

Química Orgânica I

**Samísia Maria Fernandes Machado
Heloísa de Mello**



**São Cristóvão/SE
2009**

Química Orgânica I

Elaboração de Conteúdo

Samísia Maria Fernandes Machado
Heloísa de Mello

Projeto Gráfico e Capa

Hermeson Alves de Menezes

Diagramação e Ilustração

Lucílio do Nascimento Freitas

Copyright © 2009, Universidade Federal de Sergipe / CESAD.
Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização por escrito da UFS.

FICHA CATALOGRÁFICA PRODUZIDA PELA BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

M149q Machado, Samísia Maria Fernandes.
Química dos compostos orgânicos I / Samísia Maria
Fernandes Machado, Heloísa de Mello -- São Cristóvão:
Universidade Federal de Sergipe, CESAD, 2009.

1. Química orgânica. 2. Compostos orgânicos. I. Mello, Heloísa
de. II. Título.

CDU 547-3

Presidente da República
Luiz Inácio Lula da Silva

Chefe de Gabinete
Ednalva Freire Caetano

Ministro da Educação
Fernando Haddad

Coordenador Geral da UAB/UFS
Diretor do CESAD
Itamar Freitas

Secretário de Educação a Distância
Carlos Eduardo Bielschowsky

Vice-coordenador da UAB/UFS
Vice-diretor do CESAD
Fábio Alves dos Santos

Reitor
Josué Modesto dos Passos Subrinho

**Coordenador do Curso de Licenciatura
em Química**
Paulo César de Lima Nogueira

Vice-Reitor
Angelo Roberto Antonioli

Diretoria Pedagógica

Clotildes Farias (Diretora)
Daniela Sousa Santos
Hérica dos Santos Matos

Diretoria Administrativa e Financeira

Edélzio Alves Costa Júnior (Diretor)

Núcleo de Tutoria

Rosemeire Marcedo Costa (Coordenadora)
Carla Darlem Silva dos Reis
Amanda Maíra Steinbach
Luís Carlos Silva Lima
Rafael de Jesus Santana

Núcleo de Serviços Gráficos e Audiovisuais

Giselda Barros

**Núcleo de Tecnologia da
Informação**

Fábio Alves (Coordenador)
André Santos Sabânia
Daniel Silva Curvello
Gustavo Almeida Melo
João Eduardo Batista de Deus Anselmo
Heribaldo Machado Junior
Luana Farias Oliveira
Rafael Silva Curvello

Núcleo de Formação Continuada

Andrezza Maynard (Coordenadora)
Elisabete Santos

Assessoria de Comunicação

Guilherme Borba Gouy

NÚCLEO DE MATERIAL DIDÁTICO

Hermeson Menezes (Coordenador)
Jean Fábio B. Cerqueira (Coordenador)
Baruch Blumberg Carvalho de Matos
Christianne de Menezes Gally
Edvar Freire Caetano
Fabiola Oliveira Criscuolo Melo
Gerri Sherlock Araújo
Isabela Pinheiro Ewerton
Jéssica Gonçalves de Andrade

Lara Angélica Vieira de Aguiar
Lucílio do Nascimento Freitas
Luzileide Silva Santos
Neverton Correia da Silva
Nycolas Menezes Melo
Péricles Moraes de Andrade Júnior
Taís Cristina Samora de Figueiredo
Tatiane Heinemann Böhmer

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Cidade Universitária Prof. "José Aloísio de Campos"
Av. Marechal Rondon, s/n - Jardim Rosa Elze
CEP 49100-000 - São Cristóvão - SE
Fone(79) 2105 - 6600 - Fax(79) 2105- 6474

AULA 1	
Conceitos básicos I	07
AULA 2	
Conceitos básicos II	45
AULA 3	
Alcanos e cicloalcanos: nomenclatura e análise conformacional	77
AULA 4	
Estereoquímica I	115
AULA 5	
Estereoquímica II	139
AULA 6	
Haleto de alquila	163
AULA 7	
Alcenos	199
AULA 8	
Dienos e alcinos	229
AULA 9	
Compostos aromáticos I	257
AULA 10	
Compostos aromáticos II	279

CONCEITOS BÁSICOS I

META

Introduzir o estudo das substâncias orgânicas.

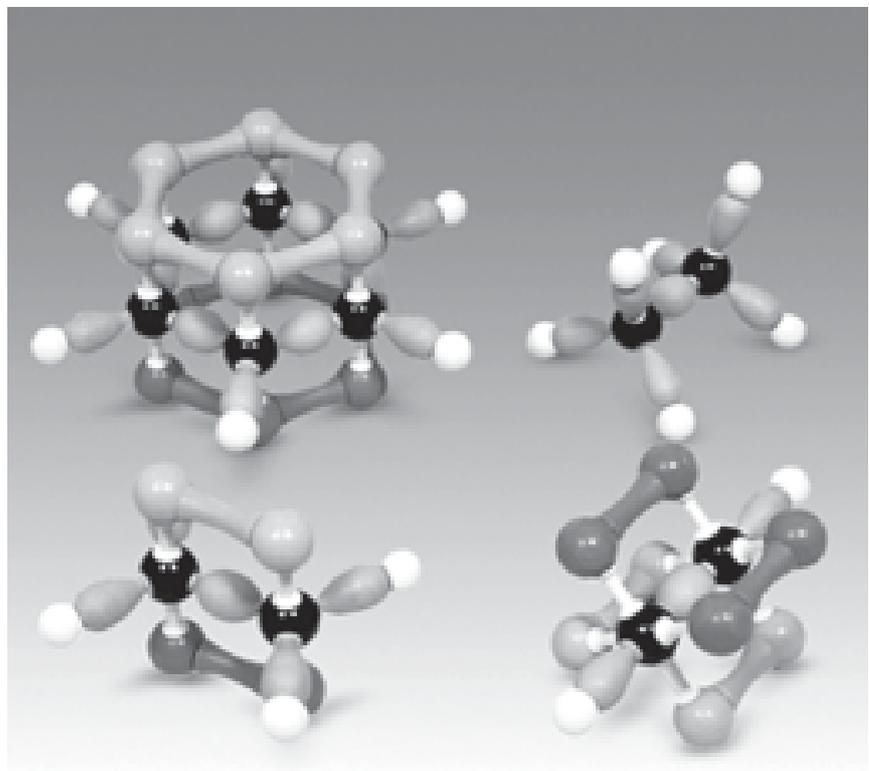
OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

descrever os compostos de carbono, as ligações químicas, a estrutura dos átomos e moléculas;
aprender sobre a estrutura atômica e molecular.

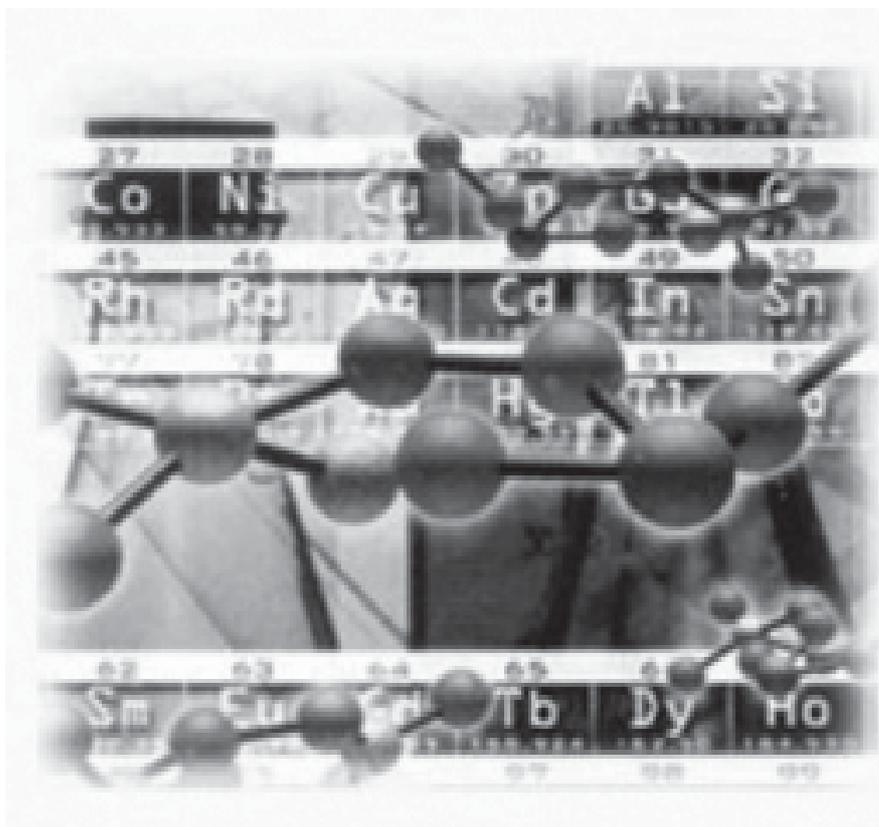
PRÉ-REQUISITOS

Conceitos aprendidos na disciplina Química I.



INTRODUÇÃO

Bem-vindo(a) ao estudo da Química Orgânica! Você já aprendeu em Química I que a Química é a ciência da natureza da matéria e das mudanças que ela sofre. No aprendizado da Química Orgânica você poderá comprovar e entender ainda mais esta definição. A Química Orgânica é definida como a química dos compostos de carbonos. No entanto, não há somente átomos de carbono nas estruturas dos compostos orgânicos. Você verá compostos orgânicos contendo átomos de oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo entre outros, formando um grande número de compostos de interesse farmacológico, industrial e ambiental. Espero que tenha ficado bastante interessado em iniciar seu estudo sobre os compostos orgânicos. Então, BONS ESTUDOS !!



(Fonte: <http://1.bp.blogspot.com>).

CONCEITOS BÁSICOS

Você sabia que os compostos de carbono são extremamente importantes para a vida no nosso planeta? Entre os compostos de carbono mais importantes incluem-se os DNAs, as enormes moléculas helicoidais que contêm toda nossa informação genética. Compreendem também as proteínas que, além de constituírem os compostos essenciais de nosso sangue, músculos e pele, catalisam todas as reações em nosso corpo.

O uso dos compostos orgânicos e suas reações datam de milhares de anos. Alguns povos usavam compostos orgânicos para tingir roupas enquanto outros realizavam a fermentação de uvas para produzir o álcool etílico.

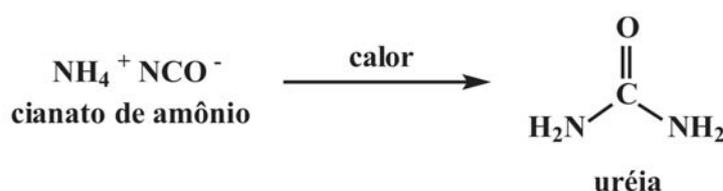
No entanto, a química orgânica somente começou a existir como ciência a menos de 200 anos, época em que se acreditava que as substâncias denominadas de “orgânicas” vinham de organismos vivos e continham uma força vital imensurável. Por outro lado, as substâncias que não continham essa força vital, eram denominadas de “inorgânicas”.

Tendo isso em mente, os químicos da época imaginavam que não podiam criar substâncias com força vital em laboratório.

Tal foi a surpresa, quando entre 1828 e 1850 um grande número de compostos orgânicos puderam ser sintetizados a partir de materiais inorgânicos.

O primeiro exemplo dessas sínteses foi realizado por Friedrich Wöhler em 1828.

Em seu experimento, Wöhler descobriu que o composto orgânico uréia (um componente da urina) podia ser produzido pelo aquecimento de cianato de amônio, um mineral inorgânico:



Assim, por perceberem que precisavam de uma nova definição para “substâncias orgânicas”, os químicos definiram substâncias orgânicas como *substâncias que contêm átomos de carbono*.

Mas, você sabe o que torna o carbono um átomo tão especial? Por que existe um número grande de compostos contendo átomos de carbono?

A resposta a essas perguntas está na posição do carbono na Tabela Periódica. Como o carbono está no centro do segundo período dos elementos, ele não tem tendência a doar ou a receber elétrons e sim de compartilhar elétrons com outros átomos.

Consequentemente, o carbono é capaz de formar milhões de substâncias estáveis, com diversas propriedades, simplesmente pelo compartilhamento de elétrons.

Porque os átomos se ligam e como as ligações podem ser descritas eletronicamente?

A *primeira* questão é fácil de responder: os átomos se ligam uns aos outros porque os compostos resultantes são muito mais estáveis (possuem menor energia) que os átomos separados. A energia sempre flui *para fora* de um sistema químico quando uma ligação se forma. De modo inverso a energia deve ser colocada no sistema para quebrar uma ligação química. Dessa maneira, *fazer ligações libera energia e quebrar ligações absorve energia*.

A pergunta sobre *como* as ligações podem ser descritas eletronicamente é mais difícil. Para respondê-la, precisamos saber mais sobre as propriedades dos átomos e a natureza das ligações químicas.

A NATUREZA DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS A REGRA DO OCTETO

A idéia central dos trabalhos sobre ligação química é que os átomos sem a configuração de um gás nobre geralmente reagem para produzir tal configuração porque essas configurações são conhecidas como altamente estáveis. Para todos os gases nobres com exceção do hélio, isso significa atingir um octeto de elétrons no nível de valência. Chamamos de regra do octeto a tendência que um átomo possui para atingir uma configuração onde o nível de valência contém oito elétrons.

Dois principais tipos de ligações químicas foram propostos, a partir dos estudos desenvolvidos por de G. Lewis e W. Kossel em 1916: a ligação iônica (ou eletrovalente), formada pela transferência de um ou mais elétrons de um átomo para outro para criar íons e a ligação covalente que ocorre quando os átomos compartilham elétrons.



Gilbert Newton Lewis (1875-1946) no seu laboratório em Berkeley (Fonte: <http://pt.wikipedia.org>).

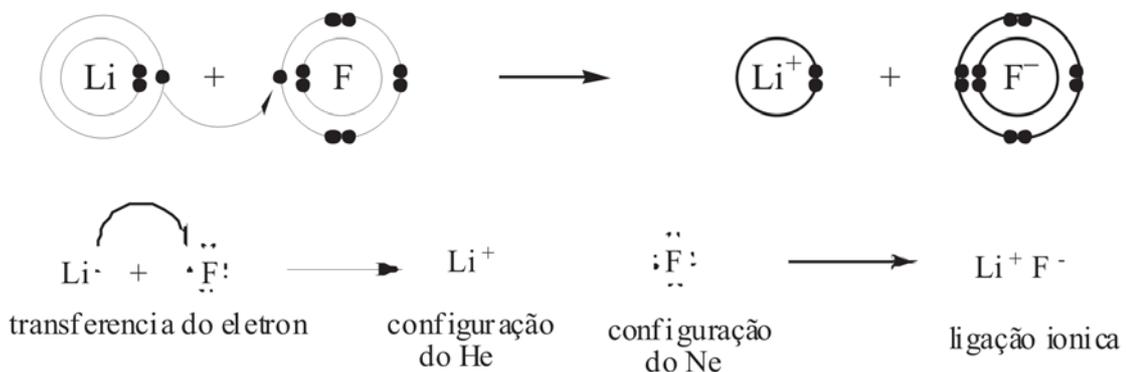
LIGAÇÕES IÔNICAS

Os átomos podem perder e ganhar elétrons e formar partículas carregadas chamadas íons. Uma ligação iônica é resultante de atração eletrostática entre íons com cargas opostas. Uma fonte de tais íons é uma reação entre átomos de eletronegatividades bem diferentes. *A eletronegatividade é uma medida da habilidade de um átomo em atrair elétrons.* Observe na tabela periódica que a eletronegatividade aumenta a medida em que vamos da esquerda para direita, ao longo de um período, e que ela aumenta, a medida que subimos no grupo na coluna vertical.

Um exemplo da formação da ligação iônica é a reação dos átomos de lítio e flúor.

O lítio, um metal típico, tem uma eletronegatividade muito baixa; o flúor, um não metal, é o elemento mais eletronegativo de todos. A perda de um elétron (uma espécie carregada negativamente) pelo átomo de lítio gera um cátion de Lítio (Li^+); o ganho de um elétron pelo átomo de flúor fornece o ânion fluoreto (F^-).

Porque esses íons se formam? Em termos da teoria de G.N. Lewis, ambos os átomos atingem a configuração eletrônica de um gás nobre ao tornarem-se íons. O cátion de lítio com dois elétrons no seu nível de valência é semelhante ao átomo de gás nobre *hélio*. E o ânion fluoreto com oito elétrons no seu nível de valência é semelhante a um átomo do gás nobre *neônio*. Além disso, o fluoreto de lítio cristalino forma-se a partir dos íons individuais de lítio e fluoreto. Nesse processo, os íons negativos fluoreto ficam rodeados por íons positivos de lítio e os íons positivos de lítio pelos íons negativos de fluoreto.

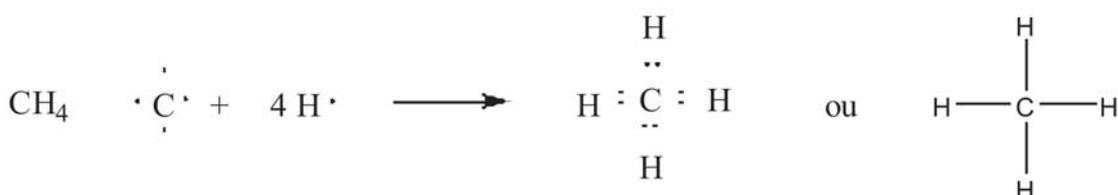


Neste estado cristalino, os íons têm energias substancialmente mais baixas dos que os átomos dos quais eles forma formados. O lítio e o fluoreto são, portanto, “estabilizados” quando eles reagem para formar o fluoreto de lítio cristalino. Representamos a forma do fluoreto do fluoreto de lítio como LiF , porque essa é a fórmula mais simples para esse composto iônico.

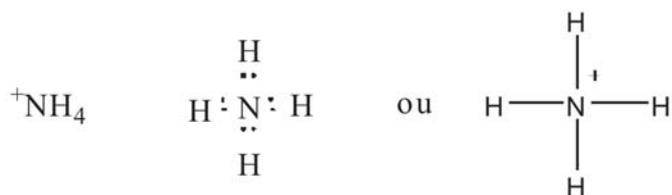
As substâncias iônicas são em geral sólidas e possuem ponto de fusão elevado e isto se deve a intensidade das forças eletrostáticas internas. Geralmente possuem ponto de fusão acima de 100°C. Em solventes polares como a água os íons estão solvatados, e tais soluções normalmente conduzem corrente elétrica. Os compostos iônicos, geralmente chamados de sais, formam-se apenas quando os átomos de elementos com eletronegatividade muito diferentes transferem elétrons entre si para tornarem-se íons.

LIGAÇÕES COVALENTES

Quando dois ou mais átomos de mesma eletronegatividade ou com eletronegatividades semelhantes reagem, não ocorre uma completa transferência de elétrons. Nessas situações os átomos atingem as configurações de gás nobre através do *emparelhamento ou compartilhamento de elétrons*. As ligações covalentes formam-se entre átomos e os produtos são chamados de *moléculas*. As moléculas podem ser representadas por fórmulas de pontos de elétrons ou por fórmulas de traços, onde cada traço representa um par de elétrons compartilhados por dois átomos. Alguns exemplos são mostrados a seguir. Essas fórmulas são chamadas de estruturas de Lewis, ao escrevê-las mostramos apenas os elétrons no nível de valência.



Em determinados casos, ligações covalentes múltiplas são formadas como, por exemplo, para o N₂. Os íons também podem conter ligações covalentes:



Moléculas orgânicas polares são formadas a partir de ligações covalentes polares, isto é, resultantes do compartilhamento de elétrons entre átomos eletronegatividades diferentes. A ligação C-Cl, por exemplo, é polar porque o cloro atrai mais fortemente os elétrons compartilhados que o átomo de carbono.

ESCREVENDO AS ESTRUTURAS DE LEWIS

Quando escrevemos estruturas de Lewis (fórmulas de pontos de elétrons) montamos a molécula ou o íon a partir dos átomos constituintes mostrando *apenas os elétrons de valência*, isto é, os elétrons do nível mais externo. Fazendo com que os átomos compartilhem ou transfiram elétrons, tentamos fornecer a cada átomo configuração eletrônica do gás nobre do mesmo período horizontal na tabela periódica. Por exemplo, fornecemos ao hidrogênio dois elétrons, porque ao fazermos isso, o mesmo adquire a estrutura do hélio. Fornecemos aos átomos de carbono, de nitrogênio, de oxigênio e de flúor, quatro, três, dois e um elétron, respectivamente, porque ao fazermos isso, tais átomos atingem a configuração eletrônica do neônio e, satisfazemos a regra do octeto.

O número de elétrons de valência de um átomo pode ser obtido na tabela periódica, uma vez que ele é igual ao grupo do átomo. O carbono, por exemplo, está no grupo 4A e ele tem 4 elétrons de valência; o flúor, no grupo 7A, tem sete; o hidrogênio no grupo 1A, tem um.

Se a estrutura é um íon, adicionamos ou subtraímos elétrons para fornecer a carga apropriada. Se necessário, usamos ligações múltiplas para satisfazer a regra do octeto, isto é, fornecer aos átomos uma configuração de gás nobre.

Vamos aprender a escrever a estrutura de Lewis para algumas moléculas e íons.

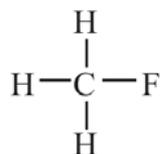
Escrevendo a estrutura de Lewis do CH_3F seguindo a seguinte regra:

a) Encontramos o número total de elétrons de valência de todos os átomos:

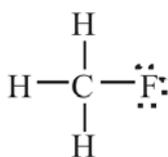
$$\begin{array}{ccccccc} 4 & + & 3(1) & + & 7 & = & 14 \text{ elétrons de valência} \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \\ \text{C} & & 3\text{H} & & \text{F} & & \end{array}$$

b) Usamos pares de elétrons para formar ligações entre todos os átomos que estão ligados entre si (lembre-se que um traço representa dois elé-

trons). Representamos esses pares ligantes com linhas. Isso requer quatro pares de elétrons ligantes, 8 dos 14 elétrons de valência.



c) Então adicionamos os elétrons restantes em pares, de forma a fornecer a cada átomo de hidrogênio 2 elétrons (um dueto) e a cada outro átomo 8 elétrons (um octeto). Atribuímos os seis elétrons de valência ao átomo de flúor nos três pares não ligantes.

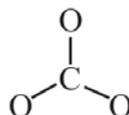


Escrevendo a estrutura de Lewis para o íon carbonato (CO_3^{2-}):

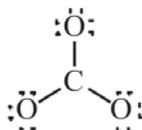
a) Encontramos o número total de elétrons de valência de todos os átomos:

$$\begin{array}{ccccccc} 4 & + & 3(6) & + & 2 & = & 24 \text{ eletrons de valencia} \\ \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & & \\ \text{C} & & 3\text{O} & & 2e^- & & \end{array}$$

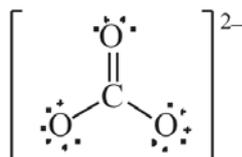
b) Usamos pares de elétrons para formar ligações entre todos os átomos que estão ligados entre si. Representamos esses pares ligantes como linhas. No nosso exemplo isso requer três pares de elétrons ligantes.



c) Então, adicionamos os elétrons restantes em pares nos átomos periféricos, de forma que cada átomo de oxigênio obtenha o octeto de elétrons.



d) Nesse caso é necessário o uso de ligações múltiplas para satisfazer a regra do octeto em todos os átomos.



íon carbonato

CARGA FORMAL

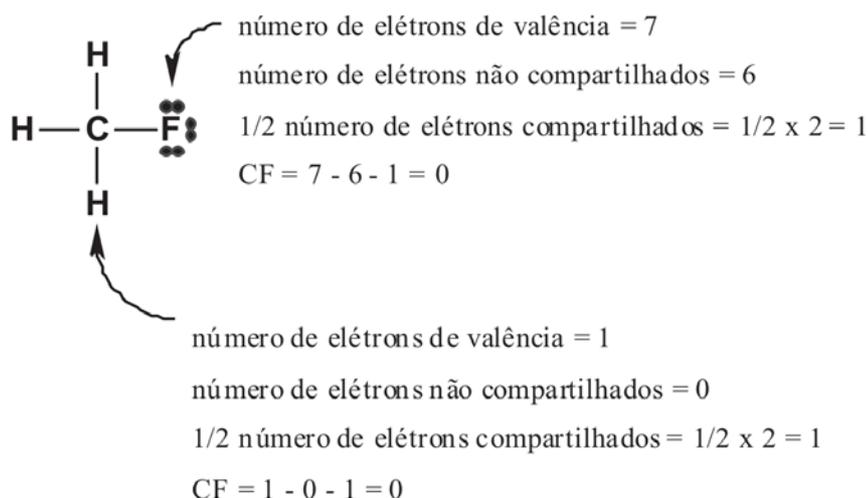
Quando escrevemos estruturas de Lewis é recomendável, para entender as propriedades e reatividades, atribuir unidades de cargas positivas e negativas, chamadas de cargas formais, para determinados átomos na molécula ou íon. A determinação das cargas formais nada mais é do que um *método de contabilização das cargas elétricas*, uma vez que *a soma aritmética de todas as cargas formais é igual à carga total na molécula ou íon*.

Calculamos as cargas formais (CF) nos átomos individuais da seguinte forma:

$$\text{Carga formal (CF)} = \text{número de elétrons de valência atribuídos ao átomo} - \text{número de elétrons não compartilhados no átomo} - \frac{1}{2} \text{número de elétrons compartilhados}$$

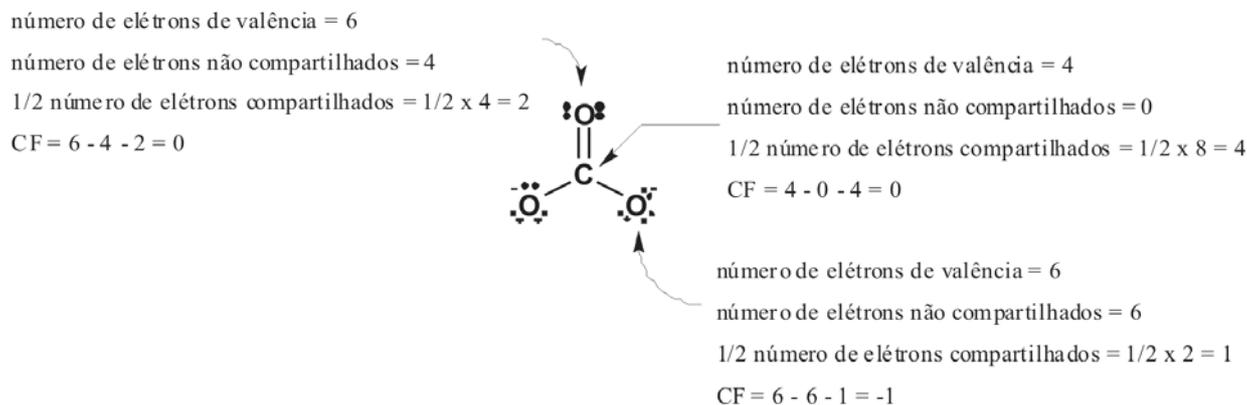
Lembre-se de que o número de elétrons de valência em um átomo livre é igual ao número de seu grupo na Tabela Periódica.

As moléculas, por definição são neutras, conseqüentemente a soma total das cargas formais em cada átomo que constitui uma molécula deve ser zero. Consideremos inicialmente a molécula de CH₃F.



A soma das cargas formais será igual a zero.

Consideremos agora o íon carbonato (CO₃⁻²). A carga formal dos átomos de oxigênio e carbono é:



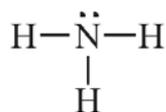
Neste caso, a carga total do íon é dada pela soma das cargas formais de cada átomo. Logo:

$$1(0) + 2(-1) + 1(0) = -2$$

Vejam agora exemplos de moléculas e íons contendo o átomo de nitrogênio.

Amônia (NH₃):

Estrutura de Lewis:



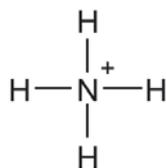
$$\text{CF} (-\text{N}) = 5 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = 0$$

$$\text{CF} (-\text{H}) = 1 - 0 - \frac{1}{2} \times 2 = 0$$

A soma das cargas formais será: 3(0) + 1(0) = 0

Íon Amônio (NH₄⁺)

Estrutura de Lewis:



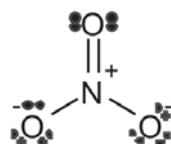
$$\text{CF} (-\text{N}) = 5 - 0 - \frac{1}{2} \times 8 = +1$$

$$\text{CF} (-\text{H}) = 1 - 0 - \frac{1}{2} \times 2 = 0$$

A soma das cargas formais será: 4(0) + (+1) = +1

Íon Nitrato (NO₃⁻)

Estrutura de Lewis:



$$\text{CF} (-\text{N}) = 5 - 0 - \frac{1}{2} \times 8 = +1$$

$$\text{CF} (= \text{O}) = 6 - 4 - \frac{1}{2} \times 4 = 0$$

$$\text{CF} (-\text{O}) = 6 - 6 - \frac{1}{2} \times 2 = -1$$

A soma das cargas formais será: 1(+1) + 1(0) + 2(-1) = -1

A partir de agora, deve estar claro, que cada vez que o átomo de oxigênio do tipo (-O) aparecer em uma molécula ou íon ele terá uma carga formal de -1 e, cada vez que um átomo de oxigênio do tipo (=O) ou (-O-) aparecer, ele terá uma carga formal zero. Analogamente, o átomo de nitrogênio quando faz quatro ligações será +1 e quando fizer três ligações será zero. Essas e outras estruturas comuns estão resumidas na Tabela 1.

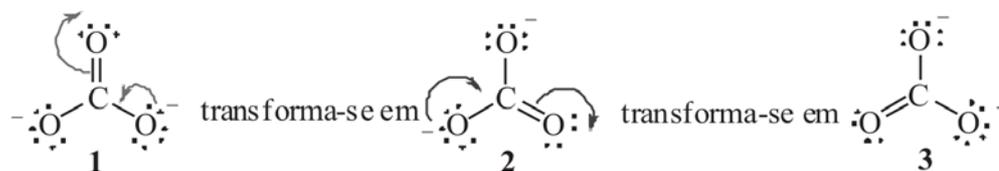
Tabela 1: Resumo das cargas formais de alguns átomos

Group	Formal Charge of +1	Formal Charge of 0	Formal Charge of -1
3A			
4A			
5A			
6A			
7A			

(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

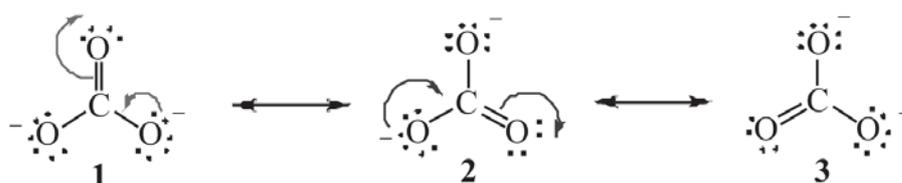
RESSONÂNCIA

Um problema com as estruturas de Lewis é que as mesmas impõem uma localização *artificial dos elétrons*. Como resultado, mais de uma estrutura de Lewis *equivalente* pode ser escrita para muitas moléculas e íons. Considere, por exemplo, o íon carbonato. Podemos escrever três estruturas *diferentes*, mas *equivalentes*.

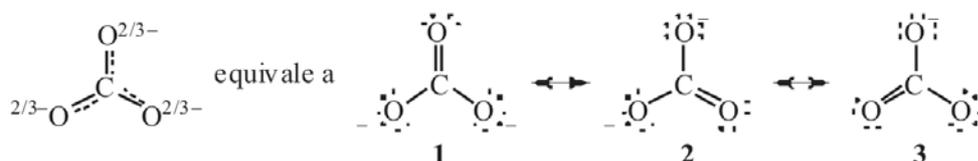


Nas estruturas de 1-3 cada átomo tem a configuração de um gás nobre e podemos converter uma estrutura na outra *trocando apenas as posições dos elétrons*. Se mudarmos os pares de elétrons da maneira indicada abaixo pelas setas curvas na estrutura 1, transformamos a estrutura 1 na estrutura 2. De maneira similar, podemos transformar a estrutura 2 na estrutura 3. As estruturas acima, apesar de não serem idênticas no papel, *são equivalentes*.

Todas as ligações carbono-oxigênio têm comprimentos iguais a 1,28Å, uma distância intermediária entre uma ligação simples C-O (1,43 Å) e uma ligação dupla C=O (1,20 Å). Nenhuma das três estruturas para o íon carbonato é correta por si só: a estrutura verdadeira é intermediária entre as três. As três estruturas de Lewis individuais para o íon carbonato são denominadas formas de ressonância, e essa relação ressoante é indicada por uma seta de duas pontas (\longleftrightarrow) entre todas. A única diferença entre as formas de ressonância é a distribuição dos elétrons de valência pi e os não ligantes. Os átomos ocupam exatamente o mesmo lugar em ambas as formas ressonantes e as conexões entre os átomos também são as mesmas.



O íon carbonato tem uma única estrutura real que não muda, denominada híbrido de ressonância das três formas individuais e que possui características das três formas.



Híbrido de Ressonancia

As ligações do híbrido de ressonância são indicadas por uma combinação de uma linha cheia e uma linha pontilhada, para indicar que as ligações são algo entre uma ligação simples e ma ligação dupla. Como uma regra, usamos uma linha sólida sempre que a ligação aparece em todas as estruturas e uma linha pontilhada quando uma ligação existe em uma ou mais ligações. Colocamos também um δ^- (leia menos parcial) ao lado de cada oxigênio para indicar que alguma coisa menor do que uma carga negativa total reside em cada átomo de oxigênio. Neste caso cada átomo de oxigênio tem dois terços de uma carga negativa total.

REGRAS PARA AS FORMAS DE RESSONÂNCIA

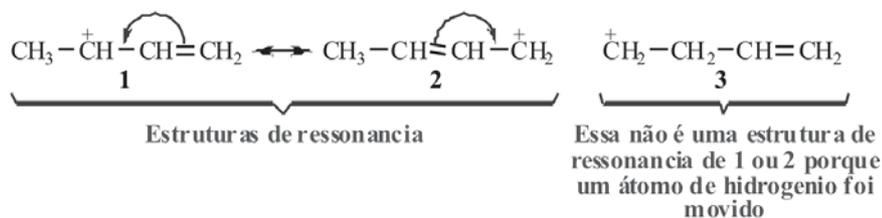
Em um primeiro contato com a teoria de ressonância, é muito útil ter em mãos um conjunto de normas que descreve como representar graficamente e interpretar as formas de ressonância. As regras a seguir são extremamente úteis:

Regra 1: As estruturas de ressonância são imaginárias, não reais.

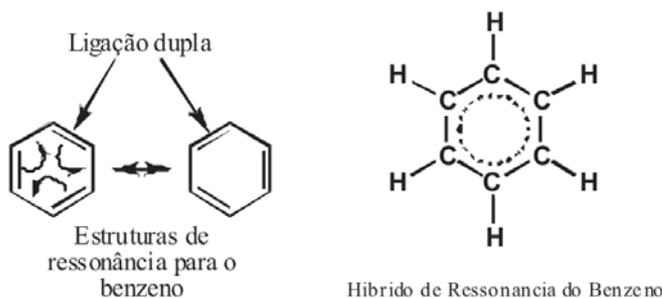
A estrutura real é um híbrido de ressonância das diferentes formas. Apesar de elas não terem existência real por si só, as estruturas de ressonância são úteis porque permitem descrever as moléculas e íons para os quais uma única estrutura de Lewis não é apropriada. Escrevemos duas ou mais estruturas, chamando-as de estruturas de ressonância ou contribuintes de ressonância. Conectamos essas estruturas através de setas de duas cabeças e dizemos que a molécula ou íon real é um híbrido de todas elas.

Regra 2: Ao escrever as estruturas de ressonância só é permitido mover elétrons pi e elétrons não ligantes.

As posições dos núcleos dos átomos devem permanecer as mesmas em todas as estruturas. A estrutura 3 não é uma estrutura de ressonância de 1 ou de 2, por exemplo, por que para formá-la teríamos que mover um átomo de hidrogênio e isso não é permitido.



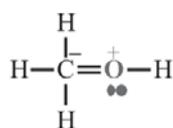
Algo semelhante acontece com benzeno: os elétrons pi nas ligações duplas movem-se, como mostrado pelas setas curvas, mas os átomos de carbono e hidrogênio permanecem no lugar.



Quando movemos elétrons movemos aqueles de ligação pi (como nos exemplos anteriores) e aquele de pares de elétrons não ligantes como no exemplo da regra 5.

Regra 3: Formas de ressonância devem possuir estruturas de Lewis válidas e obedecer as regras gerais de valência.

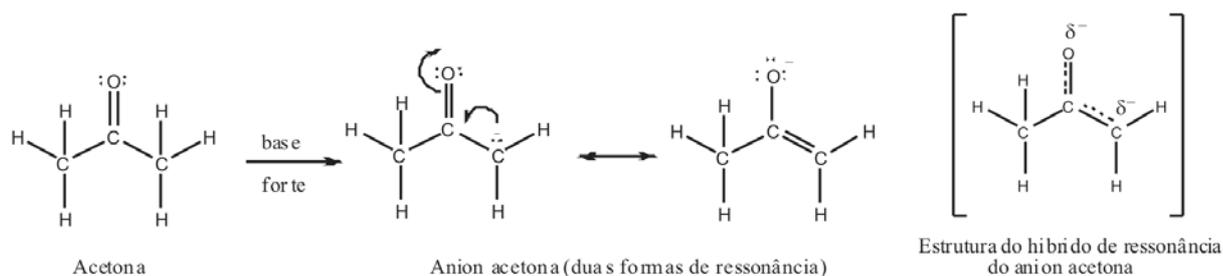
Não devemos escrever estruturas nas quais o carbono tenha cinco ligações, por exemplo:



Essa não é uma estrutura de ressonância apropriada para o metanol porque o carbono tem cinco ligações

Regra 4. Formas de ressonância diferentes de uma substância não precisam ser equivalentes.

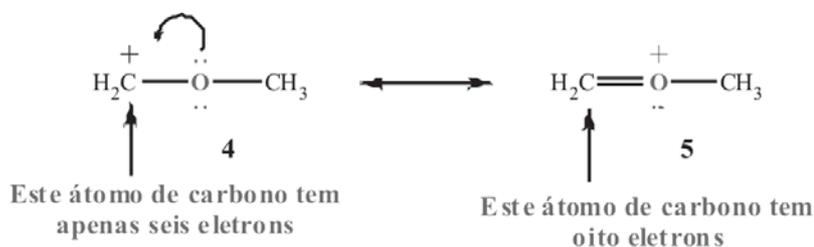
Compostos como a acetona podem ser convertidos em seu ânion através da reação com uma base forte. O ânion acetona resultante possui duas formas de ressonância. Uma forma contém uma ligação dupla carbono-oxigênio e possui uma carga negativa em um carbono terminal; a outra contém uma ligação dupla carbono-carbono e possui uma carga negativa no oxigênio. Embora as duas formas de ressonância não sejam equivalentes ambas contribuem para o híbrido de ressonância global.



Quando duas formas de ressonância não são equivalentes, a estrutura verdadeira do híbrido de ressonância é mais semelhante a forma mais estável. Desse modo, esperamos que a verdadeira estrutura do ânion acetona seja mais próxima da forma ressonante que coloca a carga negativa no átomo de oxigênio, mais eletronegativo, que da forma que coloca a carga no átomo de carbono.

Regra 5: As estruturas nas quais todos os átomos têm um nível de valência de elétrons completo (a estrutura do gás nobre) são especialmente estáveis e contribuem muito para o híbrido.

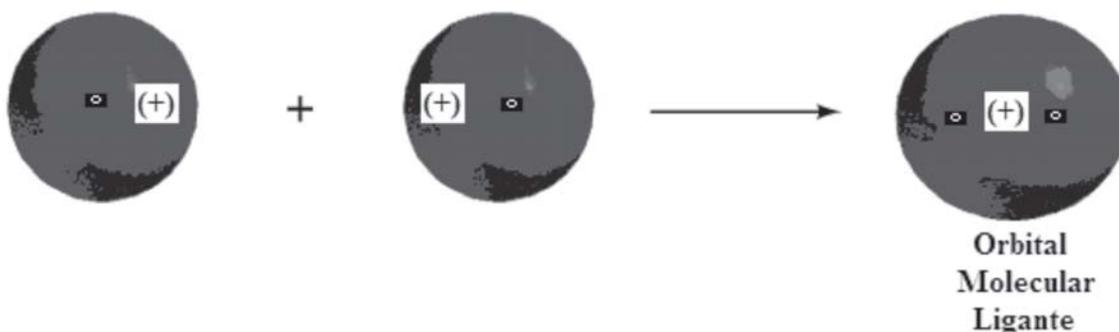
Isso significa, por exemplo, que 5 tem uma maior contribuição estabilizante para o cátion a seguir do que 4, porque todos os átomos de 5 tem o nível de valência completo. Observe também que 5 tem mais ligações covalentes do que 4, veja a regra a seguir.



Regra 6: Quanto mais ligações covalentes uma estrutura tem, mais estável ela é.

A formação de uma ligação covalente diminui a energia dos átomos. Isso significa que das estruturas para o 1,3 butadieno, a seguir, a estrutura 6 é a

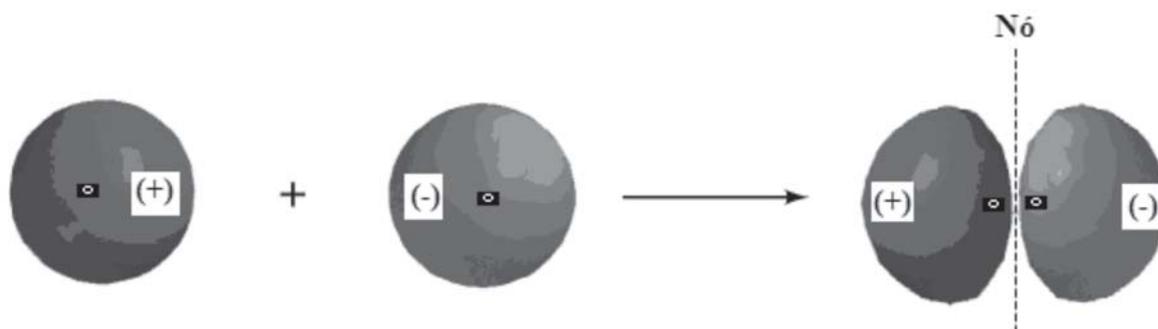
2. Quando os orbitais atômicos superpõem-se, eles combinam-se para formar orbitais moleculares (OMs). Os orbitais moleculares correspondem às regiões do espaço circundando dois (ou mais) núcleos onde os elétrons serão encontrados. Da mesma forma que os orbitais atômicos, os orbitais moleculares podem acomodar até dois elétrons se os seus *spins* estão emparelhados.
3. Quando os orbitais atômicos com o mesmo sinal de fase interagem, eles combinam-se para formar um orbital molecular ligante (ϕ_{molec}):



(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

A densidade de probabilidade eletrônica de um orbital molecular ligante é grande na região do espaço entre os dois núcleos, onde os elétrons negativos mantêm os núcleos positivos unidos.

4. Um orbital molecular antiligante (ϕ_{molec}^*) forma-se quando orbitais de sinal de fase contrários se sobrepõem:



(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

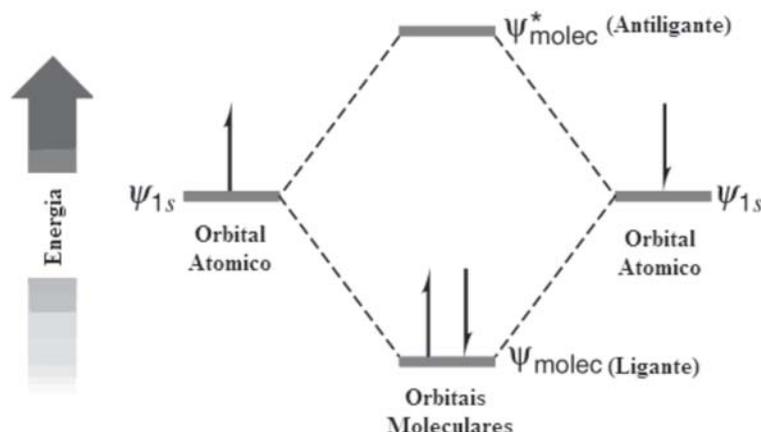
Nodo (ou nó)

Local onde a função de onda é igual a zero. Quanto maior o número de nós em um orbital, maior a energia do orbital

Um orbital antiligante tem energia mais alta do que um orbital ligante. A densidade de probabilidade eletrônica da região entre os núcleos é pequena e ela contém um **nó** – uma região onde $\phi = 0$. Assim, ter elétrons em um orbital antiligante não ajuda a manter os núcleos unidos. As repulsões internucleares tendem a fazê-los se separar.

O diagrama de energia a seguir para a molécula de hidrogênio mostra a combinação de dois orbitais atômicos, ϕ_{1s} , fornecendo dois

orbitais moleculares ψ_{molec} e ψ_{molec}^* . A energia do ψ_{molec} é mais baixa do que a dos orbitais atômicos separados e, o estado de energia eletrônica mais baixa do hidrogênio molecular, contem os dois elétrons.



(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

5. A energia dos elétrons em um orbital ligante é menor do que a energia dos elétrons em seus orbitais atômicos separados. A energia dos elétrons em um orbital antiligante é maior do que aquela dos elétrons em seus orbitais atômicos separados.

6. O número de orbitais moleculares é sempre igual ao número de orbitais atômicos a partir dos quais eles são formados. A combinação de dois orbitais atômicos sempre produzirá dois orbitais moleculares – um ligante e um antiligante.

7. Os orbitais atômicos híbridos são obtidos através da mistura (hibridização) das funções de onda para os orbitais de diferentes tipos (i.e., orbitais s e p) mas de um mesmo átomo.

8. Uma ligação sigma, σ , (um tipo de ligação simples) é aquela na qual a densidade eletrônica tem uma simetria circular quando vista ao longo do eixo de ligação. Em geral, os esqueletos de moléculas orgânicas são construídos de átomos unidos por ligações sigma.

9. Uma ligação pi, π , parte de ligações duplas e triplas carbono-carbono, é aquela na qual as densidades eletrônicas de dois orbitais adjacentes paralelos superpõem-se lateralmente para formar um orbital molecular ligante pi.

A descrição dos átomos de carbono, a partir de orbitais s e p , em mecânica quântica, é baseada nos cálculos para desenvolvidos para os átomos de hidrogênio. Esses orbitais s e p simples não fornecem modelo espacial satisfatório para o carbono tetravalente. Veremos a seguir como a combinação dos orbitais p , com um ou mais orbitais s , (hibridização) produz os orbitais sp^3 , sp^2 e sp .

ORBITAIS HÍBRIDOS E ESTRUTURA MOLECULAR TRIDIMENSIONAL

Híbrido

Misturado, mesclado, misto.

A hibridização sp^3 : a estrutura do metano

O metano (CH_4) possui quatro ligações covalentes do tipo C-H em um arranjo espacial tetraédrico. Um modelo satisfatório para a estrutura do metano, baseado em mecânica quântica, pode ser obtido a partir da hibridização de orbitais.

Em termos simples, podemos dizer que a hibridização é uma abordagem matemática que envolve a combinação de funções de onda individuais para os orbitais s e p para obter funções de onda para novos orbitais.

Os novos orbitais obtidos são chamados de **orbitais atômicos híbridos** e apresentam, em proporções variadas, as propriedades dos orbitais originais quando vistos individualmente.

De acordo com a mecânica quântica, a configuração eletrônica de um átomo de carbono no seu estado fundamental de mais baixa energia, chamado de estado fundamental é dado a seguir.

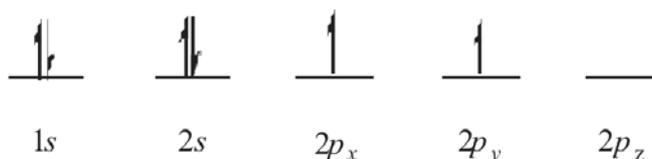


Figura 1: Estado Fundamental de um átomo de carbono (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

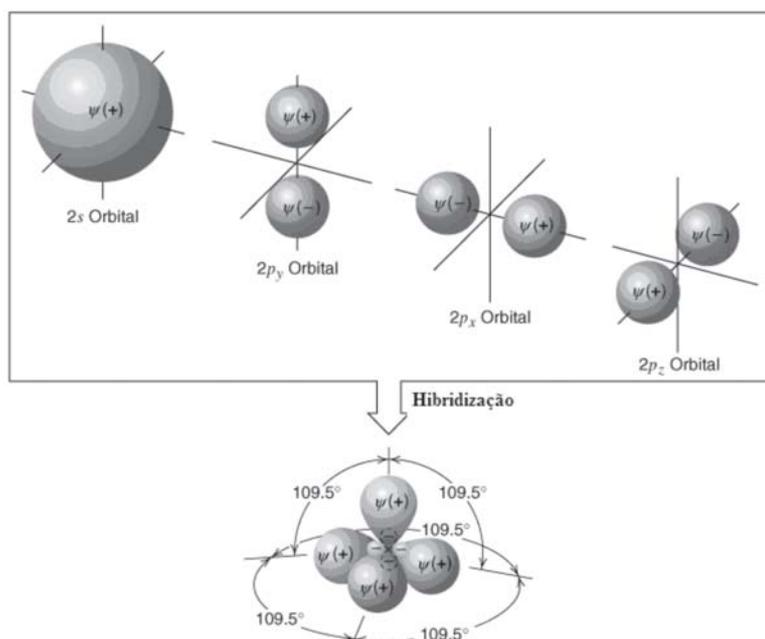


Figura 2: Hibridização de orbitais atômicos de um átomo de carbono para produzir orbitais híbridos sp^3 (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Os elétrons de valência usados na ligação são aqueles do nível mais externo, isto é, os elétrons $2s$ e $2p$.

Os orbitais atômicos híbridos que explicam a estrutura do metano podem ser obtidos pela combinação das funções de onda do orbital $2s$ do carbono com aquela dos três orbitais $2p$. O procedimento matemático para a hibridização pode ser representado pela ilustração a seguir.

Nesse modelo, quatro orbitais são misturados, ou *hibridizados*, e quatro novos orbitais são obtidos. Os orbitais híbridos são chamados orbitais sp^3 para indicar que eles têm uma parte de caráter de um orbital s e três partes de caráter de um orbital p . O tratamento matemático da hibridização de orbital também mostra que os quatro orbitais sp^3 devem ser orientados em ângulos de $109,5^\circ$ entre si e isso representa a orientação espacial dos quatro átomos de hidrogênio no metano.

Logo, podemos visualizar a partir da ilustração a seguir, que um carbono hibridizado sp^3 fornece uma estrutura tetraédrica, com quatro ligações C-H equivalentes, como aquelas que ocorrem no metano.

Os ângulos de ligações entre os átomos de carbono no etano e em todos os alcanos são também tetraédricos ($109,5^\circ$). A ilustração a seguir mostra como podemos imaginar os orbitais moleculares ligantes de uma molécula de etano, construída a partir de dois átomos de carbono hibridizados sp^3 e seis átomos de hidrogênio.

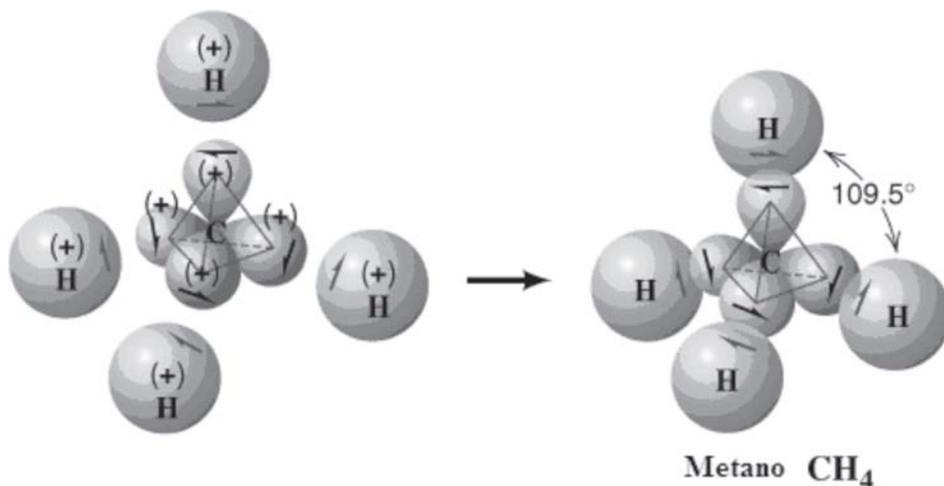


Figura 3: Formação hipotética do metano a partir de um átomo de carbono hibridizado sp^3 e quatro átomos de hidrogênio (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

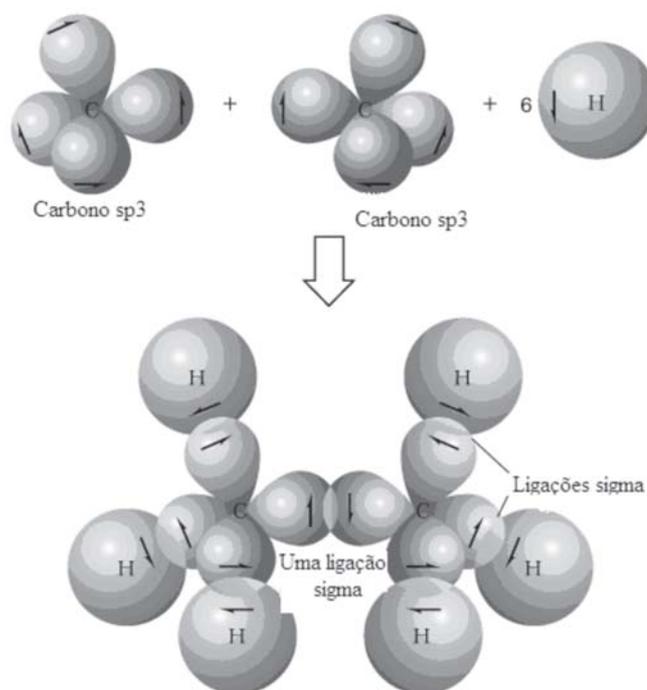


Figura 4: Formação hipotética dos orbitais moleculares ligantes do etano a partir de dois átomos de carbono hibridizados sp^3 e seis átomos de hidrogênio (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

A ligação sigma carbono-carbono do etano é formada por dois orbitais sp^3 que se superpõem e, as ligações sigma carbono-hidrogênio são formadas pela superposição de orbitais sp^3 do carbono e orbitais s do hidrogênio.

Uma vez que uma ligação sigma tem uma simetria cilíndrica ao longo do eixo de ligação, a rotação de grupos unidos por uma ligação simples geralmente não requer uma grande quantidade de energia. Conseqüentemente, os grupos unidos por ligações simples giram livremente entre si. Nas ilustrações a seguir mostramos um modelo de bola e palito do metano e etano que você pode construir utilizando um kit de modelo molecular.

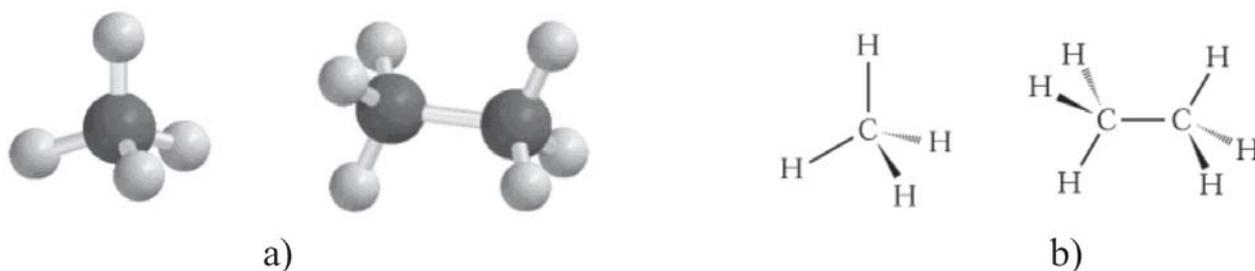
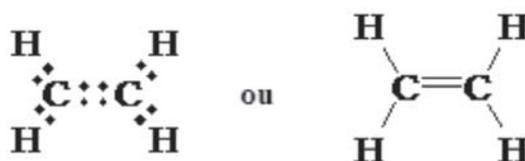


Figura 5: a) Modelo bolas e palitos para o metano e etano. b) Formula Estrutural para o metano e o etano como você desenharia usando linhas, cunhas e cunhas tracejadas para mostrar em três dimensões a sua geometria tetraédrica em cada carbono (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

A HIBRIDIZAÇÃO sp^2 : A ESTRUTURA DO ETILENO

Os átomos de carbono de muitas moléculas usam seus quatro elétrons de valência para formar quatro ligações covalentes simples (s) com outros quatro átomos. Entretanto muitos compostos orgânicos importantes formam ligações covalentes múltiplas. Quando dois átomos de carbono compartilham dois pares de elétrons, por exemplo, o resultado é uma ligação dupla carbono-carbono:



Eteno

Os hidrocarbonetos cujas moléculas contêm uma ligação dupla carbono-carbono são chamados alcenos. Os carbonos do eteno (C_2H_4) podem ser tetravalentes somente se puderem compartilhar quatro elétrons e estarem unidos por uma ligação dupla. O eteno ou etileno tem o arranjo espacial dos átomos diferente daquele dos alcanos: os seis átomos desta molécula são coplanares. O arranjo dos átomos ao redor de cada átomo de carbono é triangular e os ângulos de ligação são de aproximadamente 120° .

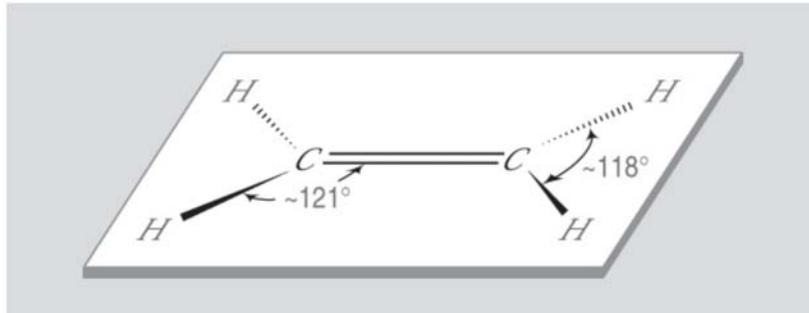


Figura 6: Estrutura e ângulos de ligação do eteno (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Um modelo espacial satisfatório para a ligação dupla carbono-carbono pode ser obtido com base na hibridização sp^2 dos átomos de carbono. O arranjo que fornece os orbitais sp^2 pode ser visualizado a partir da ilustração a seguir:

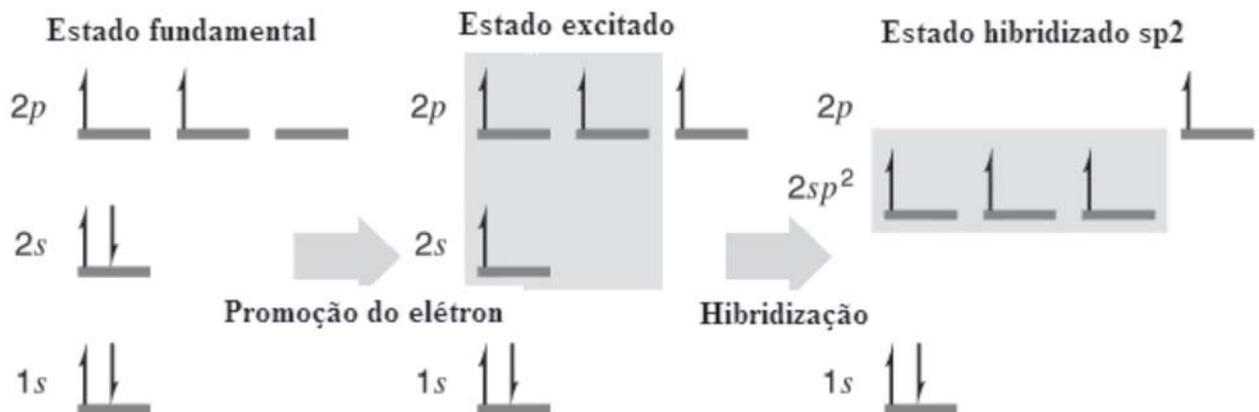


Figura 7: Obtenção dos átomos de carbono hibridizados sp^2 (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

O orbital $2s$ é combinado (hibridizado) com dois orbitais $2p$, formando três orbitais híbridos sp^2 , orientados em direção aos vértices de um triângulo regular (com ângulos de 120° entre eles), enquanto um orbital $2p$ não participa da hibridização. Um elétron é então colocado em cada um dos orbitais híbridos sp^2 e um elétron permanece no orbital $2p$ não hibridizado.

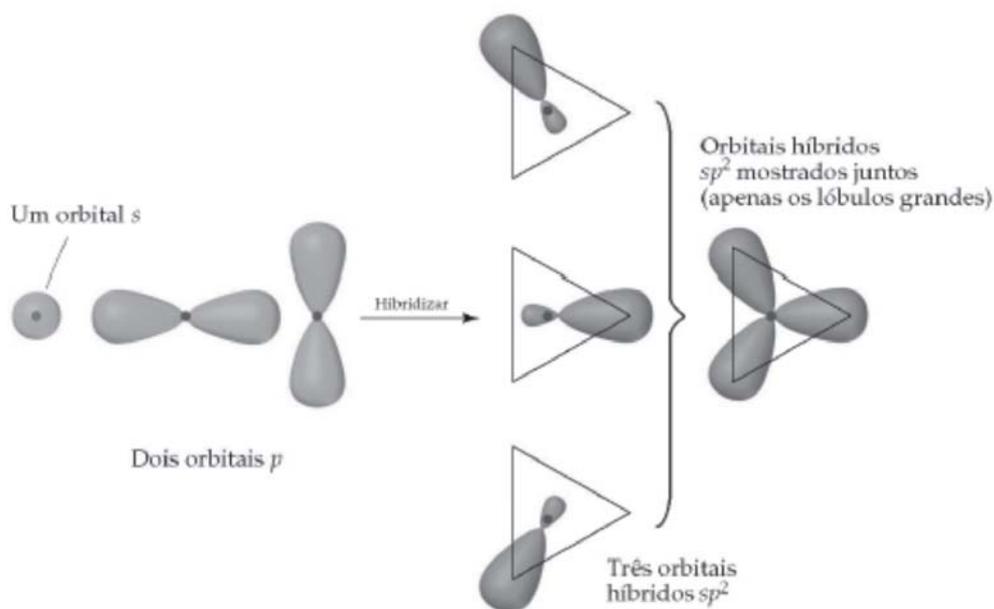


Figura 8: Um átomo de carbono hibridizado sp^2 (Fonte: Clayden J., Greeves N., Warren S., Wothers P. Organic Chemistry, Londres: Oxford Press, 2001).

No modelo para o eteno vimos que os dois átomos de carbono hibridizados sp^2 formam uma ligação sigma (σ) através da superposição de um orbital sp^2 de cada. Os dois orbitais sp^2 restantes formam ligações σ com os quatro átomos de hidrogênio através da superposição com os orbitais $1s$ dos átomos de hidrogênio. Essas cinco ligações envolvem 10 dos 12 elétrons ligantes do eteno e elas são chamadas de esqueleto de ligação σ . Os ângulos de ligação que preveríamos com base nos átomos de carbono hibridizado sp^2 (120°) são bem próximos aos ângulos de ligação realmente encontrados Figura 9.

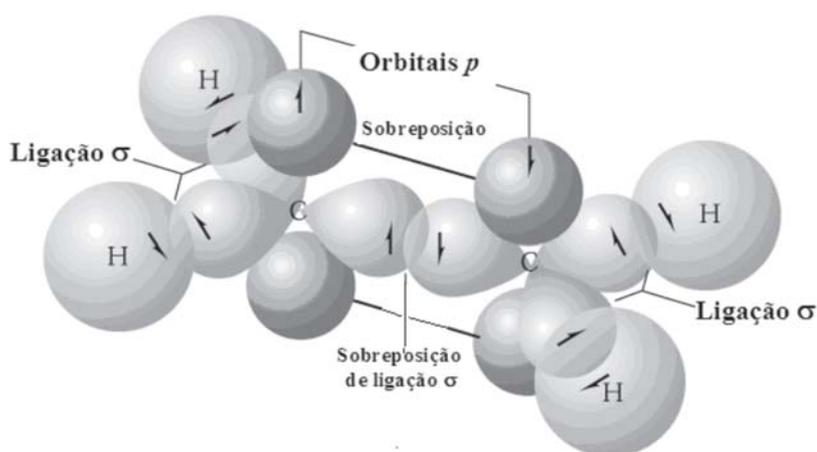


Figura 9: Modelo para os orbitais moleculares ligantes do eteno, formado a partir de dois átomos de carbono hibridizado sp^2 e quatro átomos de hidrogênio (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Os dois elétrons ligantes restantes no modelo estão localizados nos orbitais p de cada átomo de carbono. Na ilustração a seguir, observamos que os orbitais p paralelos superpõem-se acima e abaixo do plano do esqueleto s . Essa superposição lateral de orbitais p resulta em um novo tipo de ligação covalente, conhecida como ligação pi(π). Observe a diferença no formato do orbital molecular ligante de uma ligação p em contraste com aquele de uma ligação s . Uma ligação s tem uma simetria cilíndrica ao redor de uma linha conectando os dois núcleos ligados. Um a ligação p tem um plano nodal passando através dos dois núcleos ligados e entre os lóbulos do orbital molecular p .

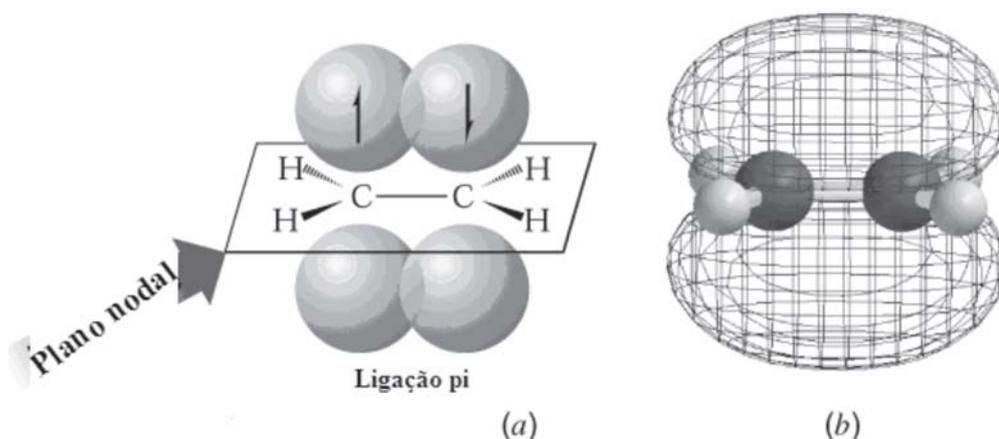


Figura 10: a) Fórmula de cunha-cunha tracejada para as ligações sigma no eteno e representação esquemática da superposição lateral dos orbitais p adjacentes para formar uma ligação p . (b) Uma estrutura calculada para o eteno onde as partes superior e inferior indicam sinais de fase opostos em cada lóbulo do orbital molecular p (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Portanto, no nosso modelo baseado na hibridização de orbital, a ligação dupla carbono-carbono consiste em dois tipos diferentes de ligação: uma ligação s e uma ligação p . A ligação s resulta da superposição frontal de dois orbitais sp^2 e é assimétrica ao redor de um eixo unindo os dois átomos de carbono. A ligação p resulta da superposição lateral de dois orbitais p ; ela tem um plano nodal, como um orbital p . No estado fundamental os elétrons da ligação p estão localizados entre os dois átomos de carbono, mas geralmente acima e abaixo do plano do esqueleto de ligação s .

Existe uma grande barreira de energia para a rotação associada com os grupos unidos por uma ligação dupla. A superposição máxima entre os orbitais p de uma ligação p ocorre quando os eixos dos orbitais p são exatamente paralelos. Rodando um carbono da ligação dupla de 90° , quebra-se a ligação p , pois estão os eixos dos orbitais p são perpendiculares e não existe superposição líquida entre eles. Estimativas baseadas em cálculos termodinâmicos indicam que a força da ligação p é de 264 kJ mol^{-1} . Essa, então, é a barreira para a rotação da ligação dupla. Ela é notada-

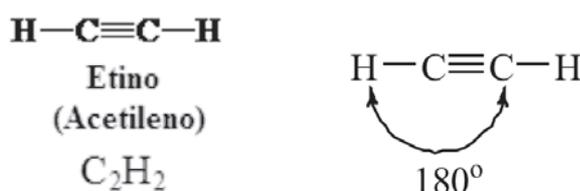
mente mais alta do que a barreira de rotação de grupos unidos por ligações simples carbono-carbono ($13\text{-}26 \text{ kJ mol}^{-1}$). Enquanto os grupos unidos por ligações simples giram relativamente livres a temperatura ambiente, aqueles unidos por ligações duplas não giram.



Figura 11: Representação estilizada de como a rotação de um átomo de carbono de uma dupla ligação através de um ângulo de 90° resulta na quebra da ligação p.
(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

A HIBRIDIZAÇÃO sp : A ESTRUTURA DO ACETILENO

Os hidrocarbonetos nos quais dois átomos de carbono compartilham três pares de elétrons entre si, isto é, ligados através de uma ligação tripla, são chamados de alcinos. O alcino mais simples é o etino ou acetileno cuja estrutura consiste em um arranjo linear de átomos. O ângulos $\text{H-C}=\text{C}$ das moléculas são de 180° :



Podemos explicar a estrutura do etino com base na hibridização de orbital como fizemos para o etano e o eteno. No nosso modelo para o eteno, vimos que os orbitais do carbono são hibridizados sp^2 , e no nosso modelo para o eteno, vimos que eles são hibridizados sp^2 . No nosso modelo para o etino vemos que os átomos de carbono são *hibridizados sp* .

O processo matemático para a obtenção dos orbitais híbridos sp do etino indica que um orbital $2s$ e um orbital $2p$ do carbono são hibridizados para formar dois orbitais sp . Os dois orbitais $2p$ restantes não são hibridizados.

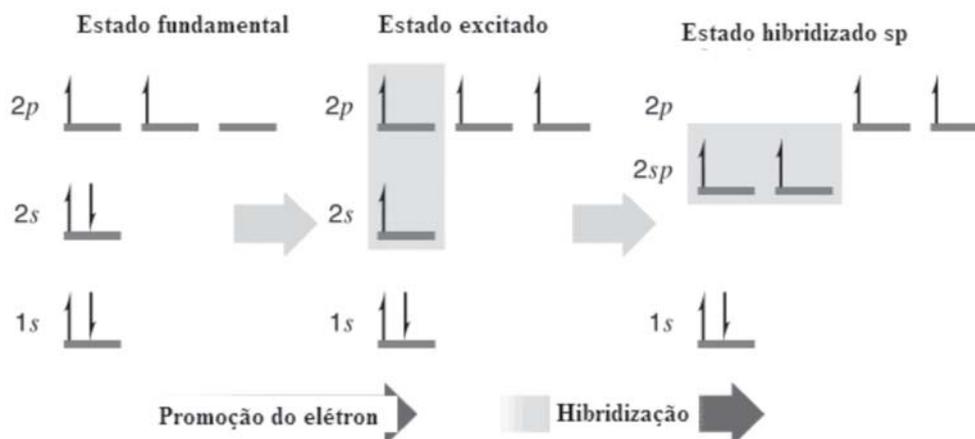


Figura 12: Obtenção de átomos de carbono hibridizados sp (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Cálculos matemáticos mostram que os orbitais híbridos sp têm seus grandes lóbulos positivos orientados em um ângulo de 180° em relação um com o outro. Os dois orbitais $2p$ que não foram hibridizados são perpendiculares ao eixo que passa através do centro de dois orbitais sp .

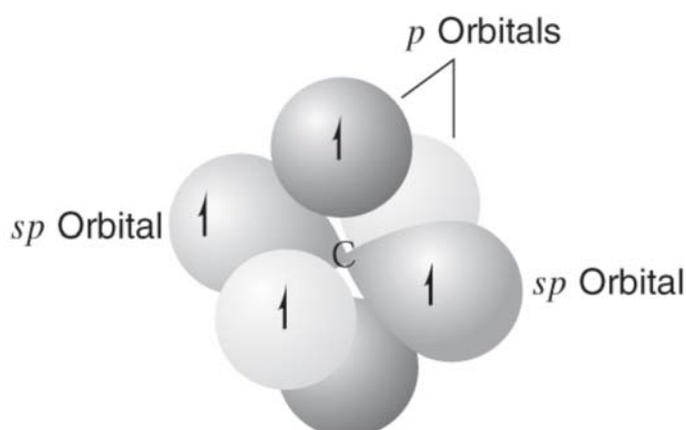


Figura 13: Um átomo de carbono hibridizado sp . (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Dois átomos de carbono superpõem orbitais sp para formar uma ligação σ entre eles (essa é uma ligação σ da ligação tripla). Os dois sp restantes em cada átomo de carbono superpõem-se com orbitais s do hidrogênio para produzir duas ligações s C-H. Os dois orbitais p em cada átomo de carbono também se superpõem lateralmente para formar duas ligações δ . Assim, vemos que a ligação tripla carbono-carbono consiste em duas ligações π e uma ligação σ .

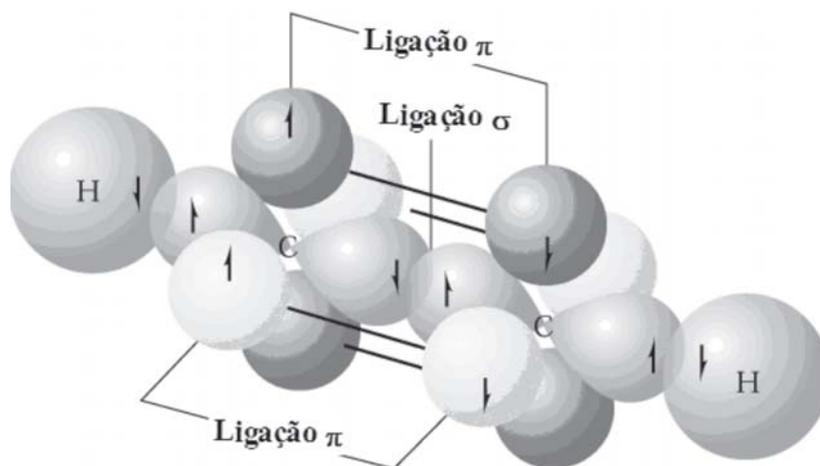


Figura 14: Formação dos orbitais moleculares do etino a partir de átomos de carbono hibridizados sp e átomos de hidrogênio (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

A figura a seguir mostra as estruturas para o etino baseadas em orbitais moleculares indicando que a simetria circular existe ao longo do comprimento da ligação tripla. Como resultado, não existe restrição de rotação de grupos ligados por uma ligação tripla (em comparação com os alcenos) e se a rotação ocorrer, nenhum novo composto será formado.

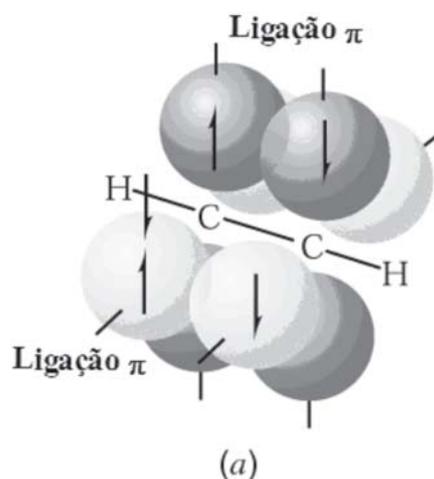


Figura 15: a) A estrutura do etino mostrando o esqueleto de ligação s e uma representação esquemática dos dois pares de orbitais p que se superpõem para formar as duas ligações p do etino. (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

COMPRIMENTO DE LIGAÇÕES DO ETINO, ETENO E ETANO

A ligação tripla carbono-carbono é mais curta do que a ligação dupla carbono-carbono e a ligação dupla carbono-carbono é mais curta do que

a ligação simples carbono-carbono. As ligações carbono-hidrogênio do etino também são mais curtas do que aquelas do eteno e as ligações carbono-hidrogênio do eteno são mais curtas do que do etano. Isso ilustra um princípio geral: *As ligações C-H mais curtas estão associadas com aqueles orbitais com maior caráter s*. Os orbitais sp do etino – 50% de caráter s (e 50% de caráter p) – formam as ligações sp mais curtas. Os orbitais sp^3 do etano – 25% de caráter s (e 75% de caráter p) – formam as ligações C-H mais longas.

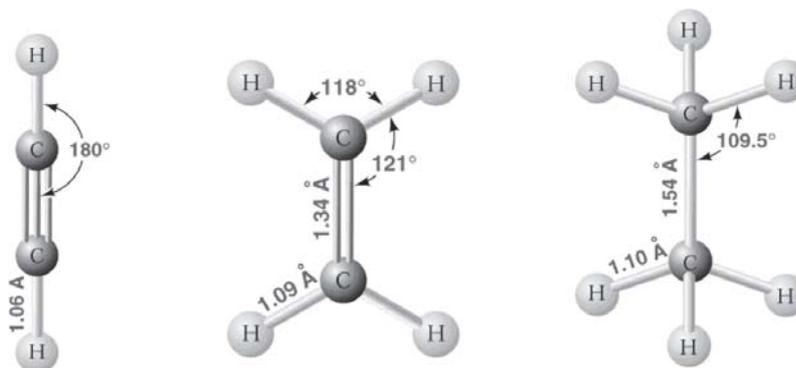


Figura 16: Ângulos e comprimentos de ligação do etino, eteno e etano (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Podemos agora fazer um resumo das geometrias dos orbitais híbridos sp^3 , sp^2 e sp .

A hibridização de três orbitais p com um orbital s produz quatro orbitais sp^3 . Os átomos que possuem este tipo de hibridização dirigem os eixos dos seus quatro orbitais sp^3 em direção aos vértices de um tetraedro em ângulos de $109,5^\circ$. O carbono do metano é hibridizado sp^3 e possui geometria tetraédrica.

A hibridização de dois orbitais p com um orbital s produz três orbitais sp^2 . Os átomos que possuem este tipo de hibridização apontam os eixos dos três orbitais sp^2 na direção dos vértices de um triângulo equilátero (em ângulos de 120°). Os átomos de carbono do eteno são hibridizados sp^2 e possuem geometria trigonal plana.

A hibridização de um orbital p com um orbital s produz dois orbitais sp . Os átomos que possuem este tipo de hibridização orientam os eixos de seus dois orbitais sp em sentidos opostos (em um ângulo de 180°). Os átomos de carbono do etino são hibridizados sp e a molécula é linear.

A GEOMETRIA MOLECULAR

Vimos a geometria das moléculas com base nas teorias que se originaram na mecânica quântica. Entretanto, é possível prever o arranjo dos átomos nas moléculas e íons baseado em uma teoria chamada de teoria da Repulsão do Par de Elétrons no Nível de Valência (RPENV). A teoria RPENV deve ser aplicada da seguinte maneira:

1. Todos os pares de elétrons de valência do átomo central – tanto aqueles que são compartilhados nas ligações covalentes (pares ligantes) quanto àqueles que não estão compartilhados (elétrons não-ligantes ou pares não-compartilhados) devem ser considerados.
2. Uma vez que os pares de elétrons se repelem, no nível de valência eles tendem a ficar o mais afastado possível. A repulsão entre pares não-ligantes é geralmente maior do que entre pares ligantes.
3. A *geometria eletrônica* da molécula considera todos os pares de elétrons, ligantes e não-ligantes. A *geometria molecular (forma)* da molécula ou íon considera as posições dos pares de elétrons ligantes.
4. Considere os seguintes exemplos mostrados a seguir:

METANO

O nível de valência do metano contém quatro pares de elétrons ligantes. Apenas uma orientação tetraédrica permitirá que quatro pares de elétrons tenham a separação máxima possível. Qualquer outra orientação, por exemplo, um arranjo quadrático plano, coloca os pares de elétrons mais próximos. A molécula do metano tem uma geometria tetraédrica. Os ângulos de ligação para qualquer átomo que tenha uma estrutura tetraédrica regular são de $109,5^\circ$, como ilustrado a seguir.

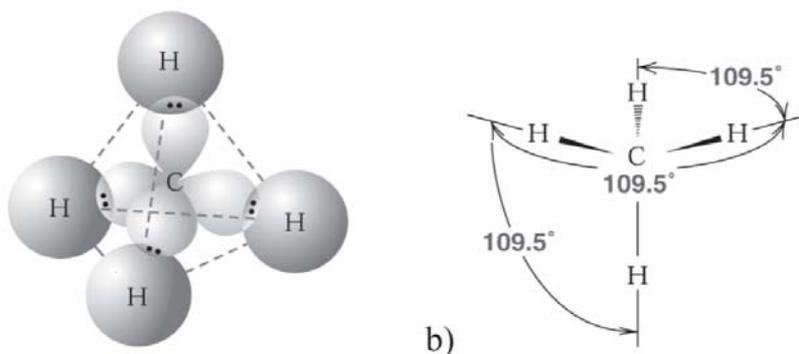


Figura 17: a) geometria tetraédrica para o metano permite a separação máxima dos quatro pares de elétrons ligantes. b) Os ângulos de ligação do metano são de $109,5^\circ$ (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

AMÔNIA

A geometria de uma molécula de amônia (NH_3) é uma pirâmide trigonal. Existem três pares de elétrons ligantes e um par não-ligante. Os ângulos de ligação em uma molécula de amônia são de 107° , um valor muito próximo do ângulo tetraédrico ($109,5^\circ$). Podemos escrever uma estrutura tetraédrica geral para os pares de elétrons da amônia colocando o par não-ligante em um vértice. Um *arranjo tetraédrico* dos pares de elétrons explica o *arranjo piramidal trigonal* dos quatro átomos. Os ângulos de ligação são 107° (não $109,5^\circ$) porque o par não-ligante ocupa mais espaço do que os pares ligantes.

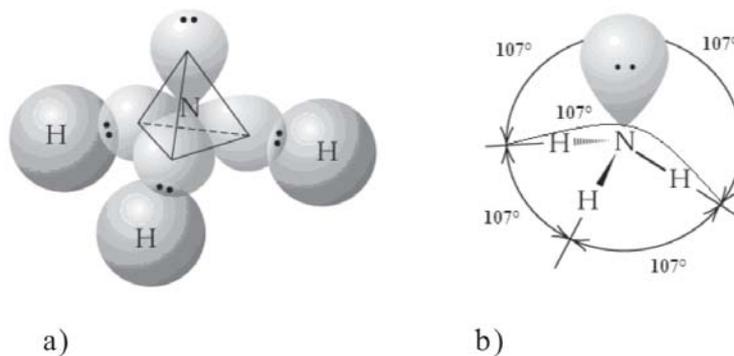


Figura 18: a) O arranjo eletrônico tetraédrico dos pares de elétrons de uma molécula de amônia ocorre quando se considera o par de elétrons não ligantes como ocupando um vértice. b) Esse arranjo de pares de elétrons explica a geometria pirâmide trigonal molecular do NH_3 (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

ÁGUA

Uma molécula de água tem uma geometria angular. O ângulo de ligação H–O–H em uma molécula de água é de 105° , um ângulo que é bem próximo dos ângulos de ligação de $109,5^\circ$ do metano. Podemos escrever uma estrutura tetraédrica geral para os pares de elétrons de uma molécula de água se colocarmos os dois pares de elétrons ligantes e os dois pares de elétrons não-ligantes nos vértices do tetraedro. Um *arranjo tetraédrico* dos pares de elétrons explica o *arranjo angular* dos três átomos, portanto da molécula.

O ângulo de ligação é menor do que $109,5^\circ$ porque os pares de elétrons não-ligantes são efetivamente “maiores” do que os pares ligantes e, conseqüentemente, a estrutura não é perfeitamente tetraédrica.

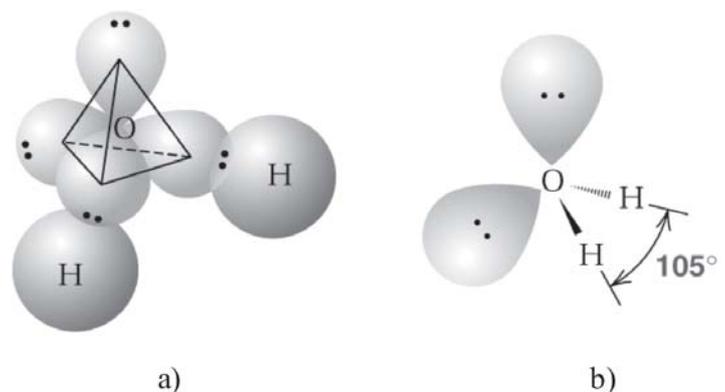


Figura 19: a) O arranjo eletrônico tetraédrico aproximado dos pares de elétrons de uma molécula de água resultante quando se considera os pares de elétrons não ligantes ocupando os vértices. b) Esse arranjo explica a geometria angular da molécula de H_2O (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

TRIFLUORETO DE BORO

O boro, um elemento do Grupo 3A, tem apenas três elétrons no nível mais externo. No composto trifluoreto de boro (BF_3), esses três elétrons são compartilhados com três átomos de flúor. Como resultado, o átomo de boro no BF_3 tem apenas seis elétrons (três pares ligantes) ao redor dele. A separação máxima de três pares ocorre quando eles ocupam os vértices de um triângulo equilátero. Conseqüentemente, na molécula trifluoreto de boro os três átomos de flúor encontram-se em um plano nos vértices de um triângulo equilátero. O trifluoreto de boro tem uma estrutura trigonal plana. Os ângulos de ligação são de 120° .

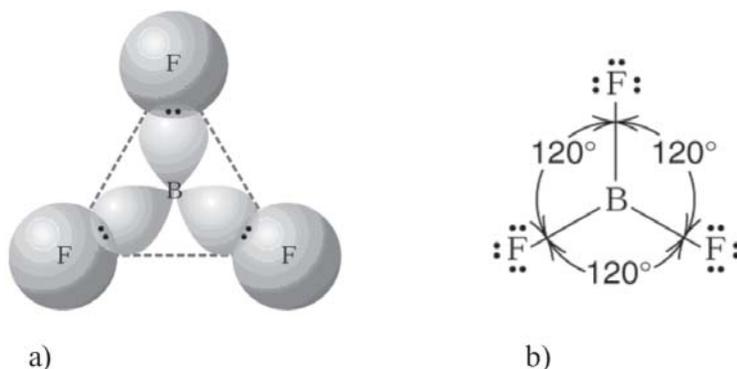


Figura 20: a) A geometria triangular ou trigonal plana do trifluoreto de boro separa ao máximo os três pares ligantes. b) Os ângulos de ligação entre os átomos de B e F são de 120° (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

HIDRETO DE BERÍLIO E DIÓXIDO DE CARBONO

O átomo de berílio central de BeH_2 tem apenas dois pares de elétrons ao redor dele e ambos os pares de elétrons são pares ligantes. Esses dois pares estão separados ao máximo quando eles estão em lados opostos do átomo central. Esse arranjo dos pares de elétrons explica a geometria linear da molécula de BeH_2 e o seu ângulo de ligação de 180° .



Figura 5: Geometria linear do hidreto de berílio (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

O átomo de carbono central do dióxido de carbono está ligado a cada átomo de oxigênio por uma ligação dupla. Os elétrons de uma ligação múltipla atuam como se eles fossem uma unidade única e de localizam na região do espaço entre os dois átomos envolvidos na ligação. Assim o dióxido de carbono tem uma geometria linear e o ângulo de ligação é de 180° .



Figura 21: Os quatro elétrons de cada ligação dupla agem como uma unidade e estão separados ao máximo um do outro (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Tal estrutura é consistente com uma separação máxima dos dois grupos de quatro elétrons ligantes (Os pares de elétrons não-ligantes associados aos átomos de oxigênio não têm efeito na geometria.).

Na tabela a seguir são mostradas as geometrias de várias moléculas e íons simples previstas pela teoria RPENV e o estado de hibridização do átomo central.

Tabela2: Geometrias e íons pela Teoria RPENV

Numero de Pares de Elétrons no Átomo Central			Estado de Hibridização do Átomo Central	Geometria da Molécula ou Íon*	Exemplos
Ligantes	Não-ligantes	Total			
2	0	2	sp	Linear	BeH_2
3	0	3	sp^2	Trigonal plana	BF_3 , $^+\text{CH}_3$
4	0	4	sp^3	Tetraédrica	CH_4 , $^+\text{NH}_4$
3	1	4	$\sim sp^3$	Pirâmide trigonal	NH_3 , $^-\text{CH}_3$
2	2	4	$\sim sp^3$	Angular	H_2O

* Referente às posições dos átomos e excluindo os pares não ligantes (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

CONCLUSÃO

Nesta unidade você aprendeu como e porque ligações químicas podem ser formadas e, além disso, aprendeu como é possível representar a formação de ligações a partir dos elétrons de valência.

Foi possível também entender que de acordo com o tipo de ligação química formada, os compostos obtidos terão propriedades diferentes.

Você pode observar que as moléculas tendem a se arranjar em uma geometria mais estável possível, onde os pares eletrônicos mantenham-se o mais afastado possível.



RESUMO

Os átomos se ligam uns aos outros porque os compostos resultantes são muito mais estáveis que os átomos separados.

A formação de ligações químicas segue a regra do octeto (oito elétrons no nível de valência).

As ligações químicas podem ser de dois tipos: iônicas (eletrovalentes) e covalentes.

As ligações podem ser descritas através de estruturas de Lewis (fórmulas de pontos de elétrons) onde íon ou o é a molécula desenhada, a partir dos átomos constituintes, evidenciando *apenas os elétrons de valência* (obtidos a partir da tabela periódica e que correspondem ao grupo do átomo). Assim, cada átomo da ligação atingirá configuração eletrônica do gás nobre do mesmo período horizontal na tabela periódica.

A ligação iônica é formada a partir da atração eletrostática entre íons com cargas opostas e ocorre com transferência de elétrons entre os átomos, formando íons. A formação de íons deve a diferença de eletro-negatividades (habilidade de um átomo em atrair elétrons) dos átomos. Compostos iônicos são chamados de sais e em geral são sólidas e possuem ponto de fusão elevado.

A ligação covalente é formada quando átomos de eletronegatividades semelhantes *compartilham (emparelham) elétrons*. As ligações covalentes formam-se entre átomos e os produtos são chamados de *moléculas*.

A determinação da carga formal (CF) dos átomos em molécula ou íon é obtida a partir das estruturas de Lewis e auxilia na compreensão das propriedades e reatividades.

Moléculas ou íons descritos por estruturas de Lewis diferentes, mas *equivalentes* entre si, devem ser descritas como um híbrido de ressonância. Um híbrido de ressonância não é uma estrutura real, mas permite descrever as moléculas e íons para os quais uma única estrutura de Lewis não é apropriada.

A formação de ligações covalentes, de acordo com a mecânica quântica, ocorre através da combinação de orbitais atômicos (OA) dos átomos envolvidos formando orbitais moleculares (OMs). Os orbitais moleculares podem ser ligantes ou antiligantes. A energia dos elétrons em um orbital ligante é menor do que a energia dos elétrons em seus orbitais atômicos separados.

Orbitais simples não fornecem modelo molecular espacial satisfatório. Os orbitais atômicos híbridos são obtidos a partir da combinação ou hibridização das funções de onda para os orbitais de diferentes de um mesmo átomo. A hibridização de orbitais p com um ou mais orbitais s produz os orbitais sp^3 , sp^2 e sp que permitem uma visualização mais clara da geometria espacial da molécula.

Para o átomo de carbono, a geometria tetraédrica é obtida a partir da hibridização de três orbitais p com um orbital s (quatro orbitais sp^3); a geometria trigonal plana é obtida a partir da hibridização de dois orbitais p com um orbital s (três orbitais sp^2); a geometria linear é obtida a partir da hibridização de um orbital p com um orbital s (dois orbitais sp).

A geometria de moléculas e íons pode ser prevista com base na teoria da Repulsão do Par de Elétrons no Nível de Valência (RPENV). Os elétrons, seja em ligações ou pares livres, se repelem e, aqueles que se encontram no nível de valência tendem a se manter o mais distante possível. Esse distanciamento só é conseguido através de certos arranjos espaciais para íons e moléculas.

ATIVIDADES

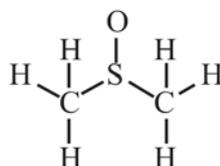
1. O dimetilsulfóxido (DMSO) é um solvente comum e fórmula molecular $(CH_3)_2SO$. Proponha a estrutura de Lewis para o DMSO.

a) Encontramos o número total de elétrons de valência de todos os átomos:

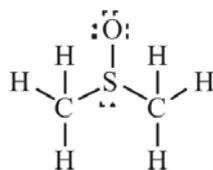
$$4(2) + 1(6) + 6 + 6 = 26 \text{ elétrons de valência}$$



b) Usamos pares de elétrons para formar ligações entre todos os átomos que estão ligados entre si. Representamos esses pares ligantes como linhas. No nosso exemplo isso requer 9 pares de elétrons ligantes, isto é, 18 elétrons dos 26 elétrons de valência.



c) Adicionamos os 8 elétrons restantes em pares no átomo de oxigênio e enxofre, de forma que cada átomo adquira o octeto de elétrons.



2. Calcule as cargas formais para todos os átomos, com exceção dos átomos de hidrogênio, para o DMSO.

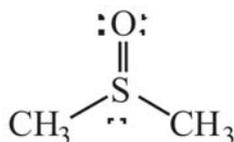
$$CF(C) = 4 - 0 - 1/2 \times 8 = 0$$

$$CF(O) = 6 - 6 - 1/2 \times 2 = -1$$

$$CF(S) = 6 - 2 - 1/2 \times 6 = +1$$

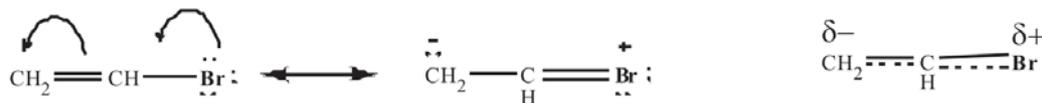
$$\text{A soma das cargas formais será: } 2(0) + (-1) + (+1) = 0$$

O enxofre é uma exceção a regra do octeto uma vez que o átomo pertence ao terceiro período da Tabela Periódica tendo configuração $3s^2 3p^4$. Os orbitais d são baixos o suficiente em energia para participarem de ligações e receberem a densidade eletrônica extra. Assim, é possível expandir o nível de valência e colocar 10 elétrons ao redor do átomo de enxofre. Dessa forma pode-se representar a estrutura de Lewis para o DMSO da seguinte forma:

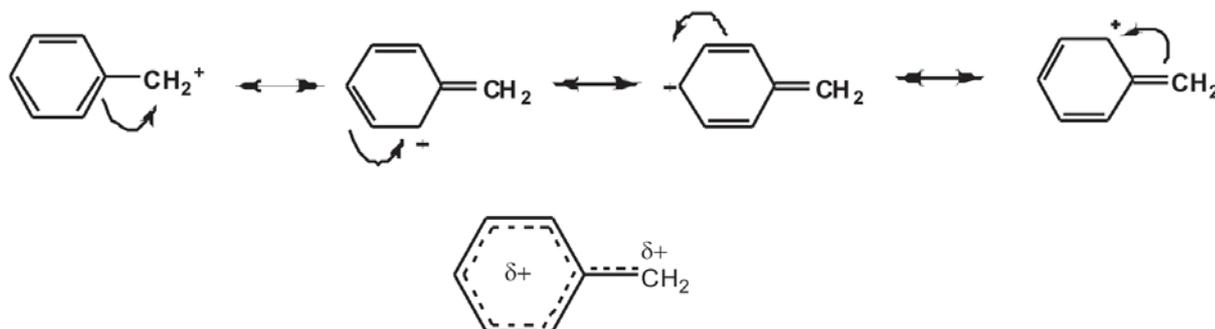


Ao propormos essa estrutura a carga formal do enxofre passa a ser zero.
2) Desenhe as estruturas de ressonância contribuintes e a estrutura do híbrido de ressonância para cada uma das seguintes espécies;

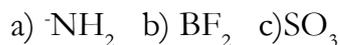
a) brometo de vinila



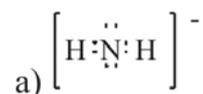
b) cátion benzila



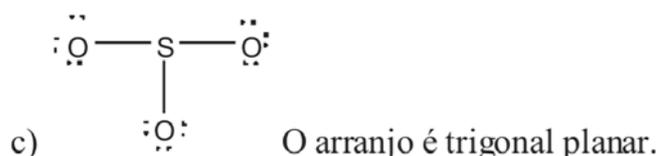
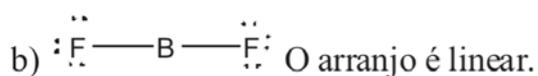
3) Use a teoria RPENV para prever a geometria de cada uma das seguintes moléculas:



Você deve desenhar a estrutura de Lewis para determinar o número par de elétrons ligantes e não ligantes ao redor do átomo central.



Como existem 4 pares de elétrons ao redor do N (2 ligantes e 2 não ligantes) o arranjo é tetraédrico.



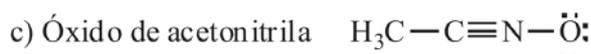
COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

1. As setas curvas mostram o movimento dos pares de elétrons, e não dos átomos. A extremidade da seta começa a partir dos pares de elétrons. A cabeça da seta aponta para a localização onde o par de elétrons estará na próxima estrutura. A rotação de seta curva é uma das mais importantes ferramentas que você utilizará para entender as reações orgânicas.
2. As estruturas de ressonância são uma ferramenta que utilizaremos para entender estrutura e reatividade.
3. O equilíbrio é indicado por \rightleftharpoons e a ressonância por \longleftrightarrow

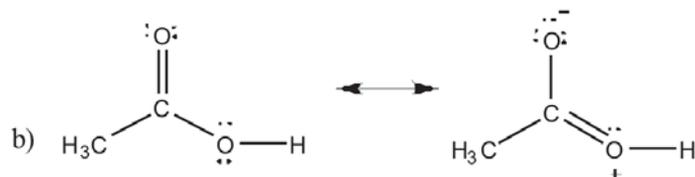


AUTO-AVALIAÇÃO

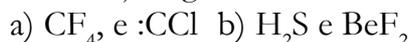
1. Represente a fórmula de Lewis para o nitrometano CH_3NO_2 .
2. Calcule as cargas formais para todos os átomos, com exceção dos átomos de hidrogênio para as seguintes moléculas:



3. Para cada conjunto de estruturas de ressonância que se seguem, aponte aquela que contribuiria mais para o híbrido e explique a sua escolha:



4. Preveja a geometria molecular dos pares abaixo:



PRÓXIMA AULA

Você irá aprender a representar graficamente as estruturas moleculares e a organizar os compostos através da identificação dos grupos funcionais e também irá ver como os mecanismos nos ajudam a entender e organizar as reações.

REFERÊNCIAS

SOLOMONS, T. W. G. e Fryhle, C. B. **Química Orgânica** 1. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MC MURRY, John. **Química Orgânica**. V. 1. 6 ed. São Paulo: Thompson, 2005.

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**. V. 1. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.