

# CURSO: FARMÁCIA

## Ligações químicas em moléculas orgânicas



Prof. Juliano B. Azeredo  
jbraunquimico@gmail.com

# Ligações químicas

Forças que unem os átomos formando moléculas, sólidos iônicos ou agrupamentos de átomos.

Porque os átomos se unem para formar novas substâncias?

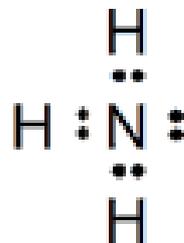
**Resp: Estabilidade!**

A ligação entre átomos resulta em espécies mais estáveis que cada um dos átomos isoladamente.

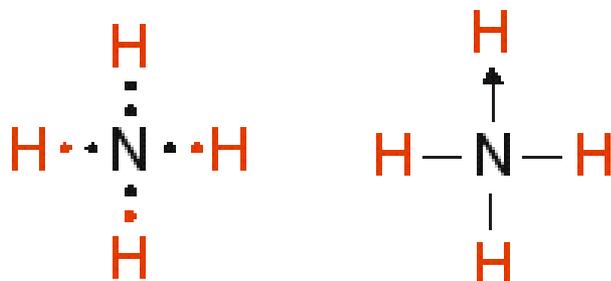
# Ligações covalentes coordenadas (dativas)

Uma ligação covalente pode ser formada (ou quebrada) através de dois processos diferentes:

**Ligação covalente “normal”**: cada átomo ligado contribui com um elétron do par compartilhado.



**Ligação covalente coordenada**: ambos os elétrons do par compartilhado são provenientes de apenas um dos átomos.



As 4 ligações são idênticas em todas as propriedades medidas!

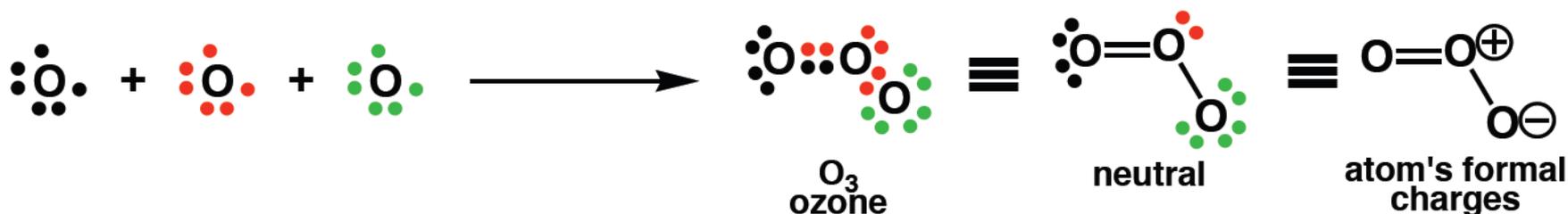
## Carga formal

É a carga que um átomo teria se as ligações fossem **perfeitamente covalentes**. Ou seja: é a diferença entre o nº de e<sup>-</sup> de valência do átomo isolado e nº de e<sup>-</sup> que ele “possui” na molécula. Um átomo “possui” todos seus elétrons não-ligantes e metade dos elétrons envolvidos nas ligações.

$$\text{Carga formal} = n^{\circ} e^{-} \text{ valência do átomo} - (n^{\circ} e^{-} \text{ isolados} + \frac{1}{2} n^{\circ} e^{-} \text{ de ligações})$$

**Ex:** carga formal do oxigênio na  $\text{H}_2\text{O} = 6 - (4 + \frac{1}{2} 4) = 0$   
carga formal do oxigênio em  $\text{H}_3\text{O}^+ = 6 - (2 + \frac{1}{2} 6) = +1$   
carga formal do oxigênio em  $\text{OH}^- = 6 - (6 + \frac{1}{2} 2) = -1$

## 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



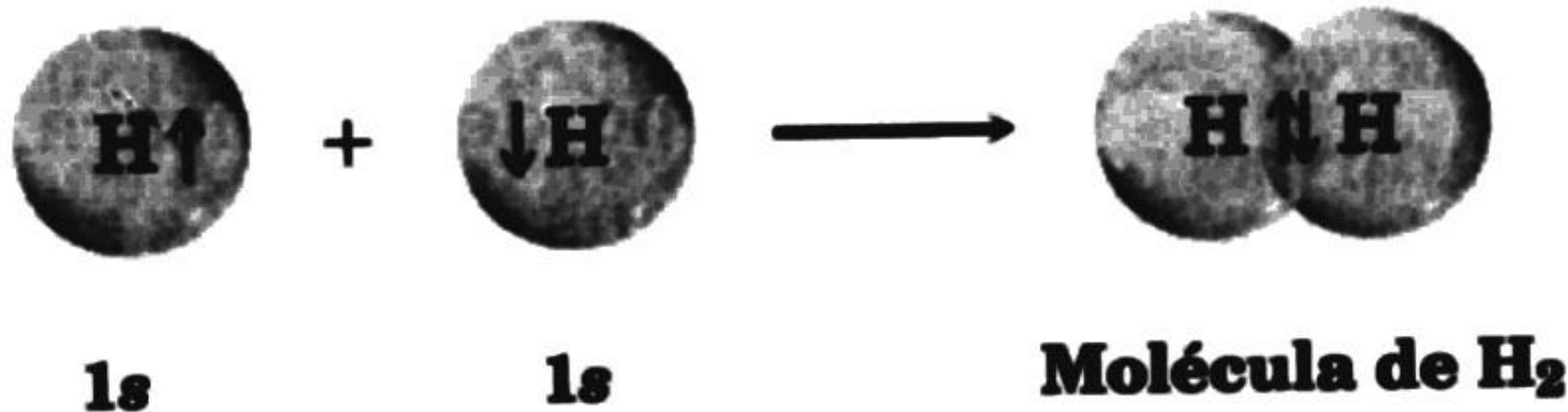
-Etano ; Metano

-Cátion metila (carbocátion)

-Ânion metila (carbânion)

## Teoria de ligação de valência (TLV)

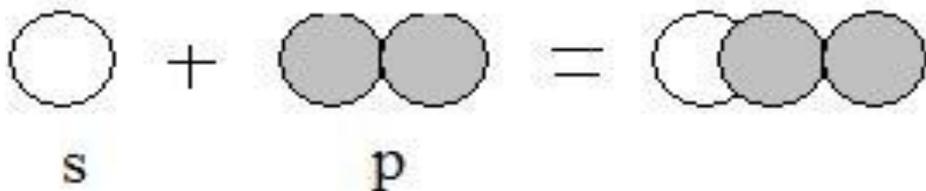
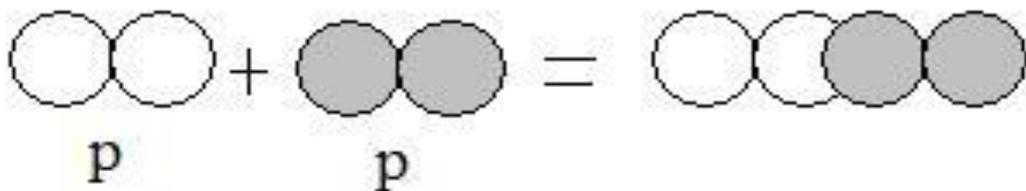
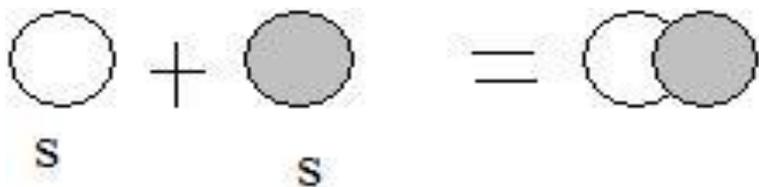
De acordo com a TLV, a ligação entre dois átomos é realizada através da **sobreposição de dois orbitais** atômicos. Sobreposição refere-se a uma porção destes orbitais atômicos que ocupam o mesmo espaço. Os elétrons envolvidos na ligação estão emparelhados nesta região de sobreposição e são atraídos por ambos os núcleos.



# Teoria de ligação de valência (TLV)

A TLV prevê dois tipos diferentes de sobreposições de orbitais:

**Ligação sigma ( $\sigma$ ):** quando a ligação provém da **sobreposição frontal de orbitais**.

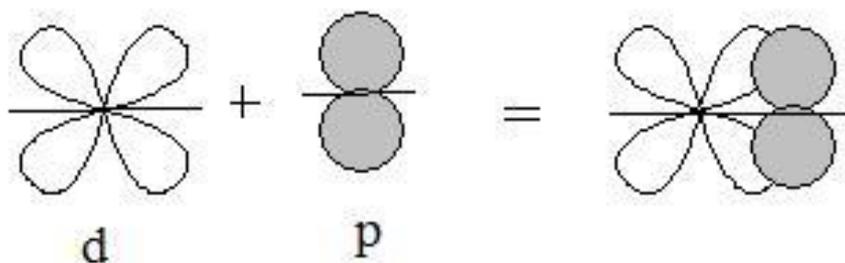
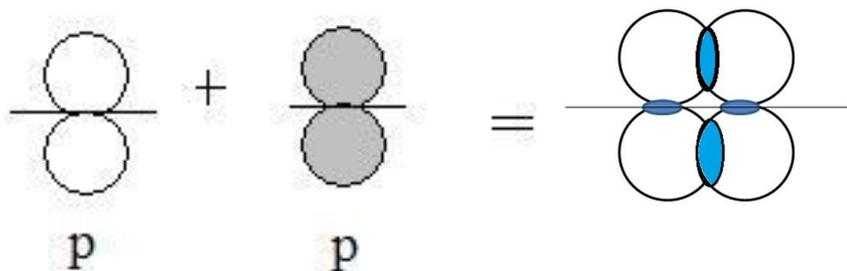


➤ A primeira ligação química entre 2 átomos será sempre do tipo  $\sigma$ .

➤ Isso significa que toda ligação simples será  $\sigma$ .

# Teoria de ligação de valência (TLV)

**Ligação pi ( $\pi$ ):** quando a ligação decorre da **sobreposição lateral de orbitais**. Neste caso a densidade eletrônica no eixo de ligação é zero.



➤ Depois que dois átomos já tiverem realizado a primeira ligação química entre si ( $\sigma$ ), qualquer ligação extra realizada entre eles será do tipo  $\pi$ .

➤ Portanto:

Ligação dupla =  $1\sigma + 1\pi$ ;

Ligação tripla =  $1\sigma + 2\pi$ ;

## Hibridização - Orbitais $sp^3$ e estrutura do metano:

Configuração eletrônica do átomo de “C”:  $1s^2, 2s^2, 2p^2$   $\Rightarrow$  dois elétrons desemparelhados  $\Rightarrow$  duas ligações no estado fundamental.

**Composto  $CH_2$  é extremamente reativo e de curta existência.**

**Compostos de “C” tetravalente são mais estáveis.**

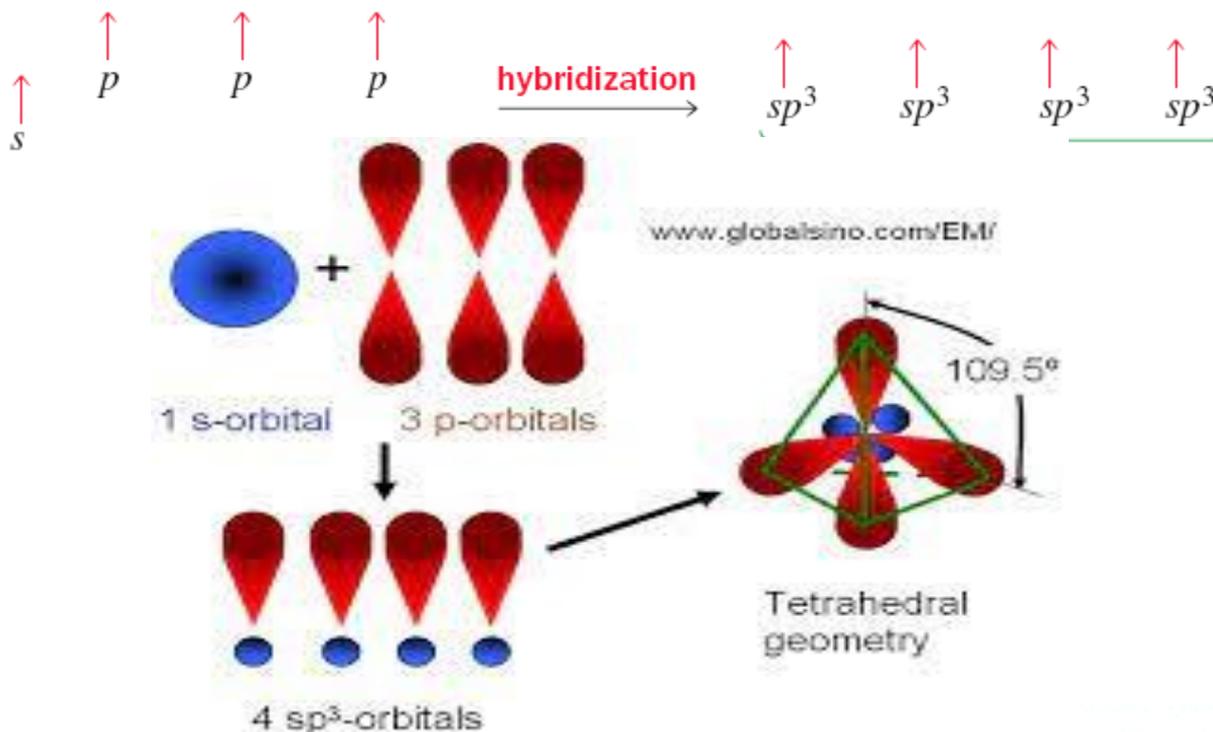
Hibridação do átomo de carbono.



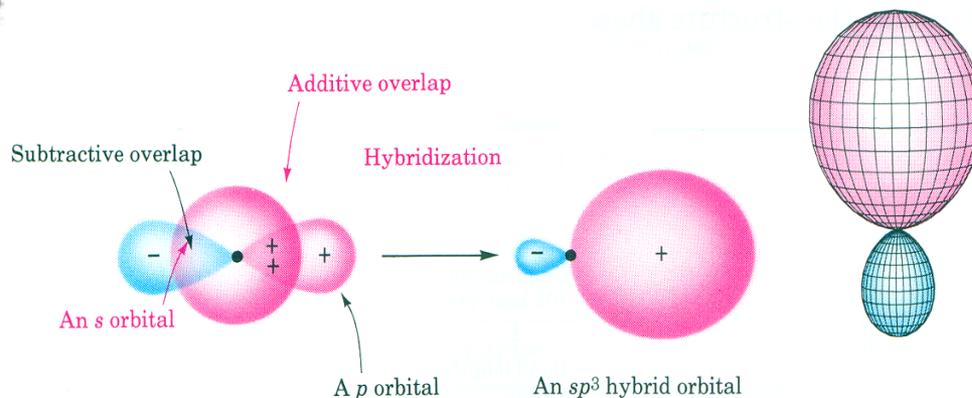
“Promoção” de um elétron 2s para orbital 2p produz “C” de alta energia  $\Rightarrow$  estado excitado com quatro  $\bar{e}$  não compartilhados

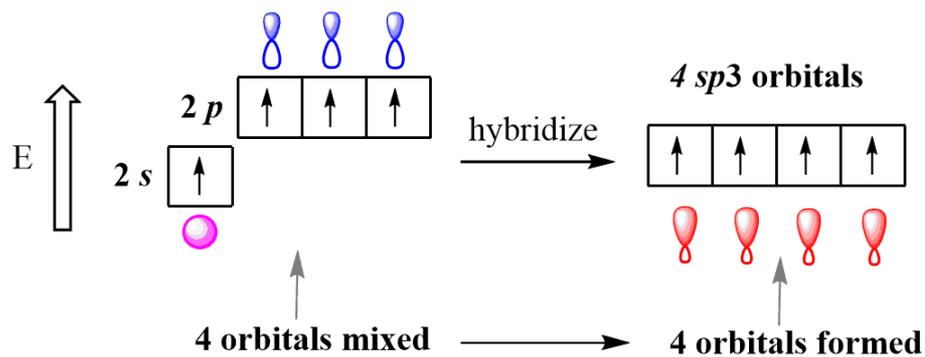
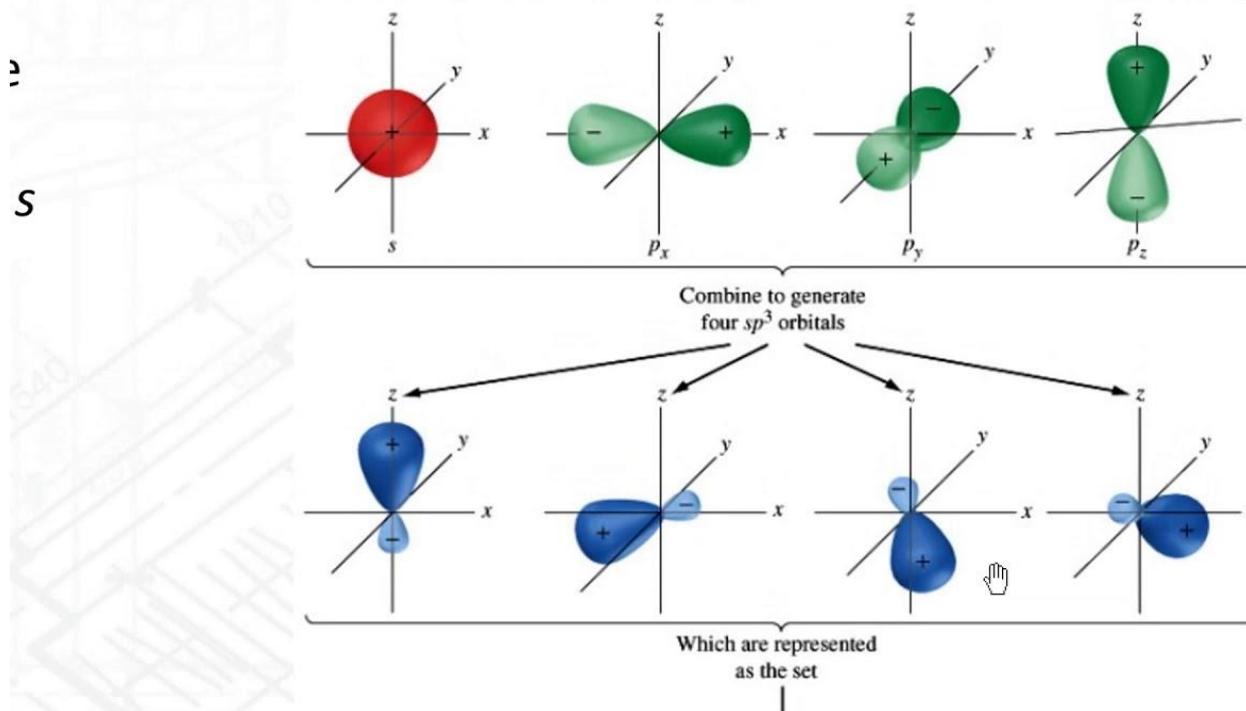
Isto explica o fato de o carbono fazer 4 ligações, mas não o fato de serem todas iguais!

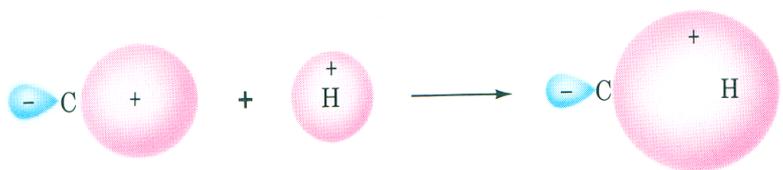
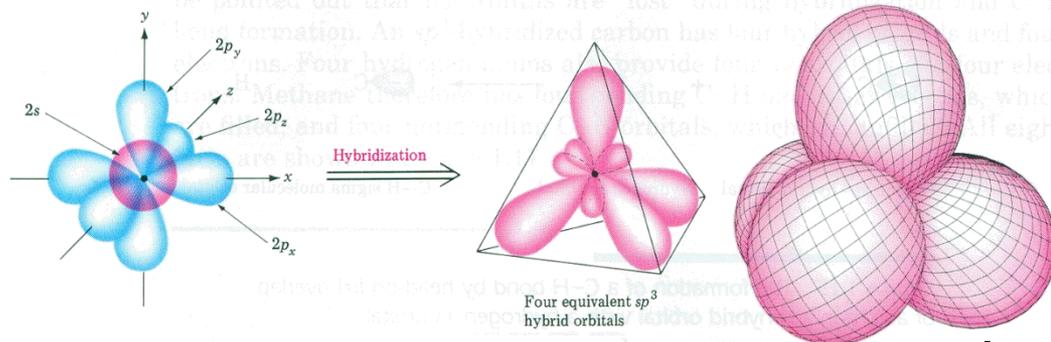
⇒ combinação matemática de orbitais, um do tipo  $s$  e três do tipo  $p$ , forma quatro orbitais híbridos de mesma energia, hibridização  $sp^3$



Sobreposição do orbital  $s$  com lobo positivo do orbital  $p$  é aditiva, mas com o lobo negativo é subtrativa ⇒ Híbrido resultante é fortemente orientado em uma direção no espaço.

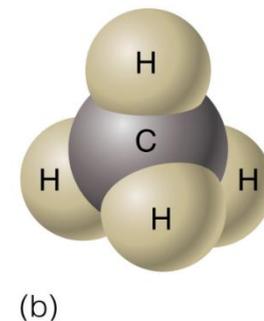
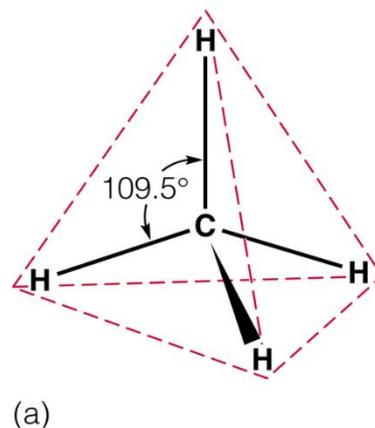
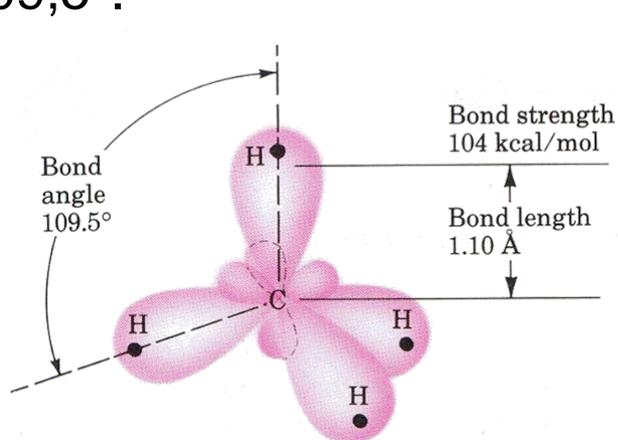






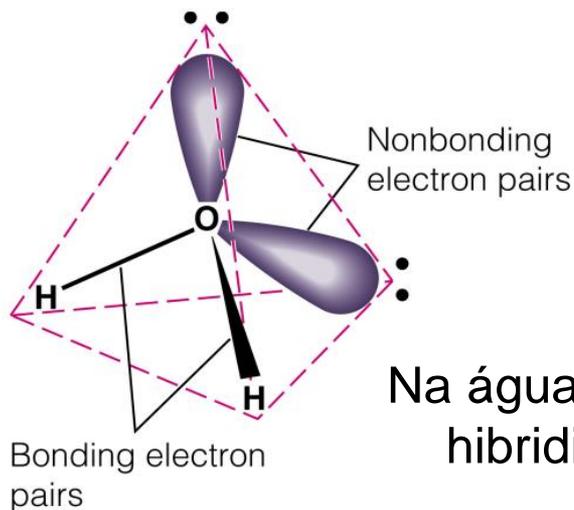
A orientação espacial permite formação de ligações químicas fortes por **sobreposição frontal** ( $\sigma$ ) com orbitais de “H”, por exemplo.

Formação de quatro ligações “C-H” gera molécula de metano. Força de cada ligação “C-H” é de 104 kcal/mol, o comprimento de 1,10Å e o ângulo “H-C-H” de 109,5°.



É importante perceber que o modelo de hibridização dos orbitais atômicos não é aplicável apenas para o átomo de carbono!

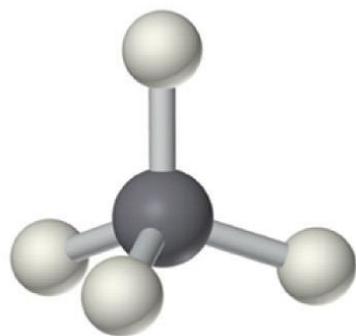
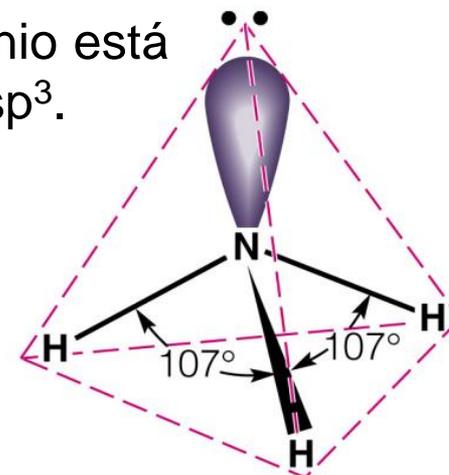
### Estrutura da água



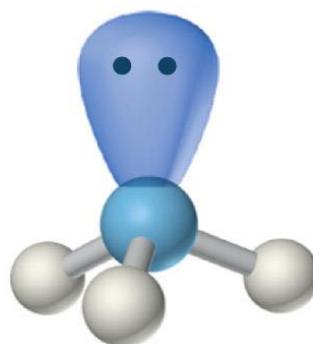
Na água o oxigênio está hibridizado em  $sp^3$ .

### Estrutura da amônia

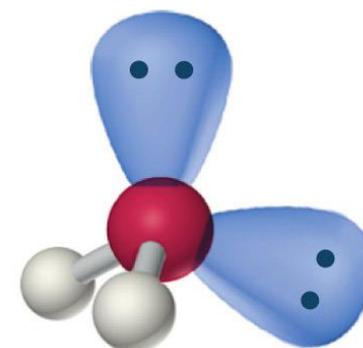
Na amônia o nitrogênio está hibridizado em  $sp^3$ .



Methane,  $CH_4$



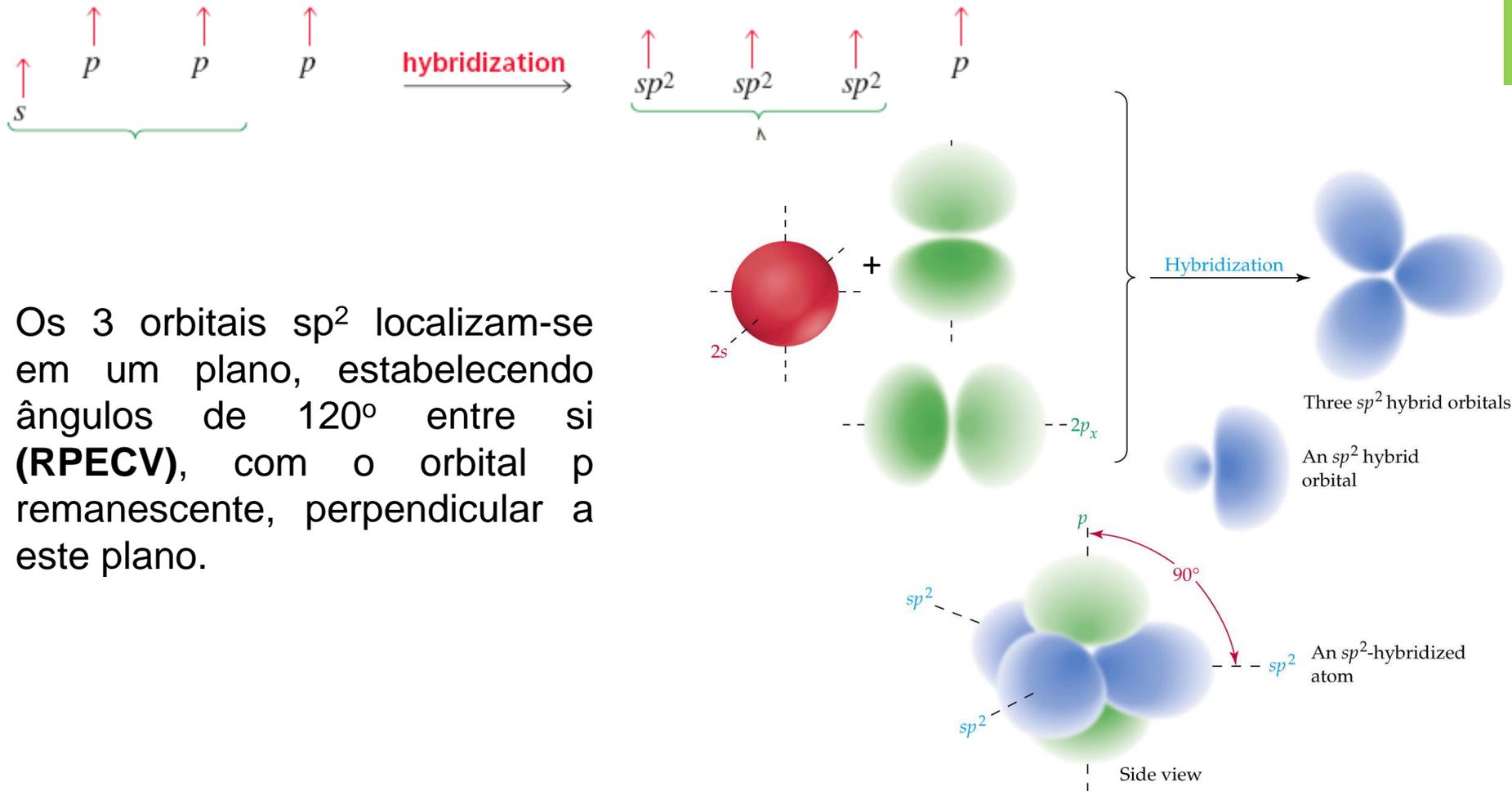
Ammonia,  $NH_3$



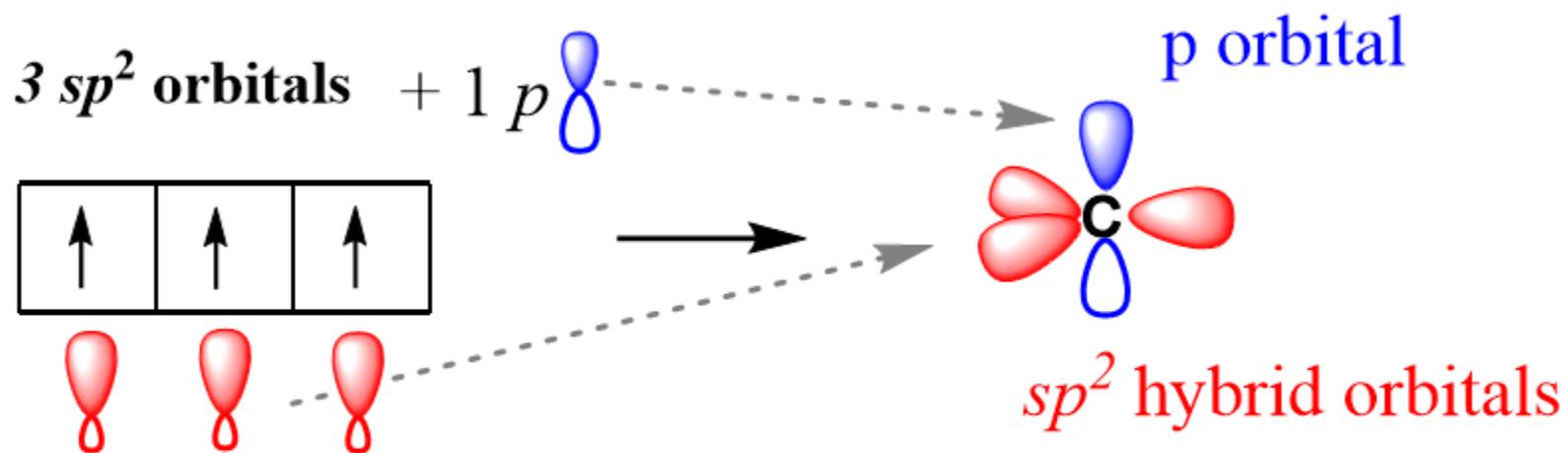
Water,  $H_2O$

# Hibridização - Orbitais $sp^2$ e estrutura do eteno:

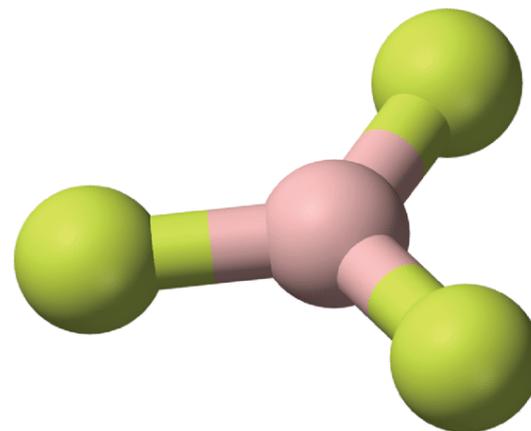
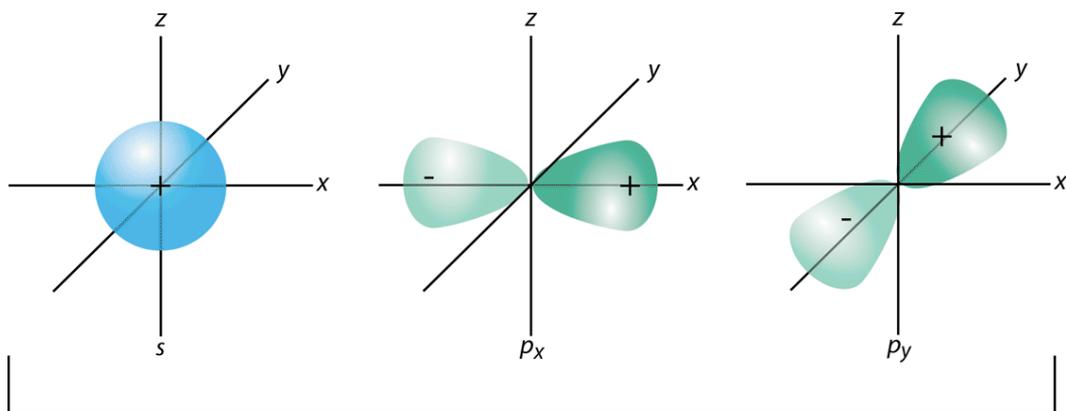
Combinação matemática do orbital atômico 2s com apenas dois dos 3 orbitais atômicos 2p disponíveis. Desta operação resultam 3 orbitais atômicos, chamados híbridos  $sp^2$ , sendo que um orbital 2p permanece não hibridizado.



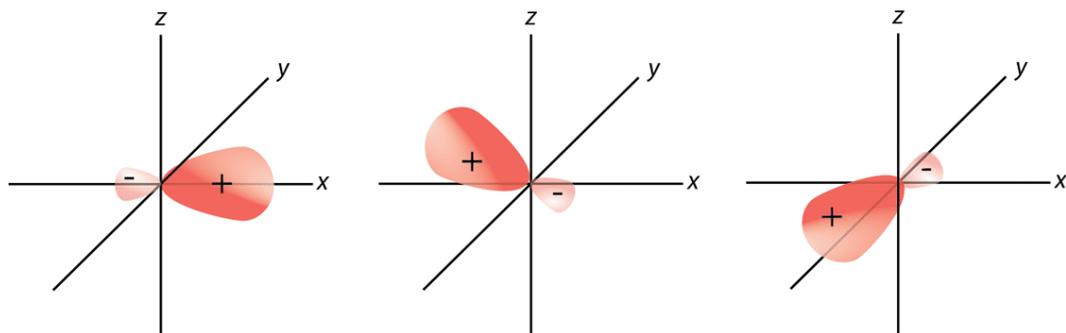
Os 3 orbitais  $sp^2$  localizam-se em um plano, estabelecendo ângulos de  $120^\circ$  entre si (**RPECV**), com o orbital  $p$  remanescente, perpendicular a este plano.



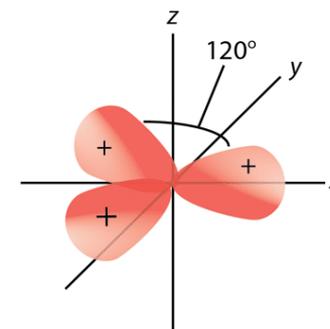
3 orbitals formed



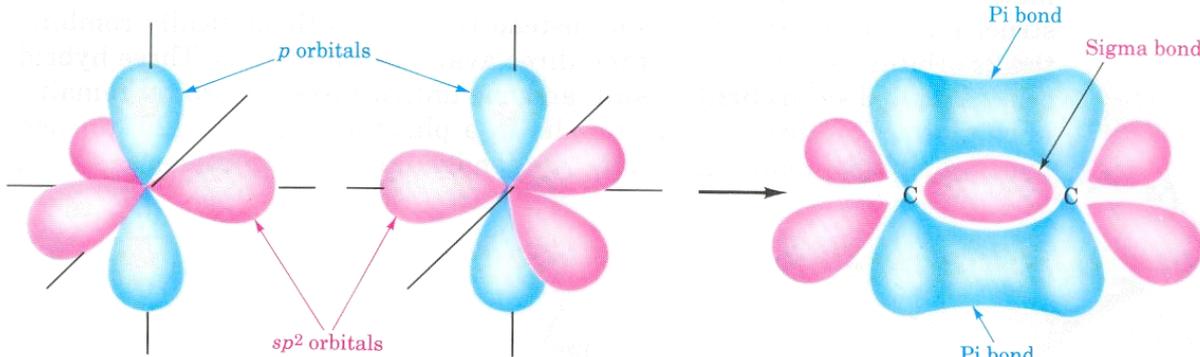
Combine to generate three  $sp^2$  orbitals



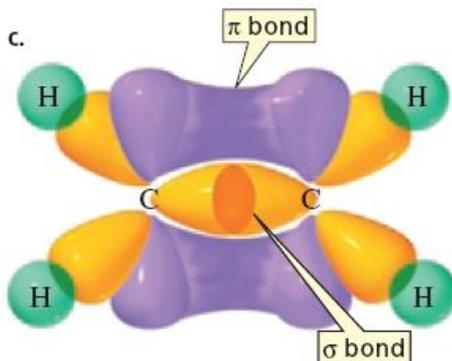
Represented as the set



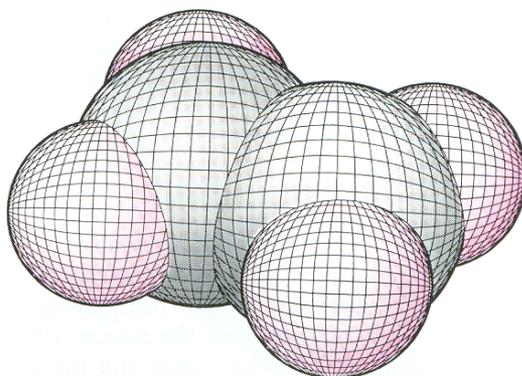
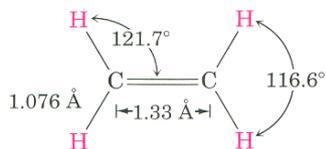
Lig. Sigma + Lig. Pi = ligação dupla



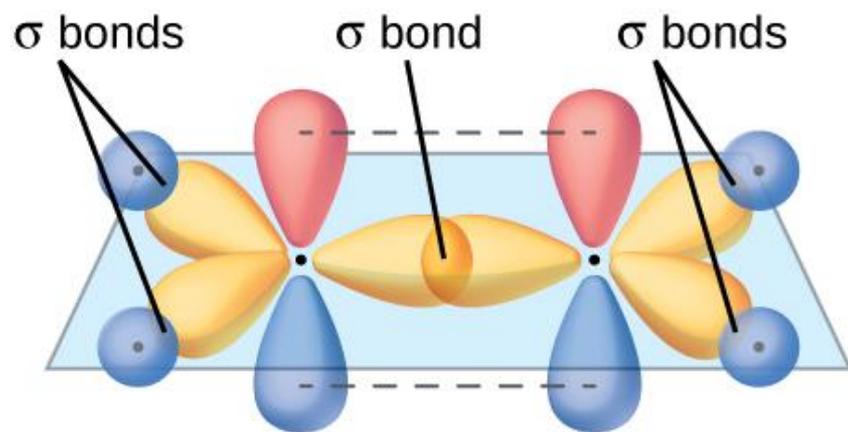
Sobreposição frontal de orbitais  $sp^2$  forma ligação sigma ( $\sigma_{sp^2-sp^2}$ ). A **sobreposição lateral** dos orbitais  $2p_y$ , não híbridos forma a **ligação Pi** ( $\pi_{p_y-p_y}$ ).



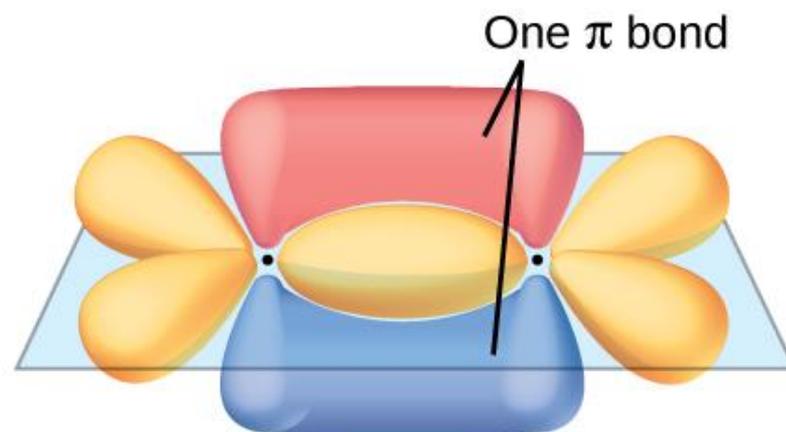
Os quatro orbitais  $sp^2$  remanescentes ligam-se a quatro "H" ( $\sigma$ ).



Em resumo, todo átomo de carbono que formar **uma** ligação dupla apresentará hibridização  $sp^2$ , e o ângulo formado com quaisquer dois átomos ou grupos ligados a este será de aproximadamente  $120^\circ$ .



(a)

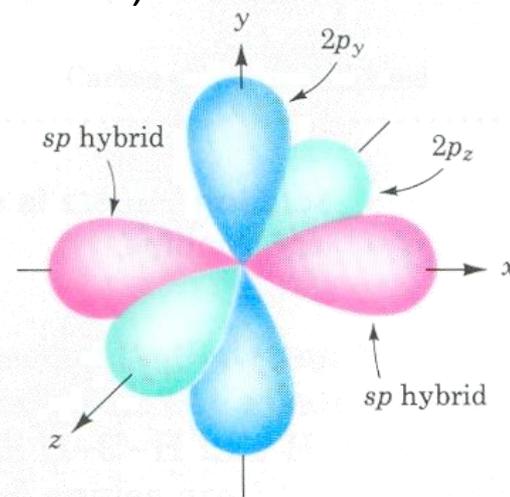
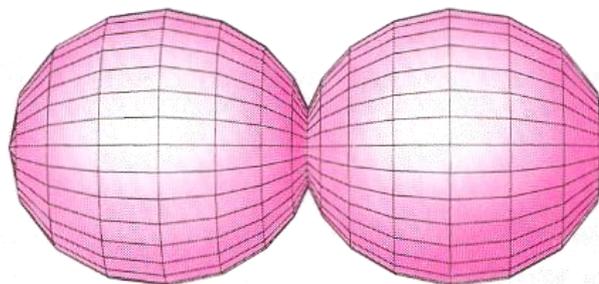
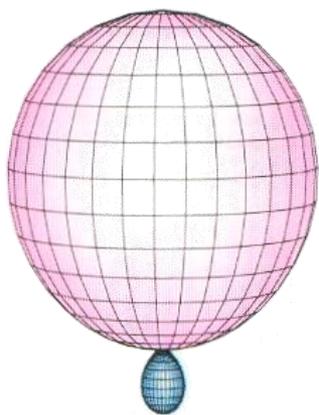


(b)

## Hibridização - Orbitais $sp$ e estrutura do etino



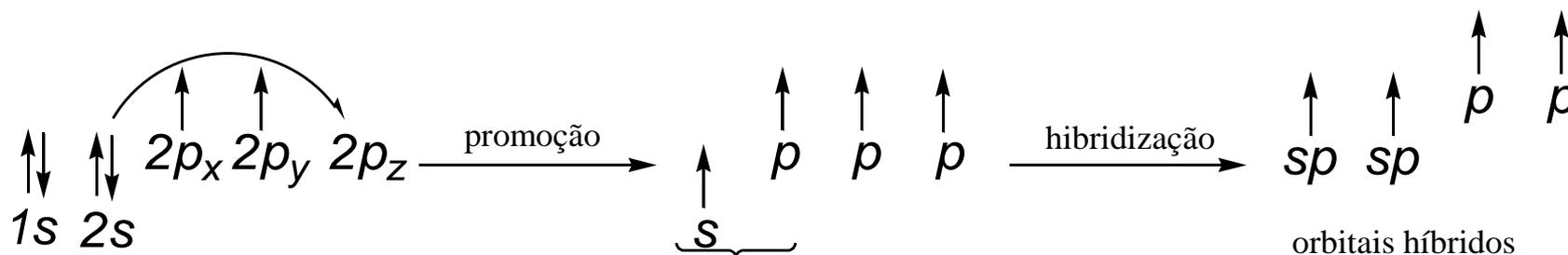
Combinação matemática de um orbital  $2s$  com somente um orbital  $2p \Rightarrow$  dois orbitais *híbridos  $sp$  lineares*  $\Rightarrow$  ângulo de  $180^\circ$  (**RPECV**).



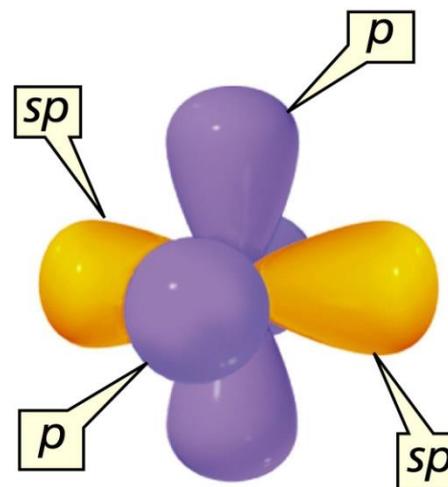
Dois dos orbitais  $2p$ , o orbital  $2p_y$  e o orbital  $2p_z$  permanecem *não hibridizados* e são *ortogonais entre si e ao orbital híbrido  $sp$* .

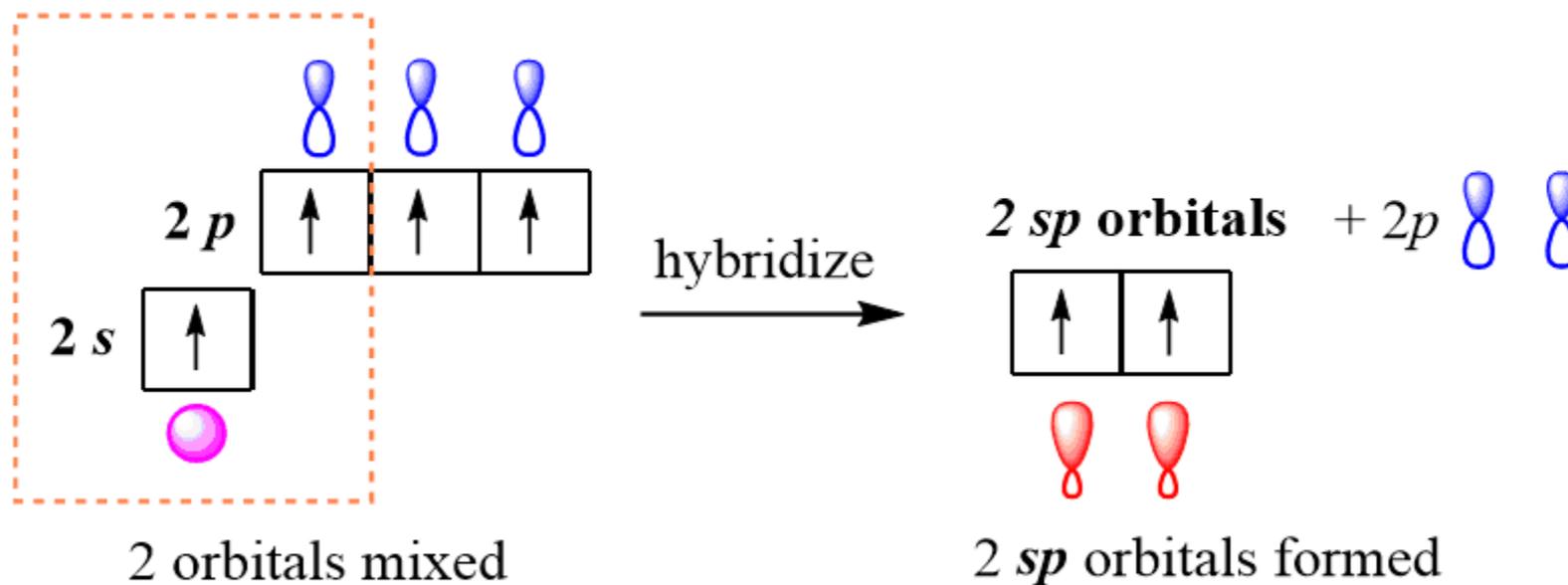
# Um Carbono Hibridizado $sp$ H-C#C-H

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

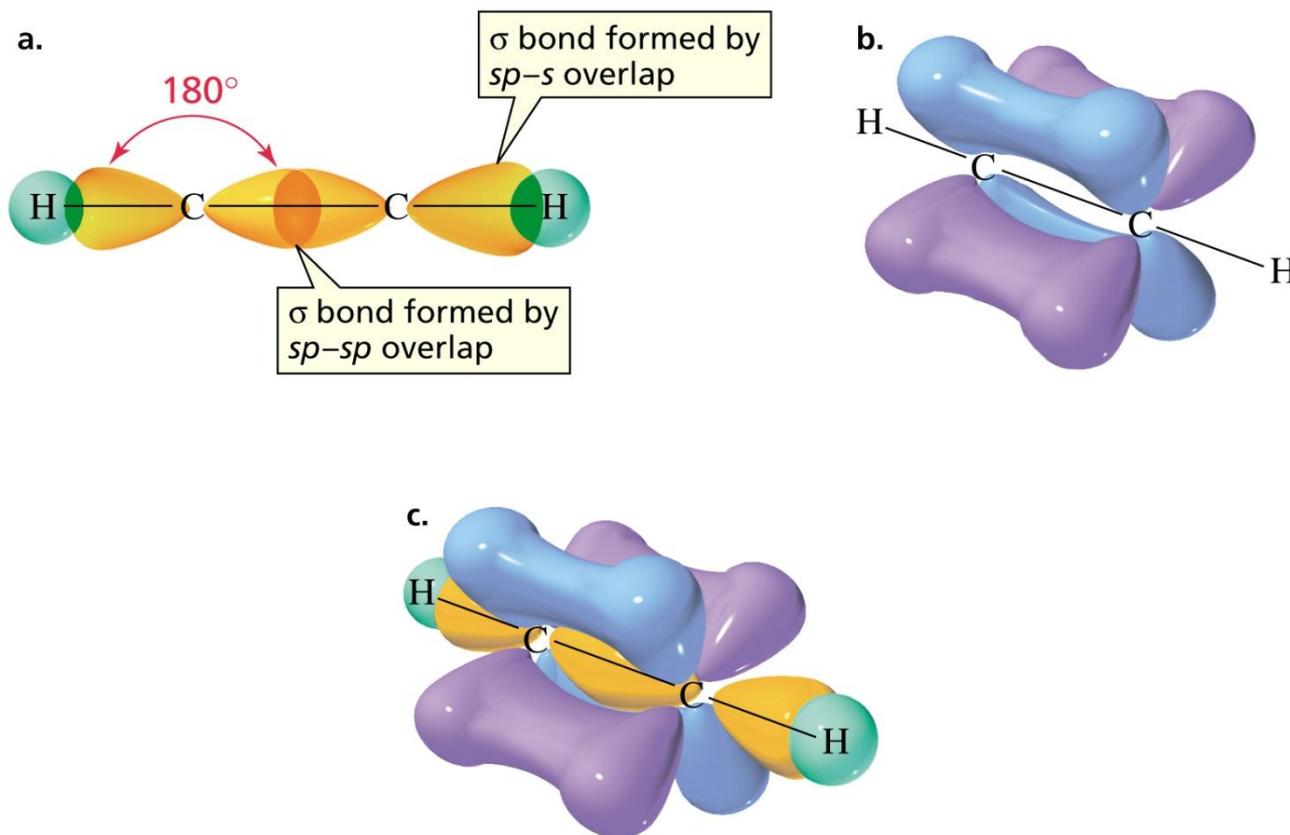


dois orbitais são hibridizados

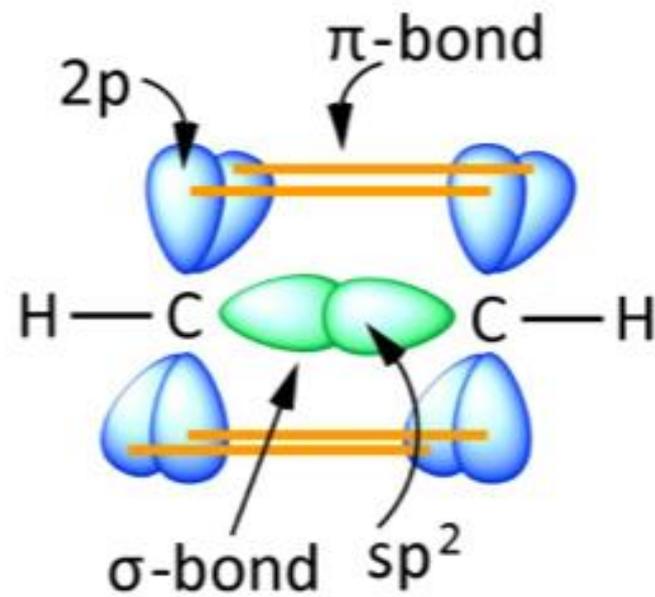
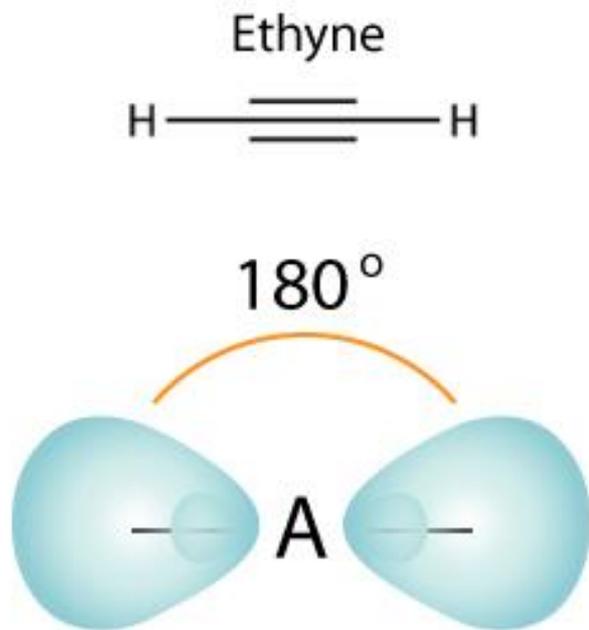




# Ligação no Etino: Ligação Tripla



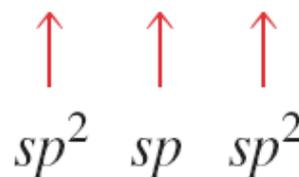
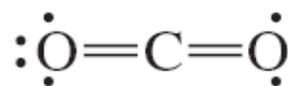
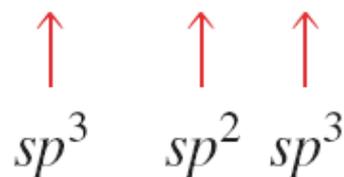
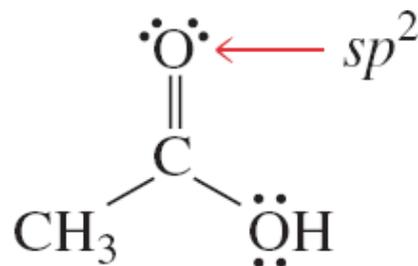
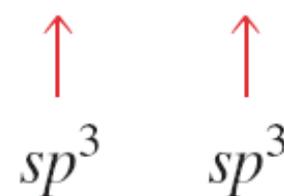
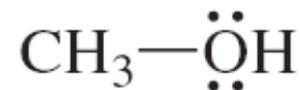
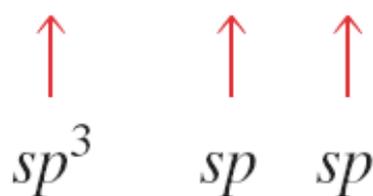
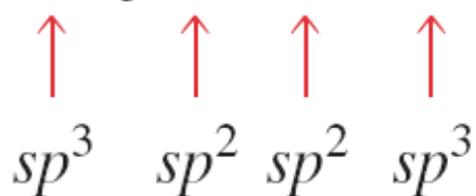
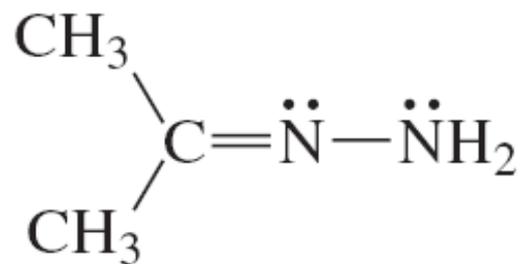
- Uma ligação tripla consiste em uma ligação  $\sigma$  e duas  $\pi$
- Ângulo de ligação do carbono  $sp$ :  $180^\circ$



**O carbono pode hibridizar:  $sp^3$  ;  $sp^2$  ;  $sp$** 

Tipo	Ângulo de ligação	Geometria	
$sp^3$	$109,5^\circ$	Tetraédrica	O carbono ocupa o centro de um tetraedro e os ligantes os seus vértices. Cada C: 4 ligações tipo $\sigma$
$sp^2$	$120^\circ$	Trigonal plana	Os orbitais $sp^2$ são direcionados para os vértices de um triângulo equilátero. Cada C: 3 ligações tipo $\sigma$ 1 ligação tipo $\pi$
$sp$	$180^\circ$	Linear	Estrutura linear com ângulo de $180^\circ$ . Cada C: 2 ligações tipo $\sigma$ 2 ligação tipo $\pi$

# Algumas hibridações em átomos de C, N e O



EXERCÍCIOS

1) Para um carbono com hibridizações  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , responda:

- Qual será o ângulo entre as ligações  $\sigma$ ?
- Qual a geometria da molécula?
- O que é uma ligação sigma e o que é uma ligação pi?

2) Indique a hibridização ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) de cada carbono, nitrogênio e oxigênio das seguintes moléculas:

- |                 |           |                  |
|-----------------|-----------|------------------|
| a) $N_2$        | b) $NH_3$ | c) $CH_3CH=CH_2$ |
| d) $O_2$        | e) $H_2O$ | f) $CH_3CH_2OH$  |
| g) $CH_3COCH_3$ |           |                  |

3) Escreva todas as ligações do propeno ( $CH_3CH=CH_2$ ) e 1,3-butadieno ( $CH_2=CH-CH=CH_2$ ) e propino ( $CH_3C\equiv CH$ ). Indique a hibridização de cada átomo de carbono e o valor de cada ângulo de ligação.