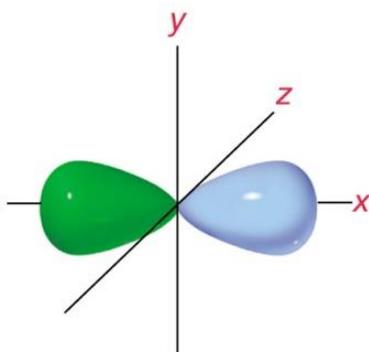


2p atomic orbital

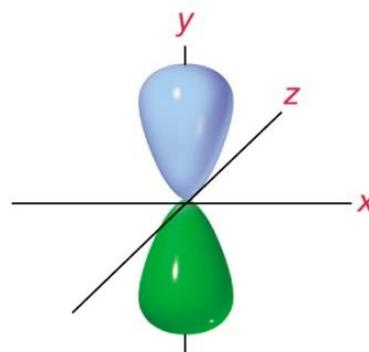


computer-generated  
2p atomic orbital

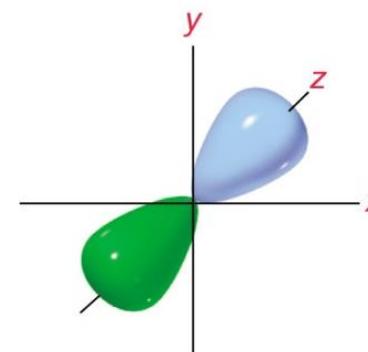
Existem três orbitais atômicos p ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ )



$2p_x$  orbital



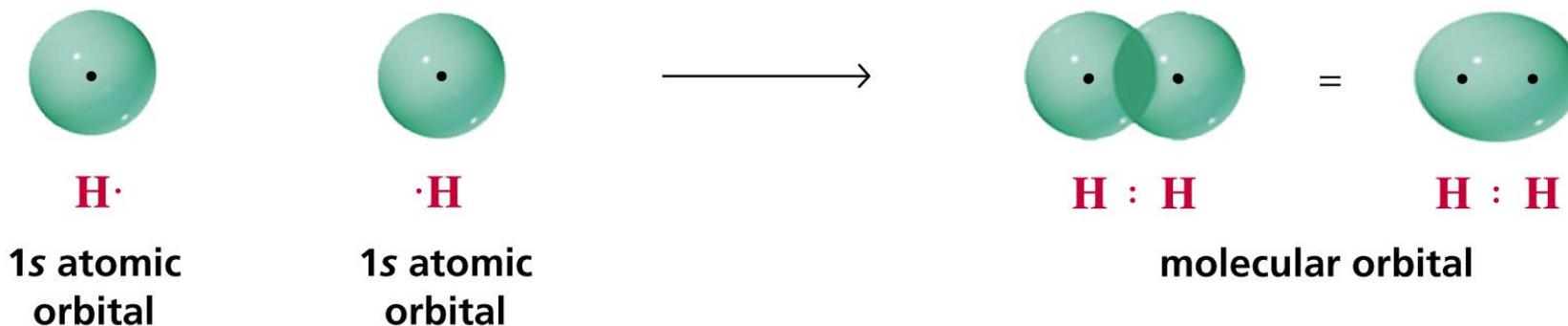
$2p_y$  orbital



$2p_z$  orbital

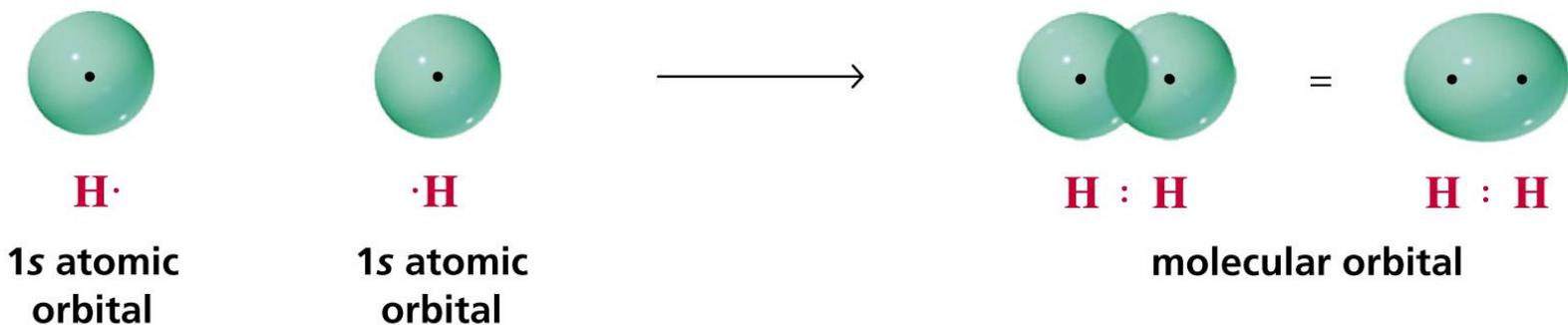
# Orbitais Moleculares (OM)

- A teoria do orbital molecular (OM) descreve 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



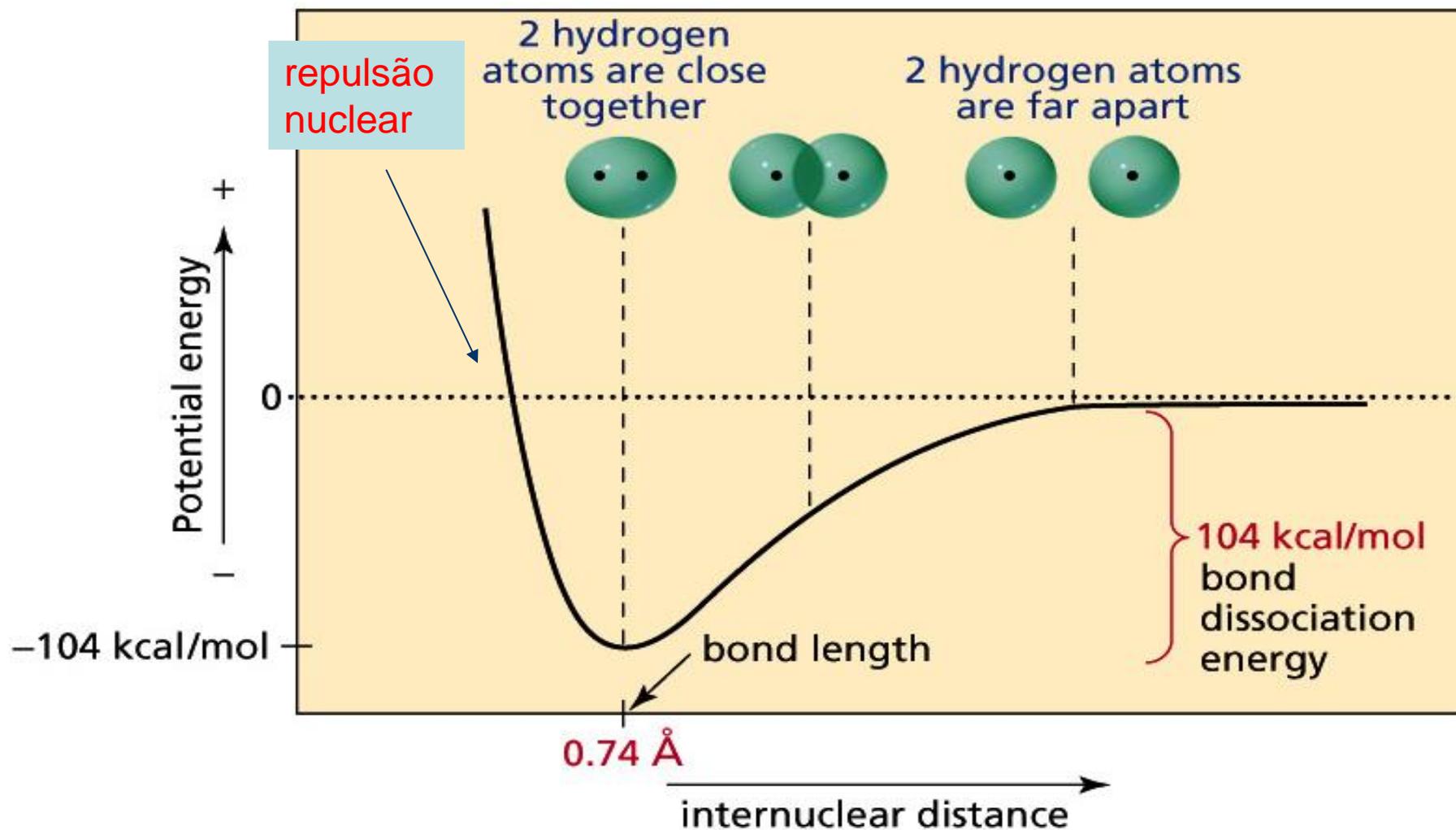
# Orbitais Moleculares (OM)

- Os OMs pertencem a molécula inteira.



- Ligação  $\sigma$ : formada pela sobreposição de dois orbitais s (neste caso).
- 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.



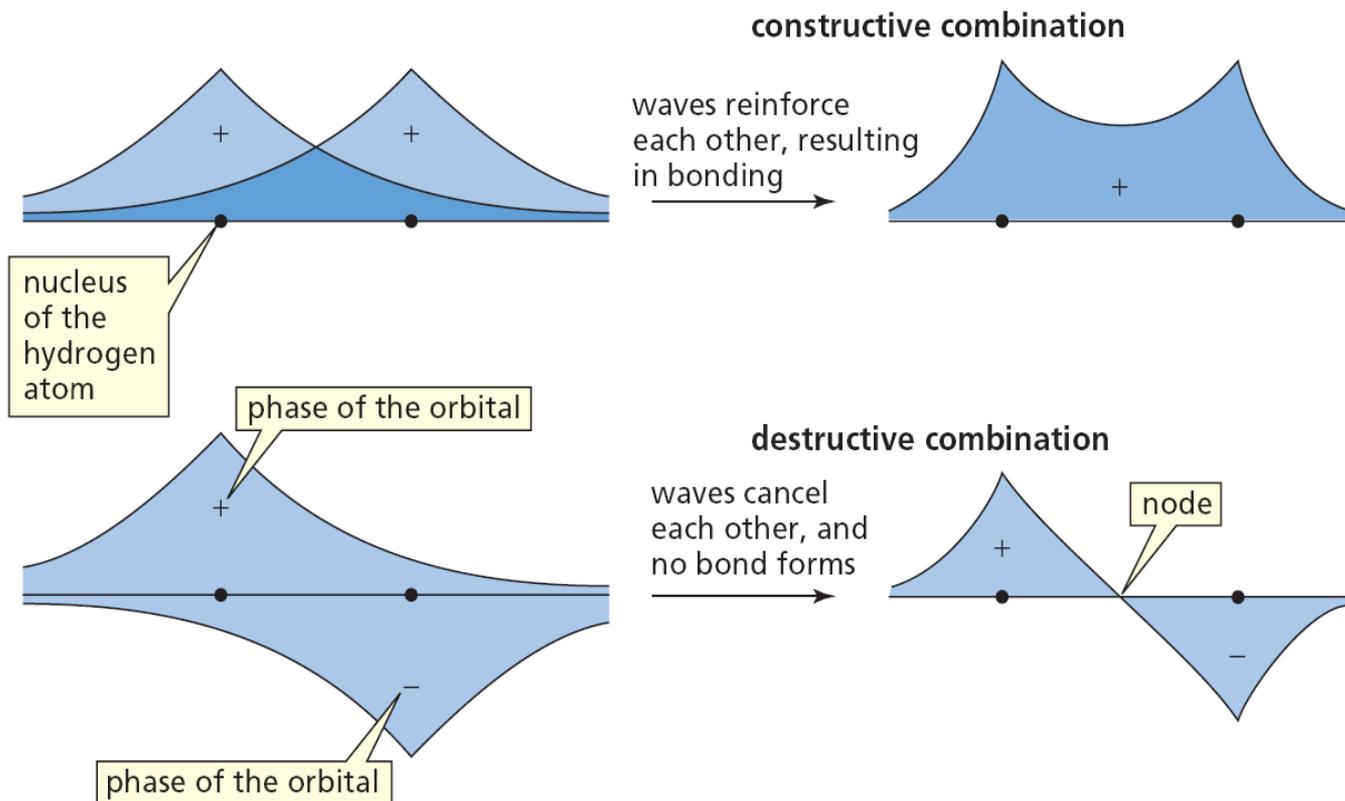
Orbitais atômicos podem se combinar de duas maneiras diferentes:

**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 (LADO).



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

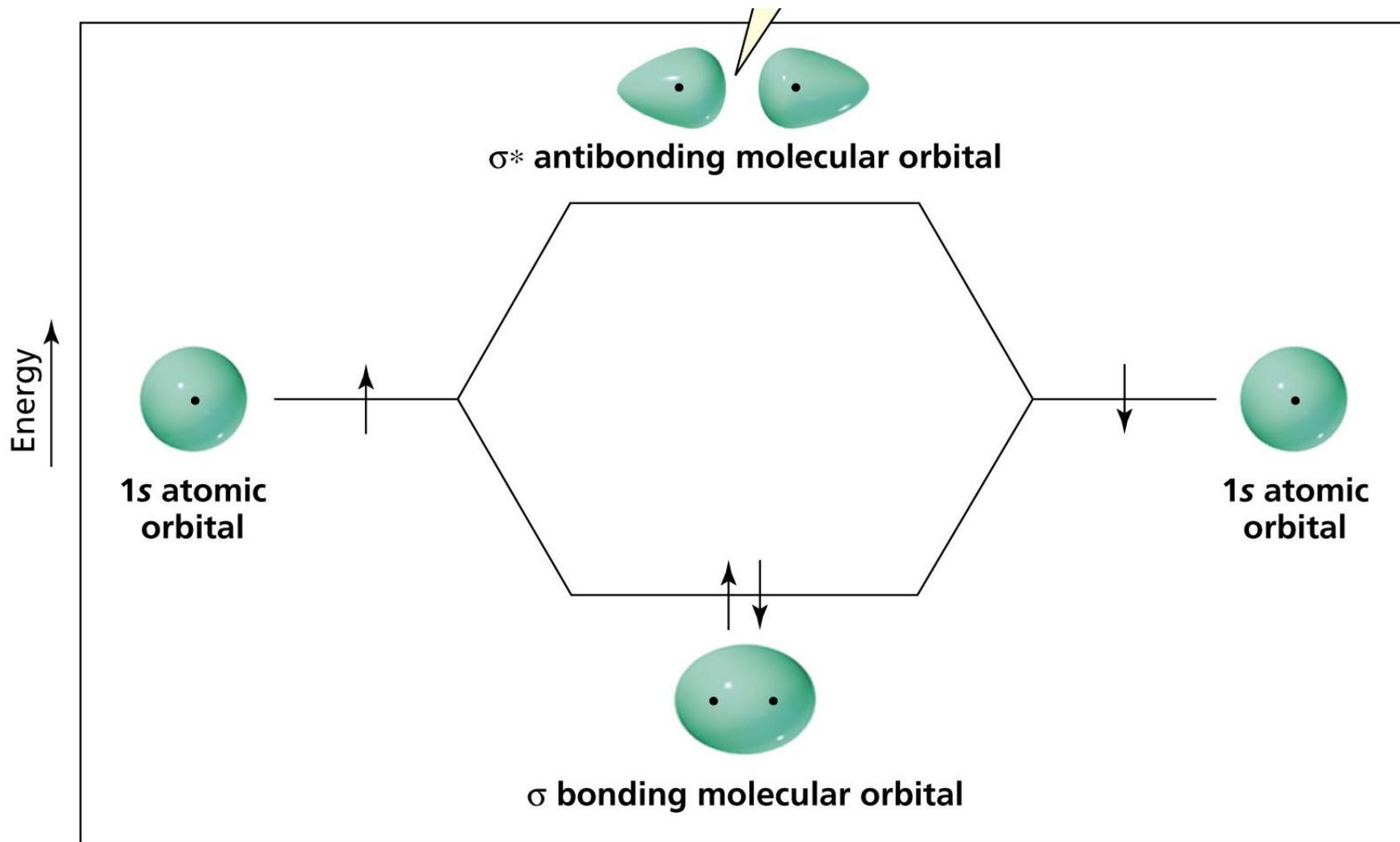
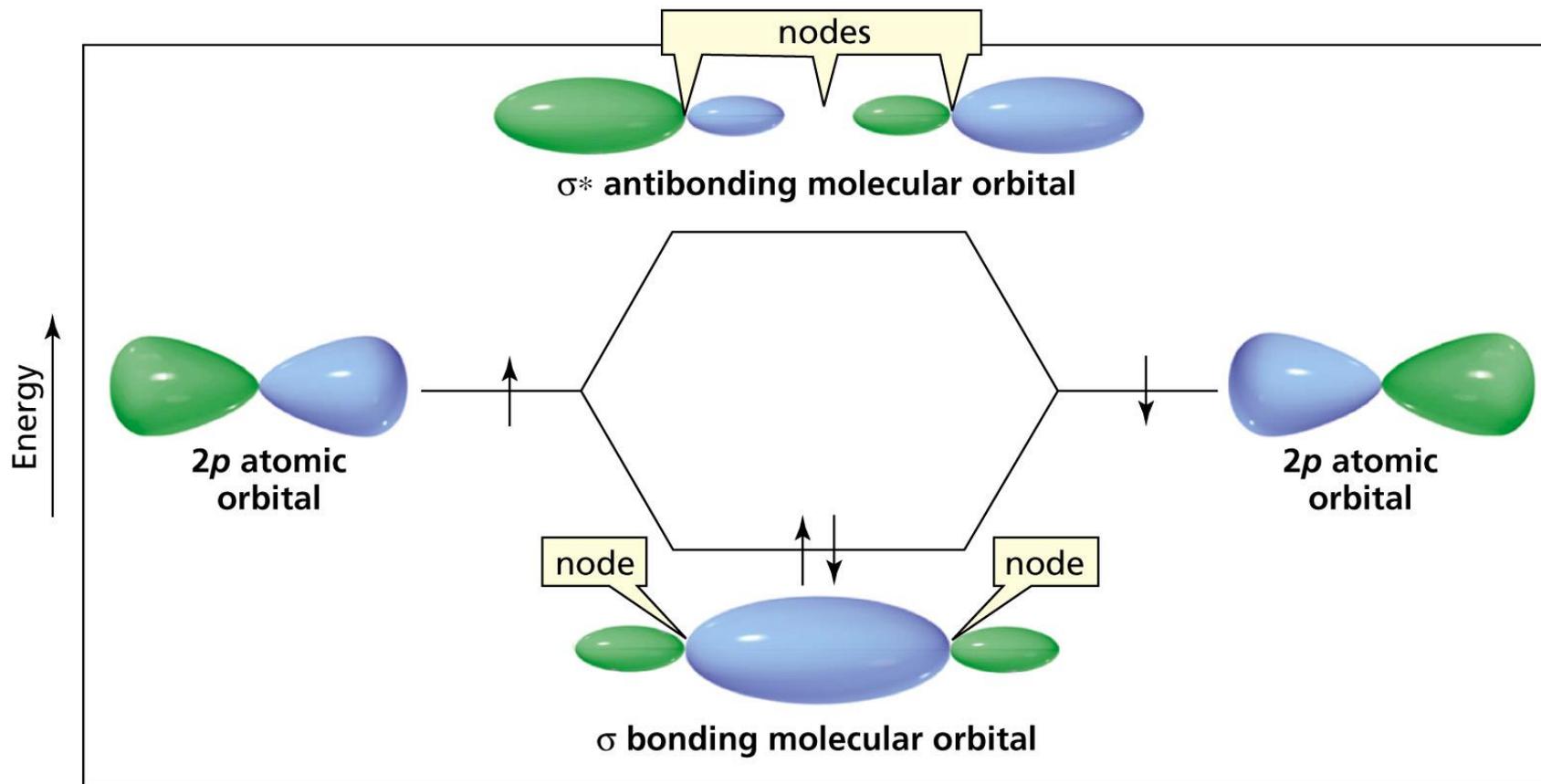


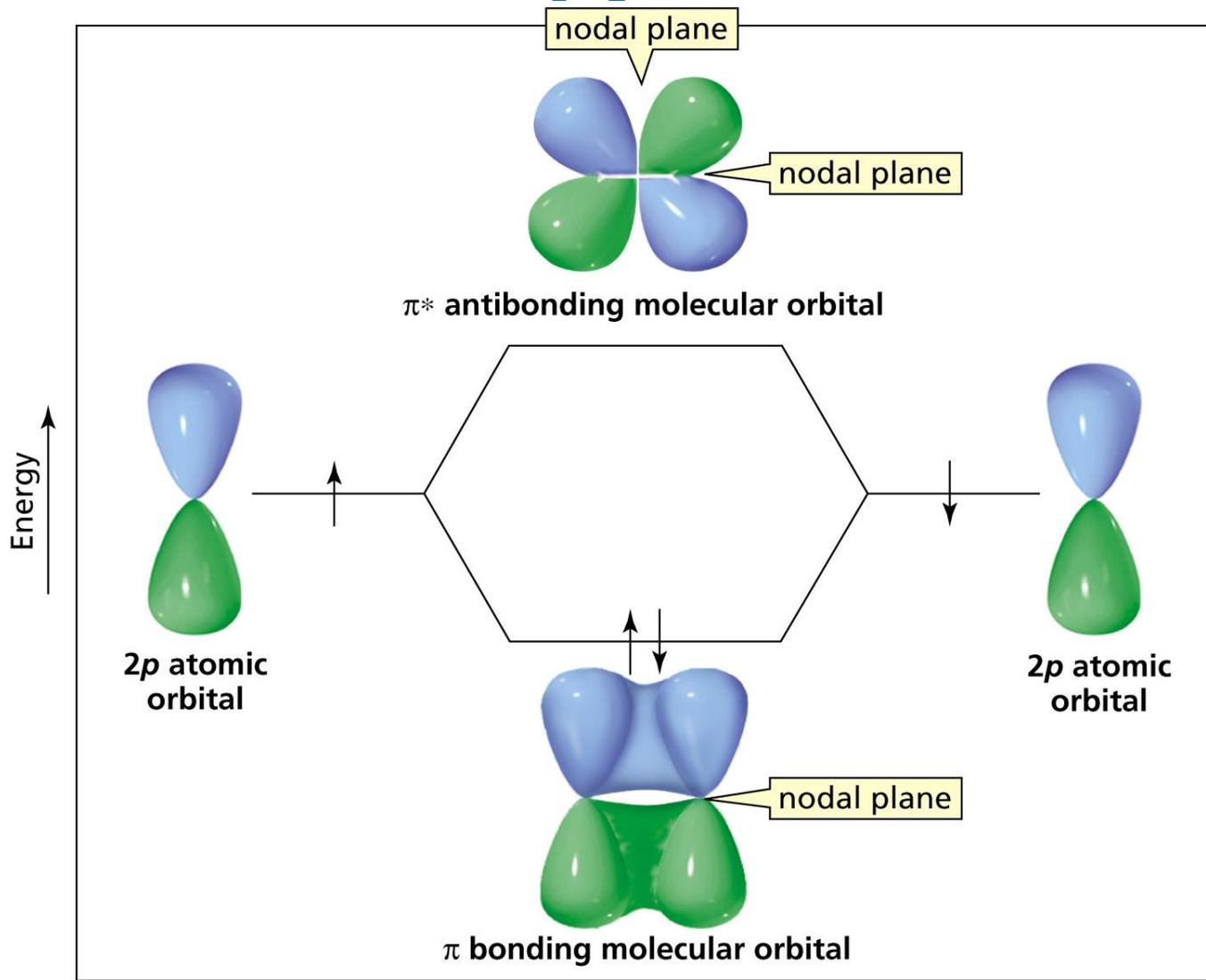
Diagrama de orbital molecular

## A ligação sigma ( $\sigma$ ) é formada através sobreposição frontal de dois orbitais $p$

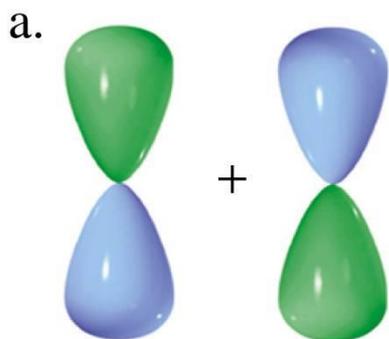


Uma ligação  $\sigma$  é mais forte que uma  $\pi$

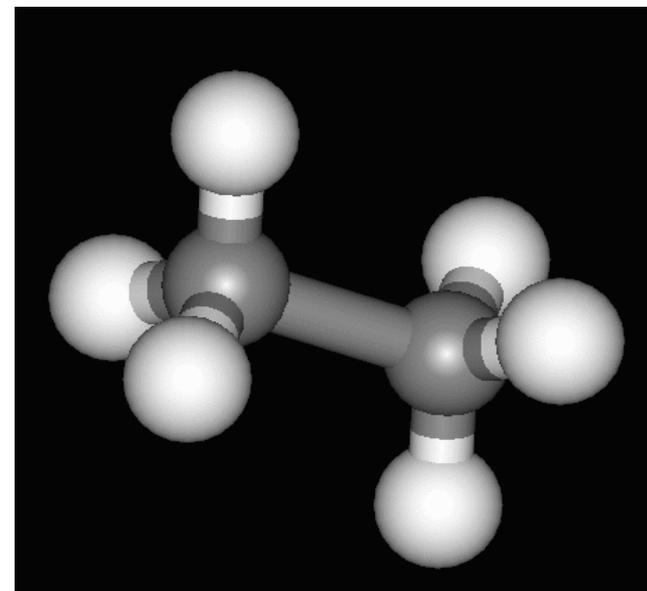
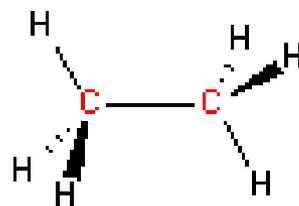
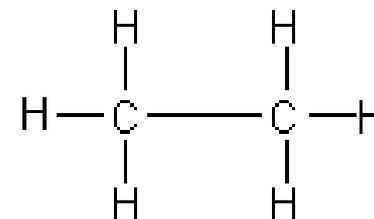
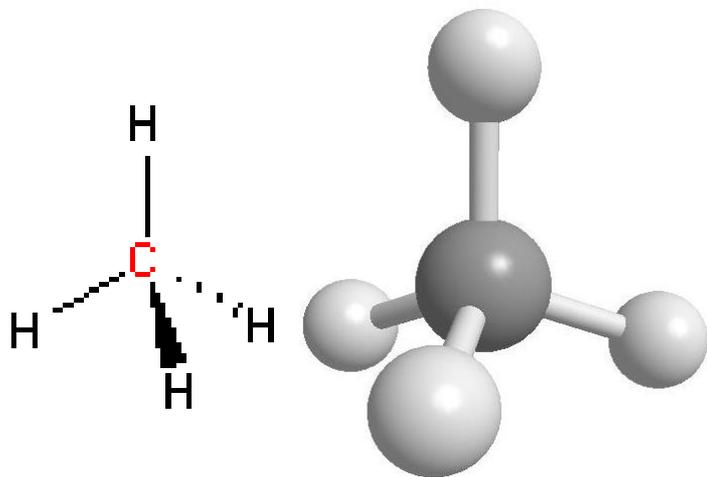
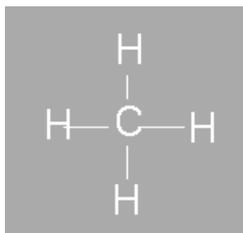
# A ligação $\pi$ ( $\pi$ ) é formada através da sobreposição lateral de dois orbitais $p$ paralelos



**Exercício: Indique o tipo de orbital molecular ( $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$  ou  $\pi^*$ ) resultante da combinação dos orbitais conforme indicado abaixo:**



# Ligação no Metano e no Etano: Ligação Simples



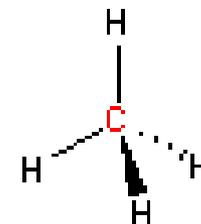
**Como explicar o carbono formar quatro ligações covalentes? Ver distribuição eletrônica do carbono no slide 8**

**HIBRIDIZAÇÕES!**  
**ié, iéééééé**

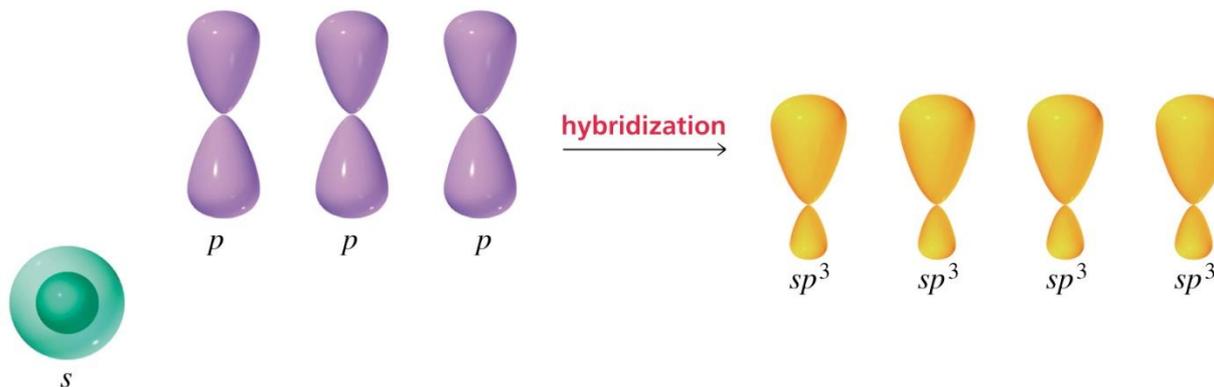
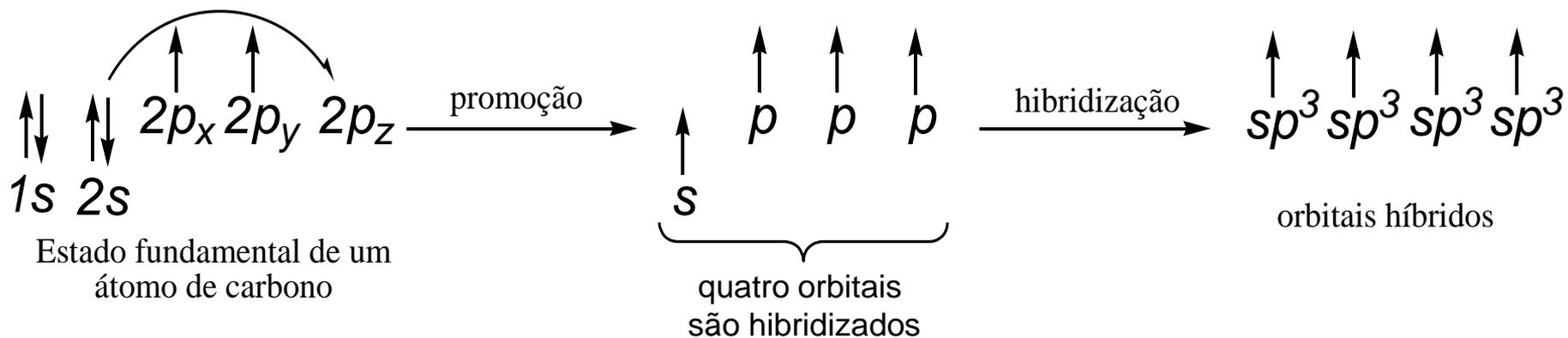


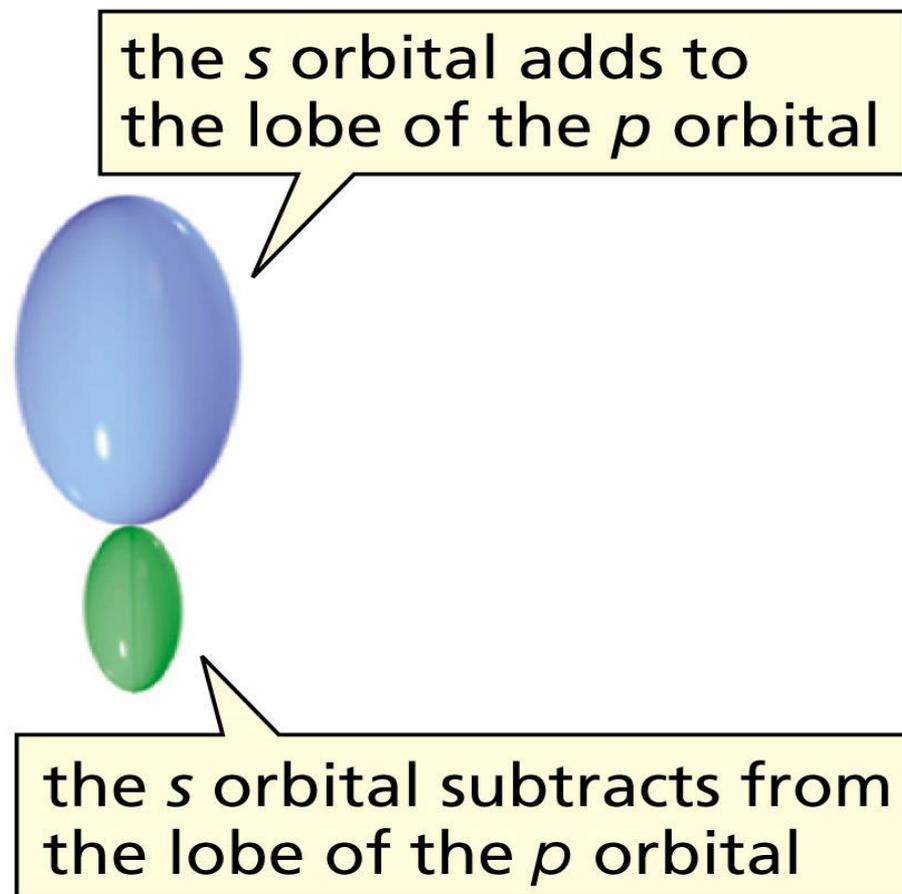
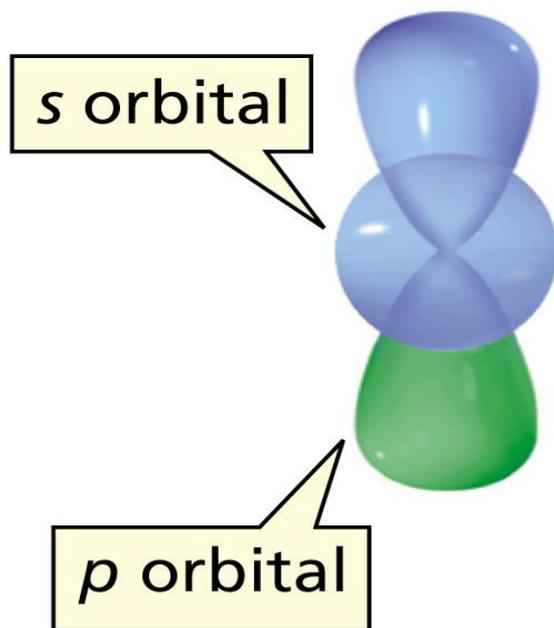
# Hibridização de orbitais

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



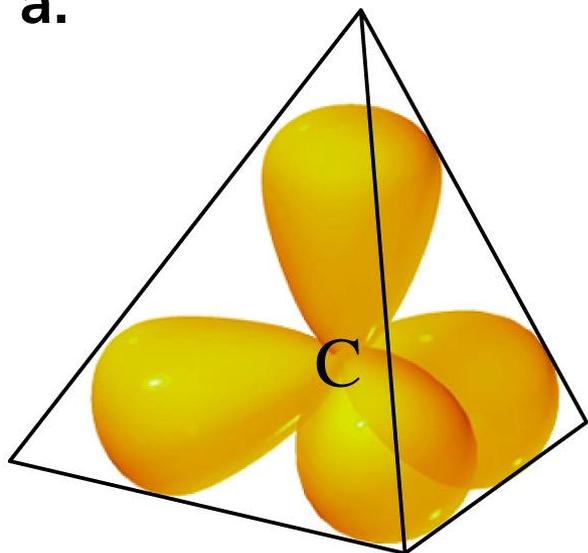
O carbono no metano está ligado a quatro átomos com ligações semelhantes, de modo que ele hibridiza quatro orbitais – um *s* e três *p*.



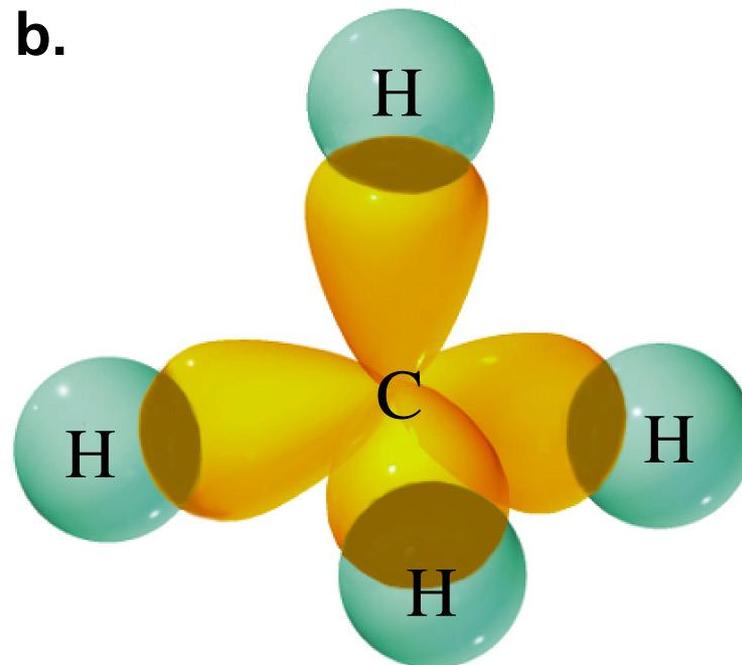


## Os orbitais usados na formação da ligação determinam os ângulos da ligação

a.

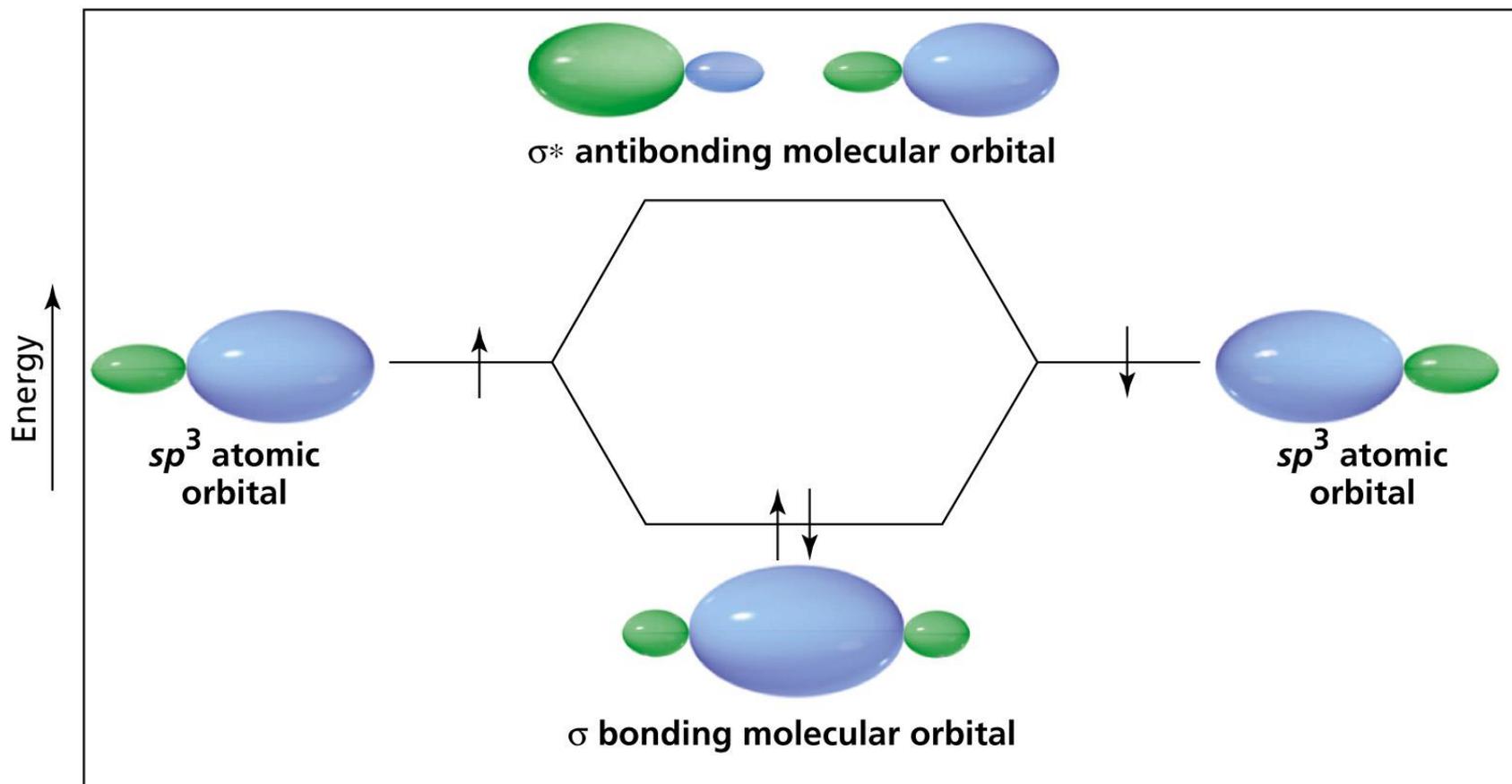


b.

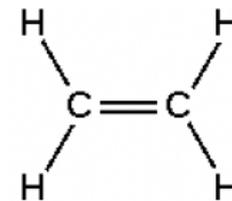


- Ângulo de ligação tetraédrico:  $109,5^\circ$
- Os pares de elétrons espalham-se no espaço o mais distante possível um dos outros.

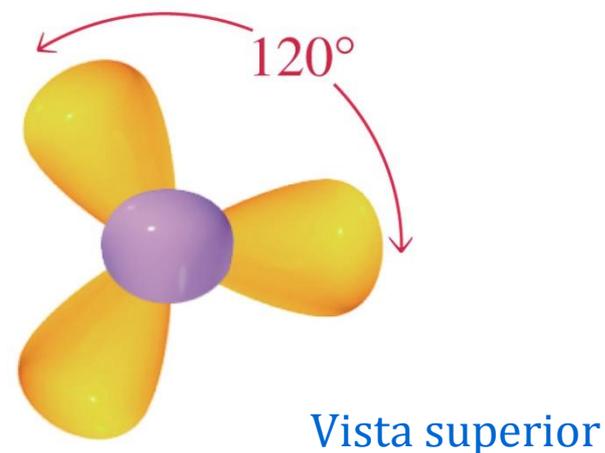
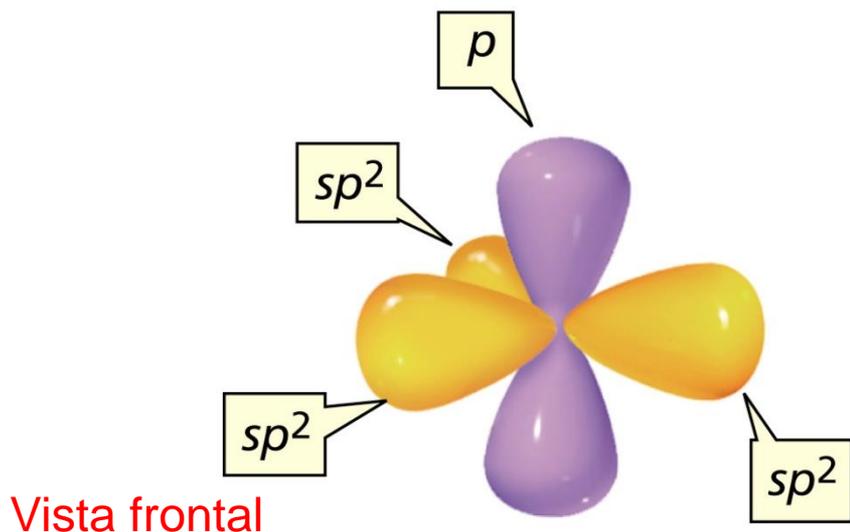
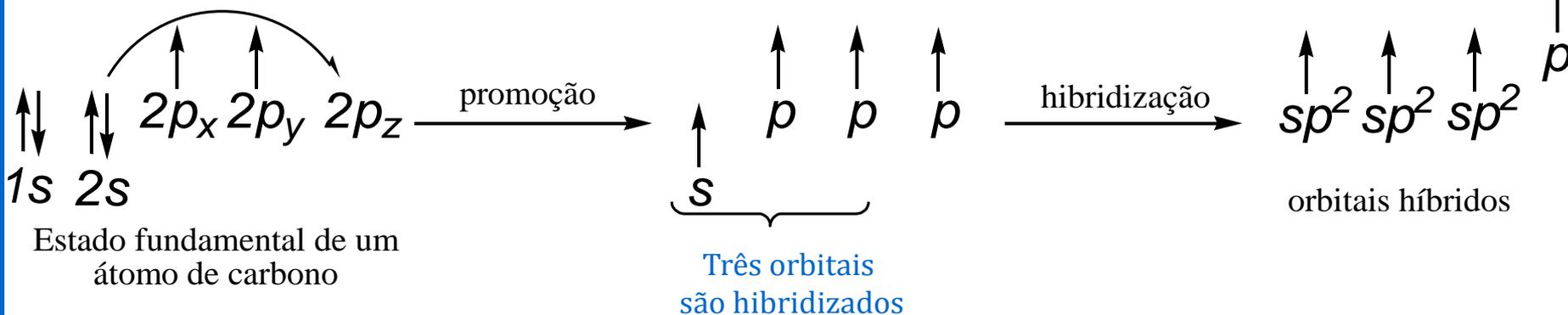
# Orbitais Híbridos do Etano



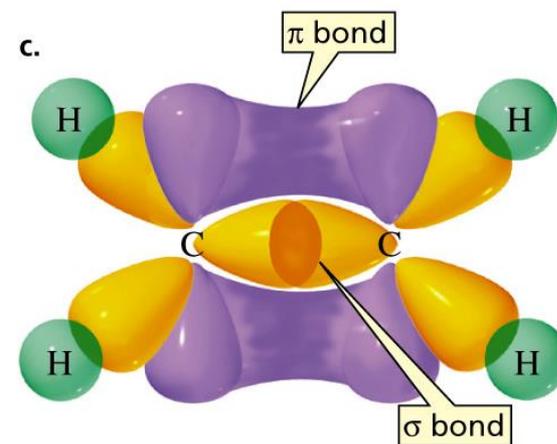
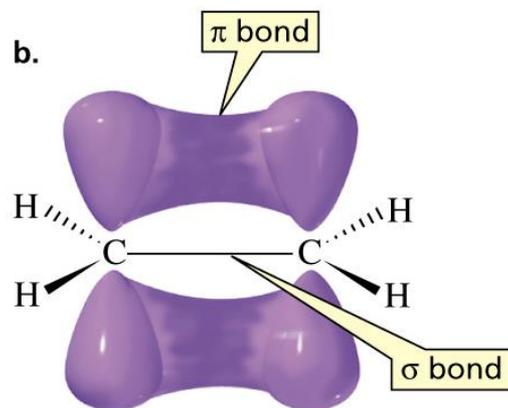
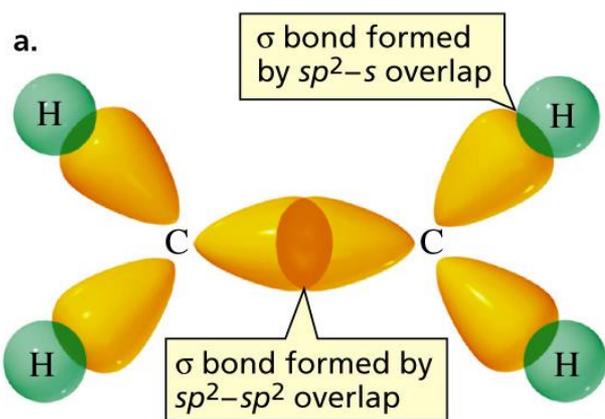
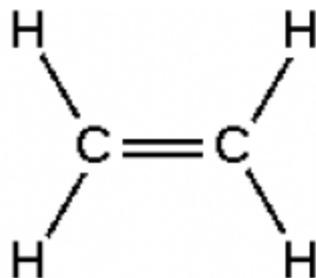
# Um Carbono Hibridizado $sp^2$



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

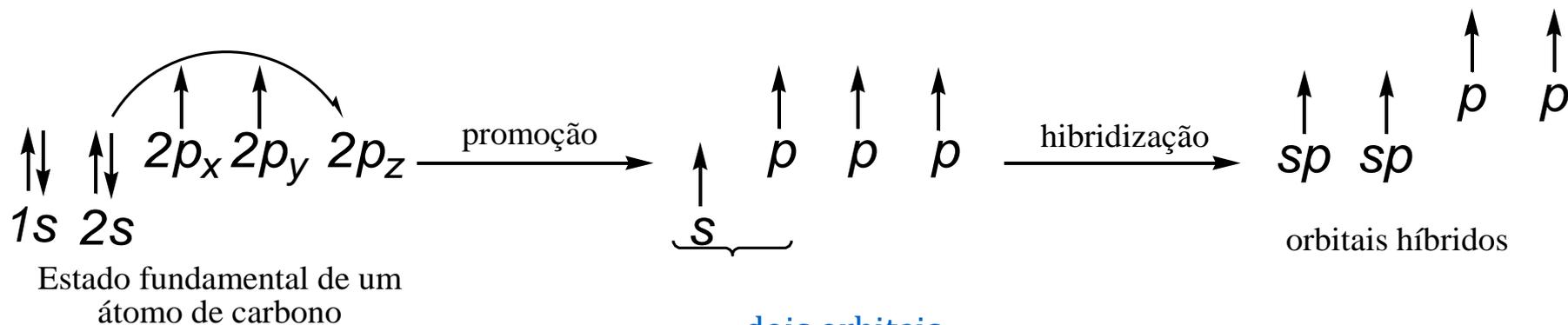


- O ângulo de ligação no carbono  $sp^2$  é  $120^\circ$
- O carbono  $sp^2$  é trigonal plano

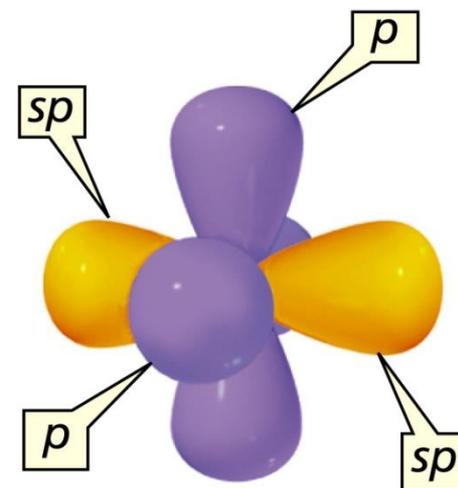
# Um Carbono Hibridizado $sp$



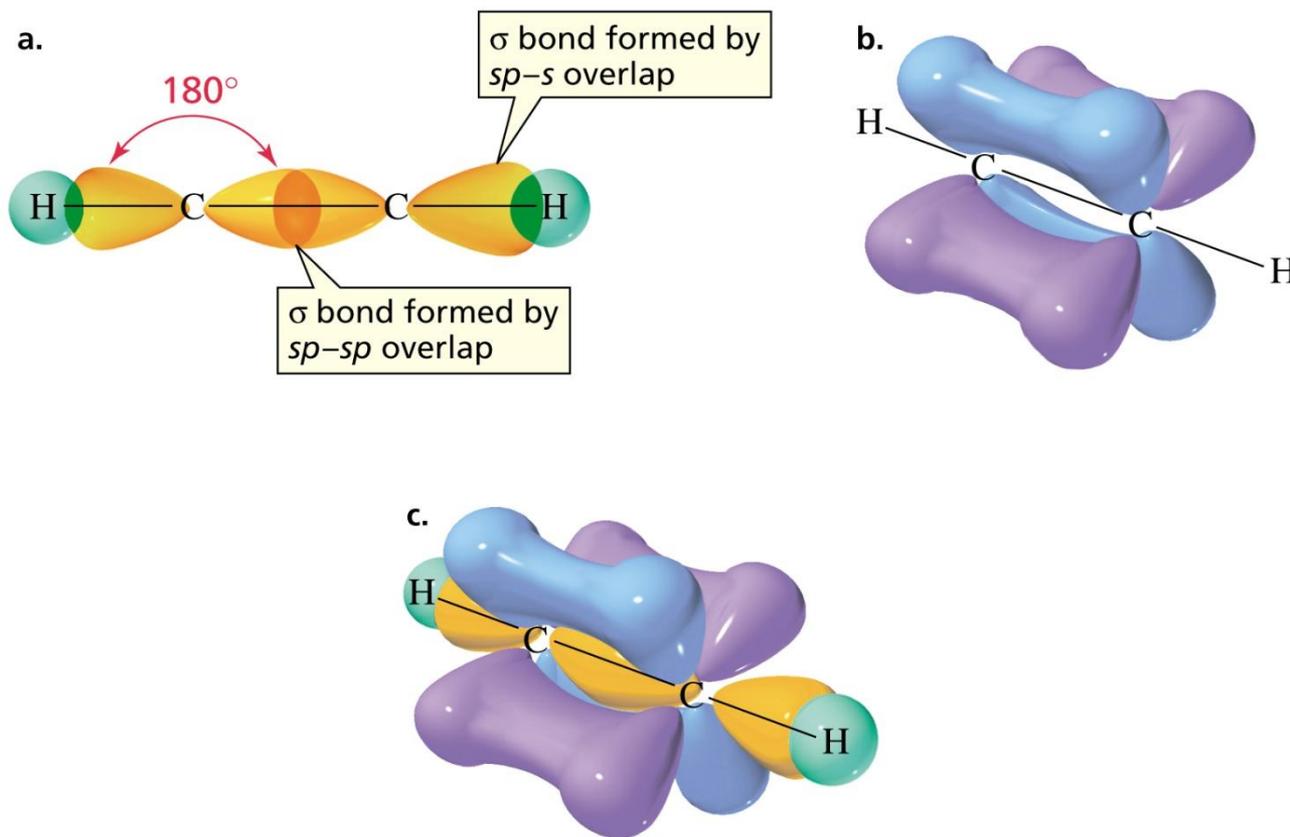
O carbono no etino está ligado a dois átomos, de modo que ele hibridiza dois orbitais – um  $s$  e um  $p$ .



dois orbitais  
são  
hibridizados



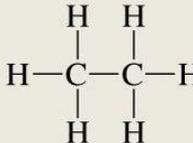
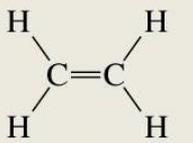
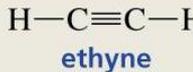
# Ligação no Etino: Ligação Tripla



- Uma ligação tripla consiste em uma ligação  $\sigma$  e duas  $\pi$ .
- Ângulo de ligação do carbono  $sp$ :  $180^\circ$ .

# Resumo

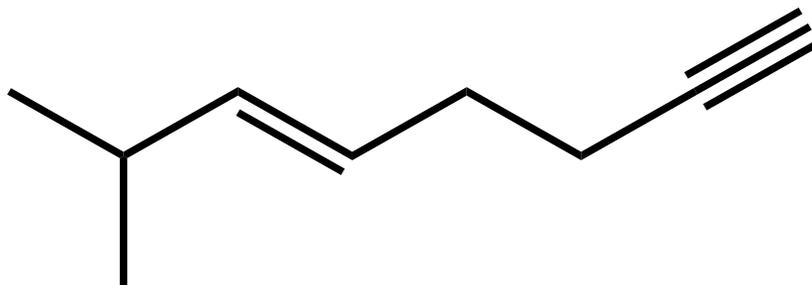
Table 1.7 Comparison of the Bond Angles and the Lengths and Strengths of the Carbon–Carbon and Carbon–Hydrogen Bonds in Ethane, Ethene, and Ethyne

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

- Uma ligação  $\pi$  é mais fraca que uma ligação  $\sigma$ .
- Quanto maior a densidade de elétrons na região de sobreposição dos orbitais, mais forte a ligação.
- Quanto maior o caráter  $s$ , mais curta e mais forte a ligação.
- Quanto maior o caráter  $s$ , maior é o ângulo de ligação.

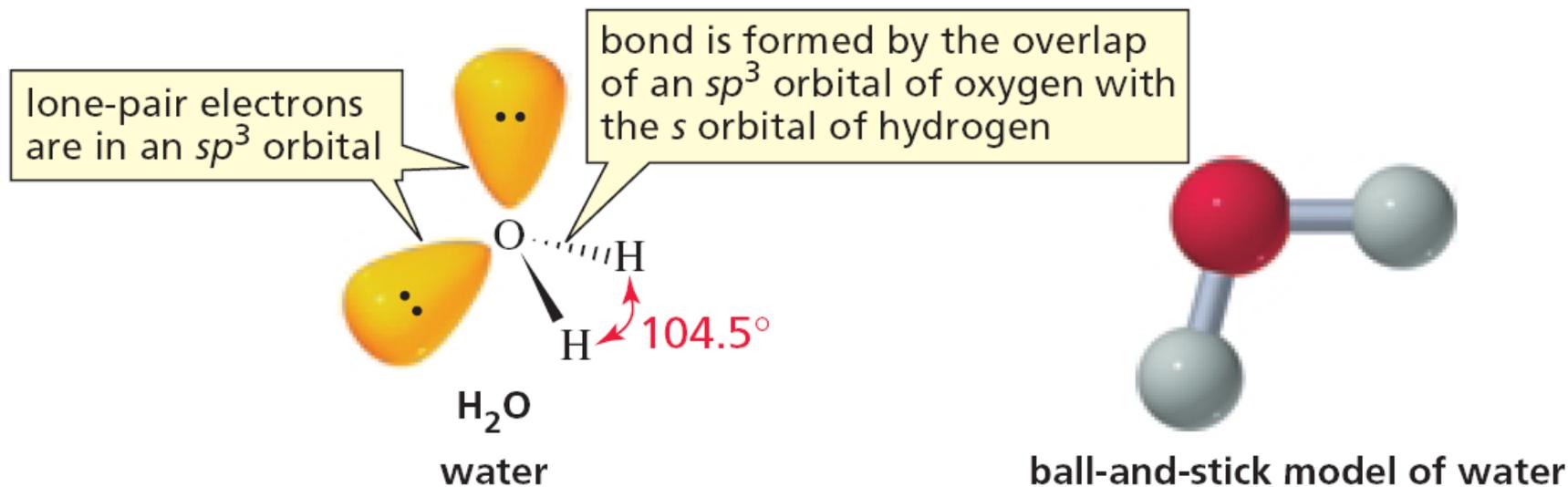
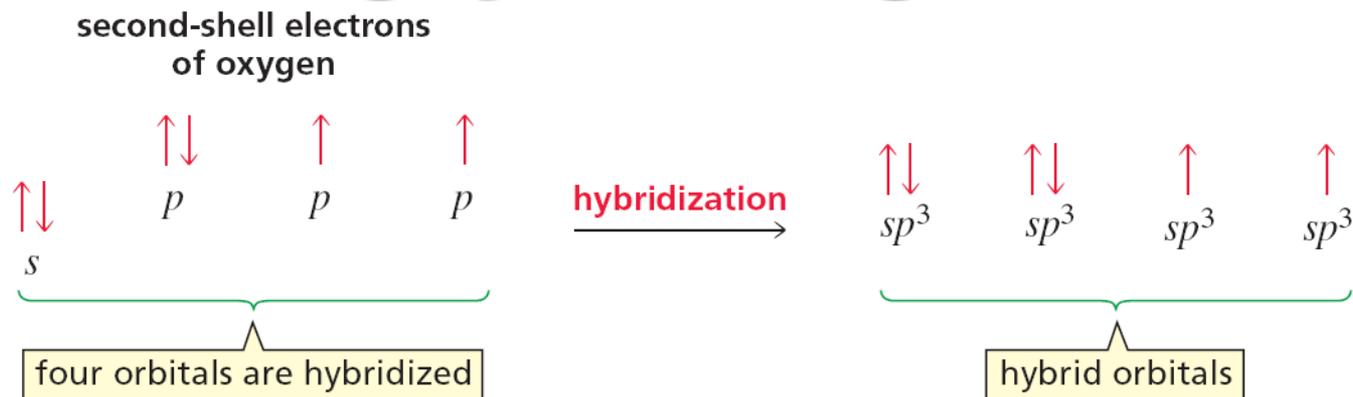
## Exercícios:

- 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?



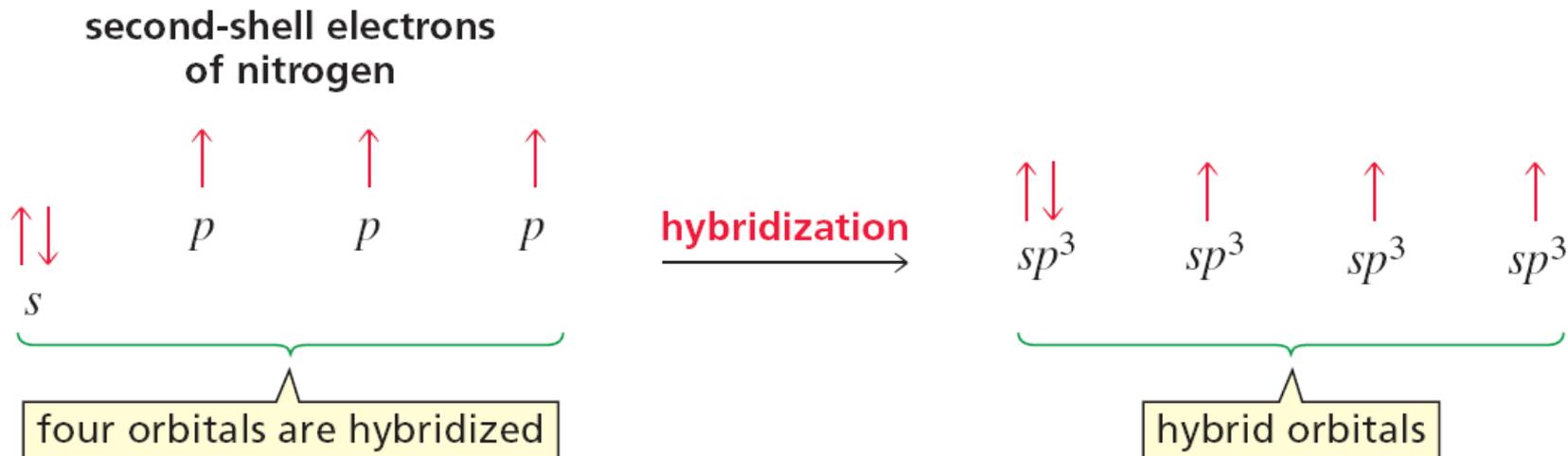
# Hibridização de Outros Átomos

# Ligação na Água



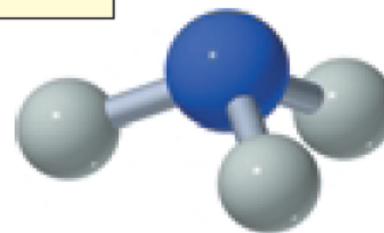
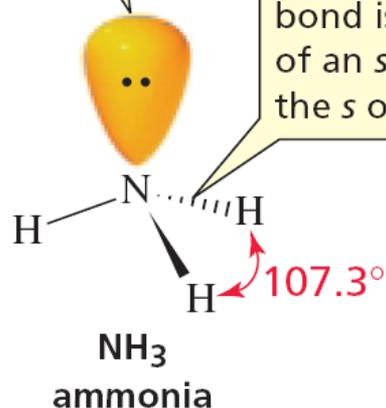
Seria esperado um ângulo de  $90^\circ$  se os elétrons estivessem em orbital  $p$ . No entanto o ângulo é de  $105,5^\circ$  indicando que houve hibridação.

# Ligação na Amônia



lone-pair electrons are in an  $sp^3$  orbital

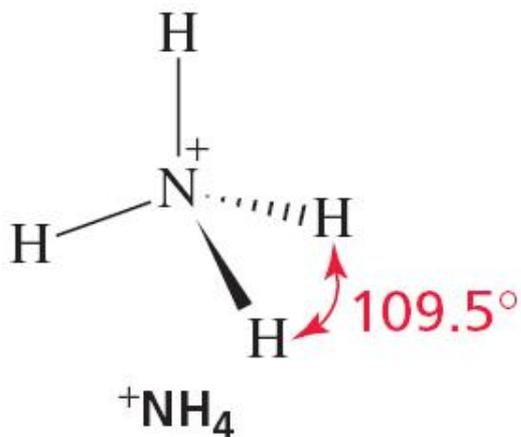
bond is formed by the overlap of an  $sp^3$  orbital of nitrogen with the  $s$  orbital of hydrogen



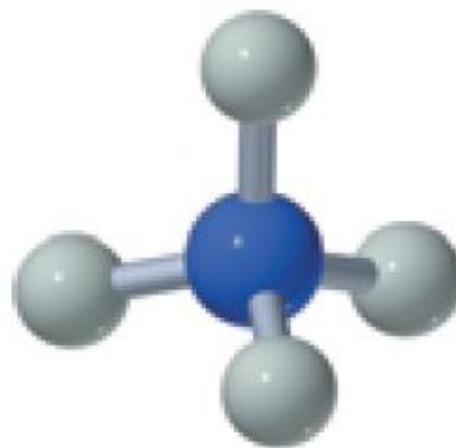
ball-and-stick model of ammonia

# Ligação no Íon Amônio

Todos os ângulos no íon amônio são de  $109,5^\circ$ , pois este íon possui 4 ligações idênticas e nenhum par de elétrons livre.

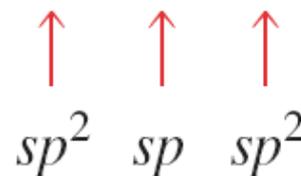
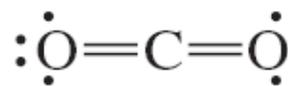
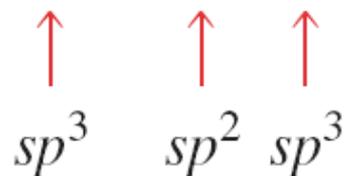
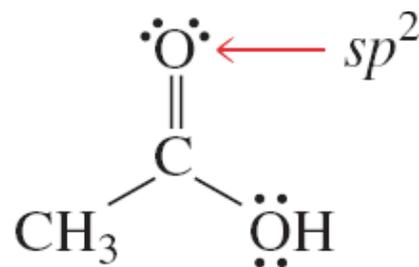
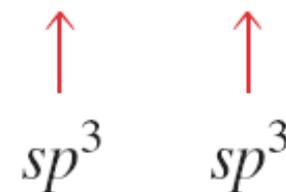
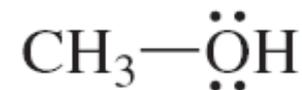
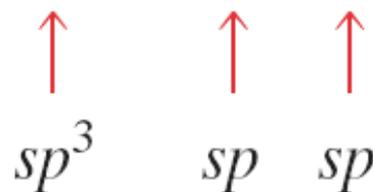
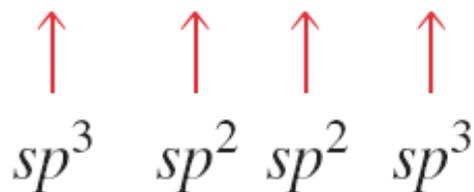
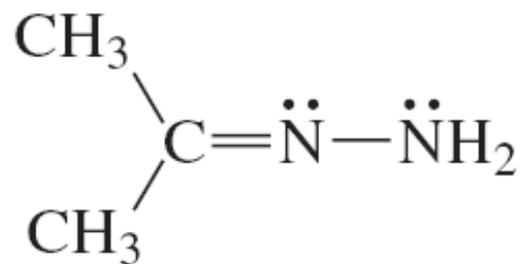


ammonium ion



ball-and-stick model of the ammonium ion

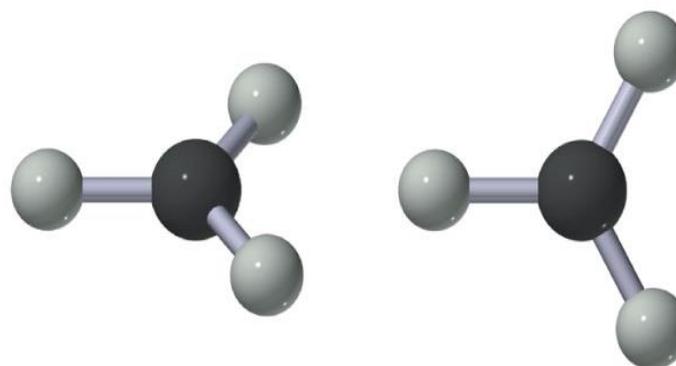
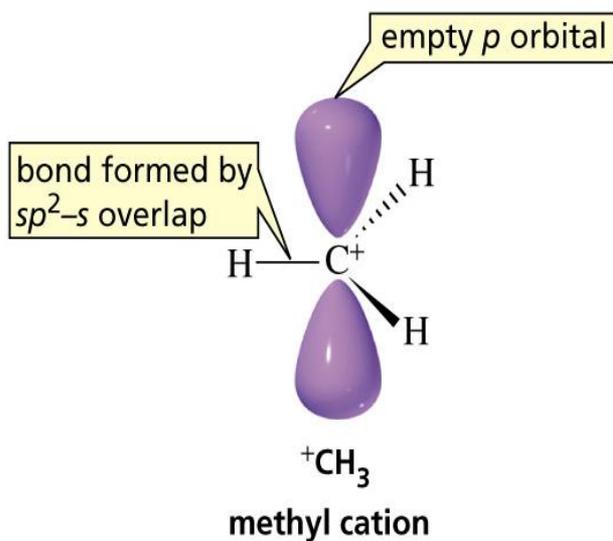
## Algumas hibridações em átomos de C, N e O:



# Reativos de Carbono (hibridizações)

# Ligação no Cátion Metila

## Carbocátion



angled side view

top view

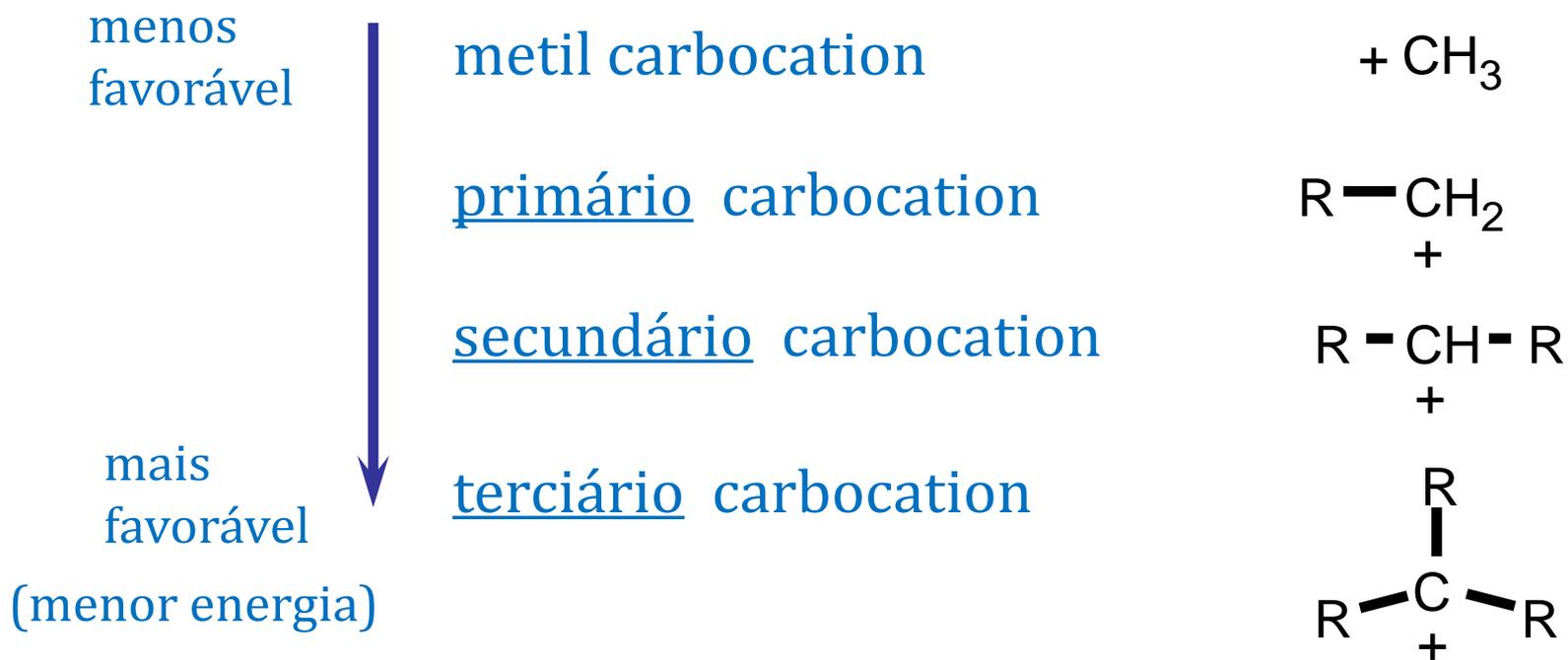
ball-and-stick models of the methyl cation

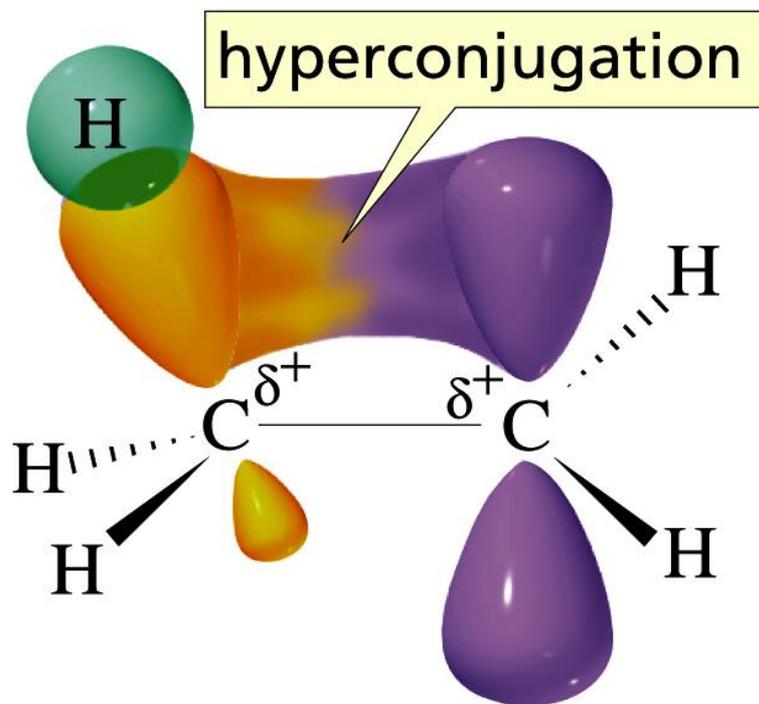


electrostatic potential map for the methyl cation

# Regra de Markovnikoff

Quando a reação forma um intermediário carbocátion, o carbocátion mais estável é sempre formado :  
terciário > secundário > primário.



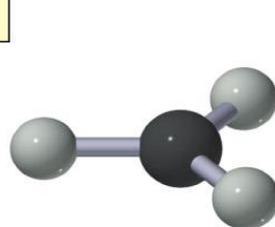
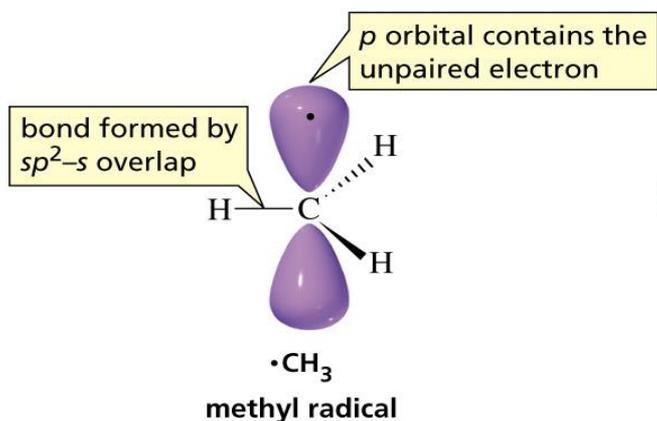


Quais hibridizações  
são observadas  
para cada  
carbono?

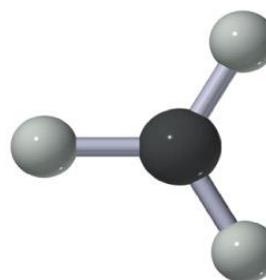
Se mais de um carbocátion pode ser formado durante o decorrer de uma reação, o produto formado majoritário será derivado do carbocátion mais estável.



# Ligação no Radical Metila



angled side view



top view

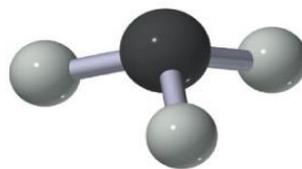
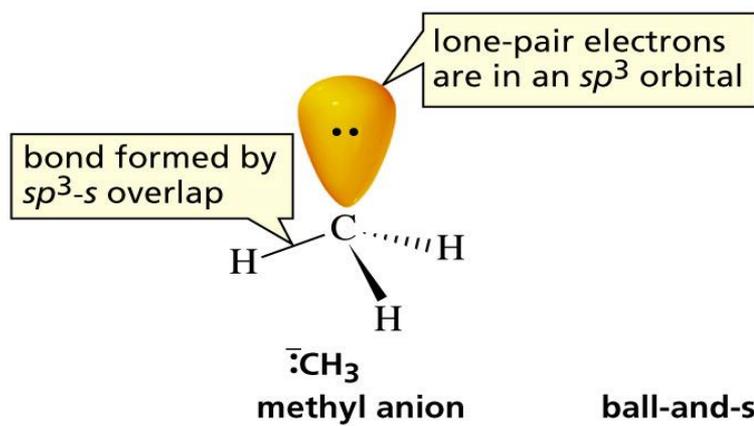
ball-and-stick models of the methyl radical

electrostatic potential map  
for the methyl radical

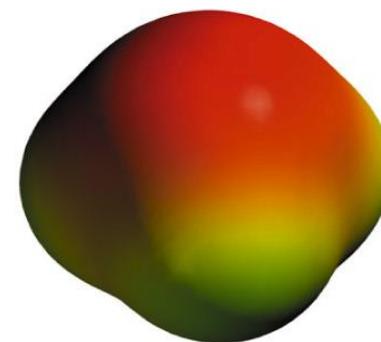
Observe a hibridização do radical metila

# Ligação no Ânion Metila

## Carbânion



ball-and-stick model of the methyl anion



electrostatic potential map for the methyl anion

Substituintes alquílicos desestabilizam o carbânion por hiperconjugação de orbitais p.

# Dipolo

Uma ligação polar tem lados positivos e negativos

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

( $e$ ) : 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

Exercício: use os símbolos  $\delta^+$  e  $\delta^-$  para mostrar a direção da polaridade da ligação indicada em cada uma das seguintes substâncias abaixo.



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

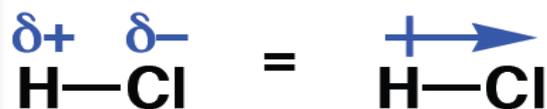
F.  $\text{H}_3\text{C}-\text{MgCl}$

G. I-Cl

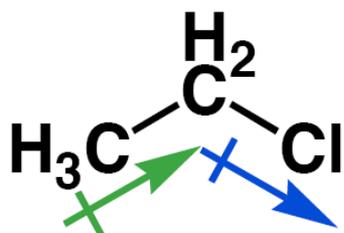
D.  $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$

# Momento de Dipolo Molecular

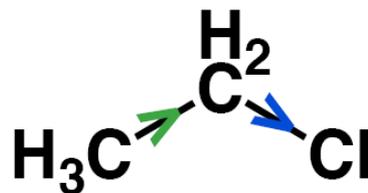
A soma de todos os vetores individuais das ligações de dipolo determina o momento de dipolo resultante da molécula



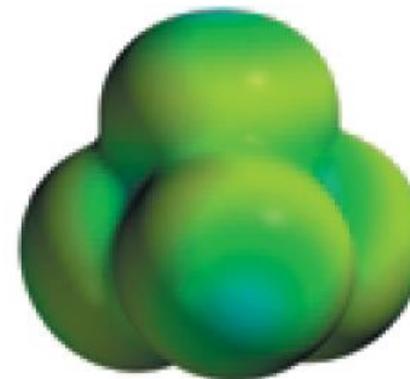
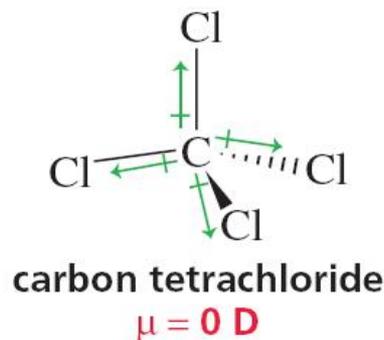
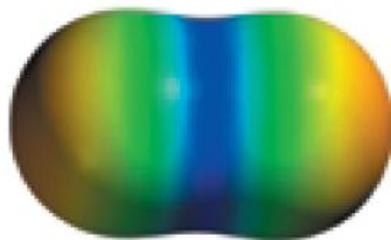
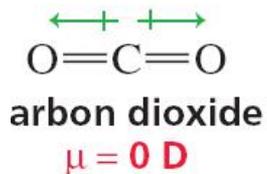
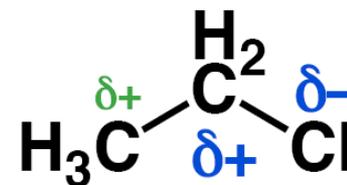
**Bond dipole**

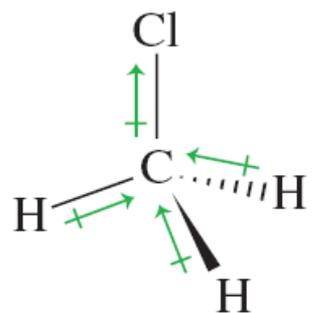


or

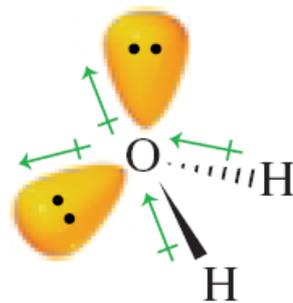


or

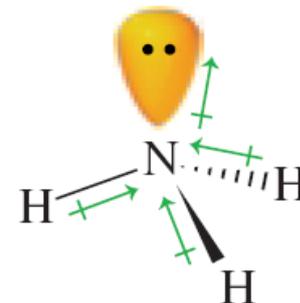




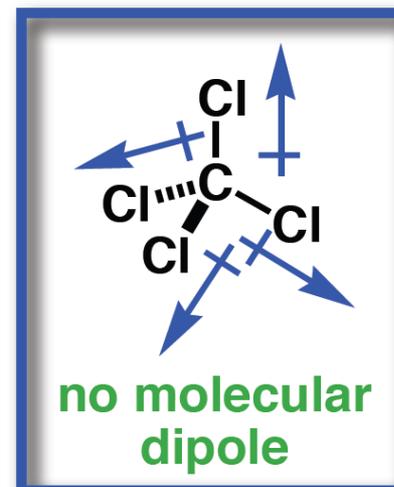
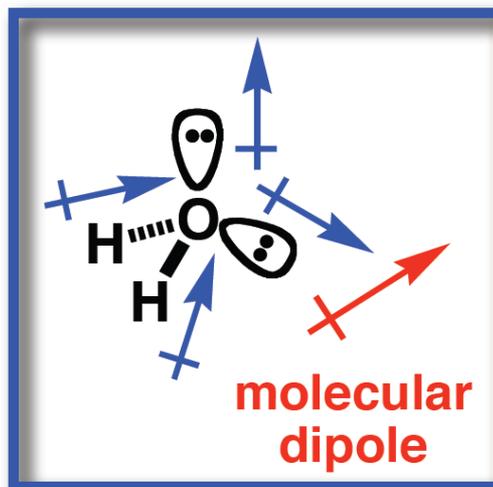
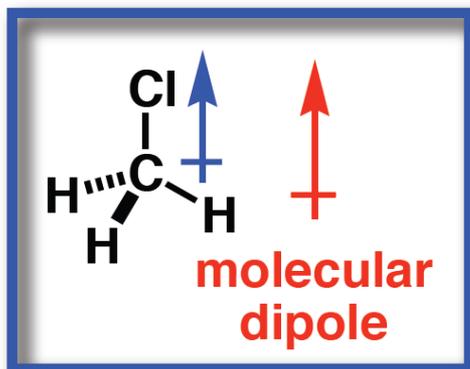
chloromethane  
 $\mu = 1.87 \text{ D}$



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?

