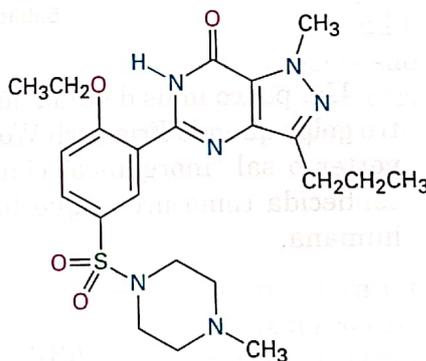


Estrutura e Ligação

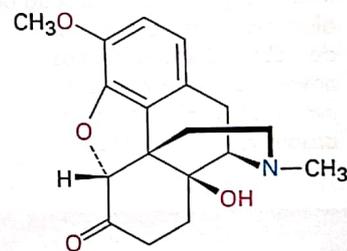
O que é química orgânica e por que devemos estudá-la? As respostas para essas questões estão todas à sua volta. Todo organismo vivo é constituído de compostos orgânicos. As proteínas que constituem seu cabelo, pele e músculos; o DNA que contém sua herança hereditária; os alimentos que nutrem você; e os remédios que curam – todos são compostos orgânicos. Qualquer indivíduo com um pouco de curiosidade sobre a vida e os organismos vivos, e qualquer um que queira ser parte dos muitos avanços entusiasmantes que estão acontecendo atualmente na medicina e nas ciências biológicas, precisa primeiramente entender a química orgânica. Observe os desenhos a seguir, por exemplo, que mostram as estruturas químicas de algumas moléculas cujos nomes devem ser familiares para você.



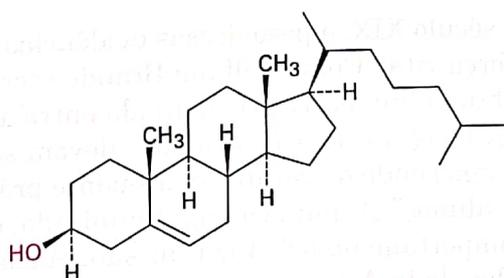
Rofecoxib
(Vioxx)



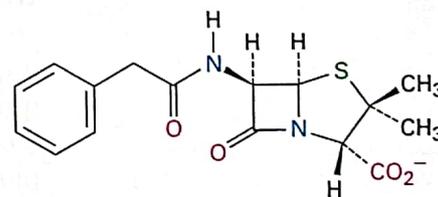
Sildenafil
(Viagra)



Oxycodona
(OxyContin)



Colesterol



Benzilpenicilina

Embora os desenhos possam parecer ininteligíveis neste ponto, não se preocupe. Em pouco tempo, eles farão muito sentido e você estará desenhando estruturas similares para quaisquer substâncias nas quais esteja interessado.

Os fundamentos da química orgânica datam da metade do século XVIII, quando evoluía da arte dos alquimistas a uma ciência moderna. Naquele tempo, foram observadas diferenças inexplicáveis entre as substâncias obtidas a partir dos organismos vivos e aquelas derivadas dos minerais. Os compostos extraídos das plantas e dos animais eram muito difíceis de isolar e refinar. Mesmo quando puros, eles eram difíceis de manusear e tinham a tendência de se decompor mais facilmente que os compostos extraídos dos minerais. O químico sueco Torbern Bergman, em 1770, foi o primeiro a expressar a diferença entre substâncias “orgânicas” e “inorgânicas”, e o termo *química orgânica* logo passou a denominar a química dos compostos encontrados em organismos vivos.

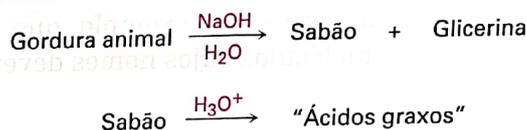
Para muitos químicos daquele tempo, a única explicação para as diferenças de comportamento entre os compostos orgânicos e os inorgânicos era que os orgânicos deviam conter uma “força vital” porque se originavam de organismos vivos. Uma consequência dessa força vital, acreditavam os químicos, era que os compostos orgânicos não podiam ser preparados e manipulados em laboratório, como era o caso dos compostos inorgânicos. Por volta de 1816, essa teoria da força vital foi abalada quando Michel Chevreul descobriu que o sabão, preparado pela reação de álcalis com gordura animal, poderia ser separado em diversos compostos orgânicos puros, que ele próprio denominou *ácidos graxos*. Pela primeira vez, uma substância orgânica (gordura) fora convertida em outras (ácidos graxos e glicerina) sem a intervenção de uma força vital externa.

MICHEL-EUGÈNE CHEVREUL

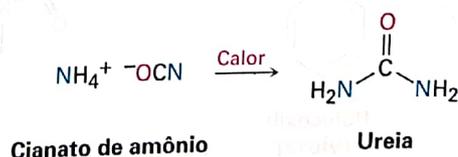
Michel-Eugène Chevreul (1786-1889) nasceu em Angers, França. Após seus estudos no Collège de France, em Paris, tornou-se professor de física no Lycée Charlemagne em 1813 e professor de química em 1830. Os estudos de Chevreul sobre sabões e ceras levaram-no a patentear um método de manufatura de velas. Ele também publicou um trabalho sobre a psicologia de percepção da cor e do envelhecimento. Toda a França celebrou seu 100º aniversário de nascimento em 1886.

FRIEDRICH WÖHLER

Friedrich Wöhler (1800-1882) nasceu em Eschersheim, Alemanha, e estudou em Heidelberg sob a supervisão de Leopold Gmelin. De 1836 a 1882 foi professor de química em Göttingen. Wöhler desenvolveu o primeiro método industrial para a preparação de alumínio metálico, além de descobrir vários elementos novos e escrever diversos livros-textos sobre química orgânica e inorgânica.



Um pouco mais de uma década depois, a teoria da força vital sofreu outro golpe quando Friedrich Wöhler descobriu, em 1828, que era possível converter o sal “inorgânico” cianato de amônio na substância “orgânica” já conhecida como ureia, que havia sido previamente encontrada na urina humana.



WILLIAM THOMAS BRANDE

William Thomas Brande (1788-1866) nasceu em Londres, Inglaterra. Experiente como farmacêutico, tornou-se professor assistente de química na Universidade de Londres em 1808 e foi professor da Royal Institution de 1813 a 1852. Suas descobertas científicas foram modestas, embora tenha sido a primeira pessoa a descobrir o naftaleno, utilizado atualmente em naftalina contra traças.

Em meados do século XIX, o peso dessas evidências foi claramente contrário à teoria da força vital. Como William Brande escreveu em 1848, “Não se pode traçar nenhuma linha divisória definida entre a química orgânica e a química inorgânica... Quaisquer distinções... devem ser consideradas daqui para a frente como sendo de caráter meramente prático, para favorecer a compreensão dos alunos”. A química hoje é unificada, e os mesmos princípios explicam os comportamentos de todas as substâncias, independente da origem ou da complexidade. A única característica que distingue as substâncias químicas orgânicas é que *todas contêm o elemento carbono*.

A química orgânica é, então, o estudo dos compostos de carbono. Mas por que o carbono é especial? Por que, dos mais de 30 milhões de compostos químicos atualmente conhecidos, mais de 99% deles contêm carbono? As respostas a estas perguntas são provenientes da estrutura eletrônica do carbono e de sua consequente posição na tabela periódica (Figura 1.1). Como um elemento do grupo 14, o carbono pode compartilhar quatro elétrons de valência e formar quatro ligações covalentes fortes. Além do mais, os átomos de carbono podem se ligar uns aos outros formando cadeias e anéis. O carbono sozinho é capaz de formar uma diversidade imensa de compostos, desde o mais simples até o mais surpreendente complexo – do metano, com um único átomo de carbono, ao DNA, que pode ter mais de 100 bilhões de carbonos.

FIGURA 1.1 A posição do carbono na tabela periódica. Outros elementos comumente encontrados em compostos orgânicos também são mostrados nas cores normalmente usadas para representá-los.

Grupo 1																	18
H	2											13	14	15	16	17	He
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
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Nem todos os compostos de carbono são derivados dos organismos vivos, naturalmente, e os químicos, no decorrer dos anos, desenvolveram uma capacidade notavelmente sofisticada para projetar e sintetizar novos compostos orgânicos. Remédios, corantes, polímeros, aditivos de alimentos, pesticidas e uma grande quantidade de substâncias são atualmente preparadas em laboratório. A química orgânica tem a ver com a vida de todos nós. Seu estudo constitui uma empreitada fascinante.

QUAL A RAZÃO DESTA CAPÍTULO?

Entraremos no estudo da química orgânica retomando primeiramente algumas ideias sobre os átomos, ligações e a geometria molecular, de que você deve se lembrar do seu curso de química geral. Grande parte do material deste capítulo e do próximo provavelmente será familiar a você, mas é uma boa ideia, não obstante, assegurar-se de que você o entenda antes de seguir adiante.

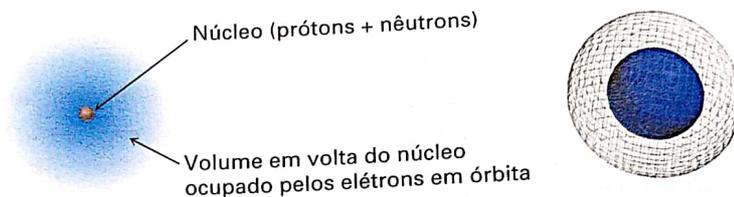
1.1

Estrutura atômica: o núcleo

Como você provavelmente sabe, um átomo consiste de um núcleo denso, carregado positivamente, circundado a uma distância relativamente grande por elétrons carregados negativamente (Figura 1.2). O núcleo consiste de partículas subatômicas denominadas nêutrons, que são eletricamente neutros; e de prótons, que são positivamente carregados. Pelo fato de um átomo ser neutro na totalidade, a quantidade de prótons positivos no núcleo e a quantidade de elétrons negativos em volta do núcleo é a mesma.

Embora extremamente pequeno – cerca de 10^{-14} a 10^{-15} metros (m) em diâmetro –, o núcleo contém essencialmente toda a massa do átomo. Os elétrons têm massa negligenciável e circulam em volta do núcleo a uma distância de aproximadamente 10^{-10} m. Dessa forma, o diâmetro típico de um átomo é de cerca de 2×10^{-10} m, ou 200 picômetros (pm), em que $1 \text{ pm} = 10^{-12}$ m. Para se ter uma ideia de quão pequeno é o átomo, um traço muito fino de lápis contém cerca de 3 milhões de átomos de carbono na largura. Muitos químicos orgânicos e bioquímicos, especialmente nos Estados Unidos, ainda usam a unidade *angström* (Å) para expressar distâncias atômicas, em que $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 100 \text{ pm}$, mas ficaremos com a unidade SI picômetro neste livro.

FIGURA 1.2 Uma visão esquemática do átomo. O núcleo denso, positivamente carregado, contém a maioria da massa do átomo e é rodeado por elétrons negativamente carregados. Uma visão tridimensional à direita mostra as superfícies de densidade eletrônica calculadas. A densidade eletrônica aumenta em direção ao núcleo e é 40 vezes maior na superfície sólida (azul) que na superfície de malha (cinza).



Um átomo específico é descrito pelo seu *número atômico* (Z), que indica o número de prótons no núcleo do átomo, e seu *número de massa* (A), que indica o número total de prótons mais nêutrons no seu núcleo. Todos os átomos de um dado elemento têm o mesmo número atômico – 1 para o hidrogênio, 6 para o carbono, 15 para fósforo, e assim por diante – mas eles podem ter número de massa diferente, dependendo da quantidade de nêutrons que eles contêm. Os átomos com o mesmo número atômico, porém com número de massa diferente, são chamados **isótopos**. A massa média pesada em unidades de massa atômica (uma) de isótopos que ocorrem naturalmente é chamada **massa atômica** do elemento – 1,008 uma para o hidrogênio, 12,011 uma para o carbono, 30,974 uma para o fósforo, e assim por diante.

1.2

Estrutura atômica: orbitais

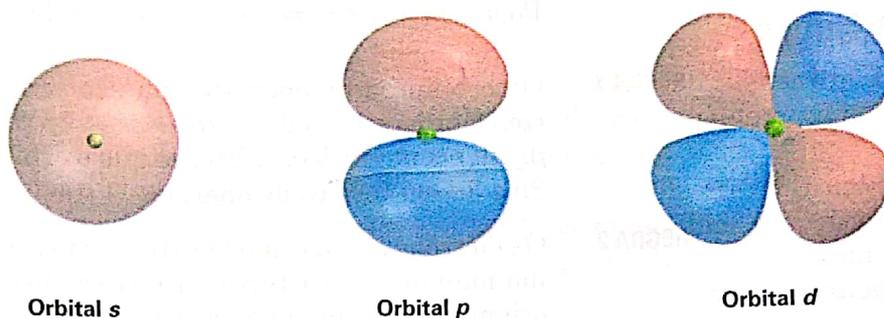
Como os elétrons estão distribuídos em um átomo? Você deve se lembrar, de seu curso de química geral que, de acordo com o modelo da mecânica quântica, o comportamento de um elétron específico em um átomo pode ser descrito por uma expressão matemática chamada de *equação de onda* – o mesmo tipo de expressão usado para descrever o movimento das ondas em um fluido. A solução de uma equação de onda é denominada *função de onda*, ou **orbital**, e é descrita pela letra grega ψ .

Ao demarcar o quadrado da função de onda, ψ^2 , no espaço tridimensional, o orbital descreve o volume de espaço em torno de um núcleo que um elétron está mais propenso a ocupar. Portanto, você pode pensar em um orbital como uma fotografia do elétron sendo tirada a uma velocidade lenta do obturador da câmera. O orbital apareceria como uma nuvem borrada indicando a região do espaço em volta do núcleo onde o elétron esteve. Essa nuvem eletrônica não tem uma fronteira bem-definida, mas por questões de praticidade podemos fixar os limites dizendo que um orbital representa o espaço onde o elétron passa a maior parte de seu tempo (90%-95%).

Qual é a aparência de um orbital? Existem quatro tipos diferentes de orbitais, denominados s , p , d e f , cada um com um formato diferente. Dos quatro, vamos nos concentrar primeiramente nos orbitais s e p porque estes são os mais comuns na química orgânica e biológica. Os orbitais s são esféricos, com o núcleo em seu centro; orbitais p têm a forma de halteres; e

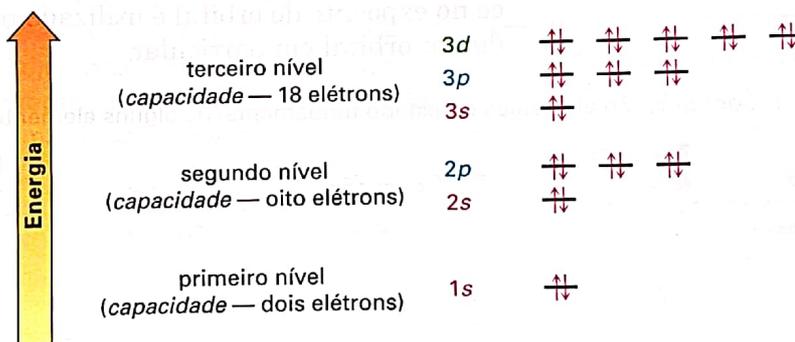
quatro dos cinco orbitais *d* têm o formato de uma folha de trevo, como mostra a Figura 1.3. O quinto orbital *d* possui a forma de um halteres alongado com uma argola ao redor do seu centro.

FIGURA 1.3 Representações dos orbitais *s*, *p* e *d*. Os orbitais *s* são esféricos, com o núcleo em seu centro; orbitais *p* têm a forma de halteres; e quatro dos cinco orbitais *d* possuem a forma de uma folha de trevo. Lóbulos diferentes dos orbitais *p* são frequentemente desenhados em forma de lágrimas, mas sua verdadeira forma é mais próxima à de uma maçaneta de porta, conforme indicado.



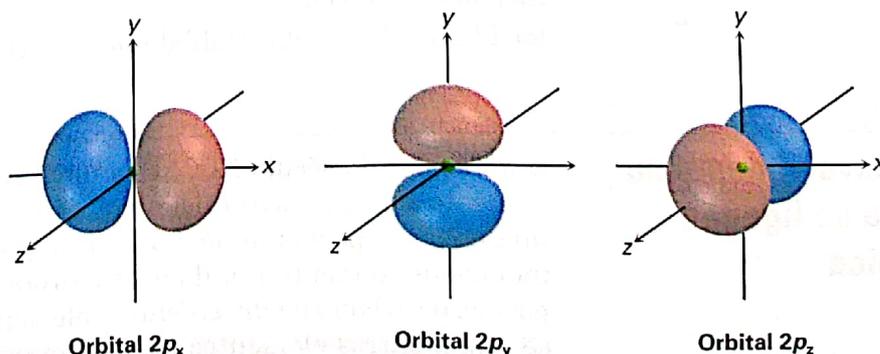
Os orbitais em um átomo são organizados em diferentes camadas, ou **níveis eletrônicos**, de tamanho e energia sucessivamente maiores. Camadas diferentes contêm diferentes números e tipos de orbitais, e cada orbital dentro de um nível pode ser ocupado por dois elétrons. O primeiro nível contém somente um único orbital *s*, denominado *1s*, e dessa forma acomoda apenas dois elétrons. O segundo nível contém um orbital *2s* e três orbitais *2p* e assim acomoda um total de oito elétrons. O terceiro nível contém um orbital *s* (*3s*), três orbitais *p* (*3p*) e cinco orbitais *d* (*3d*), com capacidade total de 18 elétrons. Esses grupos de orbitais e seus níveis de energia estão mostrados na Figura 1.4.

FIGURA 1.4 Os níveis de energia dos elétrons em um átomo. O primeiro nível acomoda o máximo de dois elétrons em um orbital *1s*; o segundo nível acomoda o máximo de oito elétrons em um orbital *2s* e três orbitais *2p*; o terceiro nível acomoda o máximo de 18 elétrons em um orbital *3s*, três orbitais *3p* e cinco orbitais *3d*; e assim por diante. Os dois elétrons em cada orbital são representados por setas, $\uparrow\downarrow$, para cima e para baixo. Embora não seja mostrado, o nível de energia do orbital *4s* localiza-se entre os orbitais *3p* e *3d*.



Os três diferentes orbitais *p* em um mesmo nível são orientados no espaço ao longo dos direcionamentos perpendiculares, denotados como *p_x*, *p_y* e *p_z*. Como mostra a Figura 1.5, os dois lóbulos de cada orbital *p* são separados por uma região onde a densidade eletrônica é zero, denominada **nó**. Além disso, as duas regiões do orbital separadas pelo nó têm diferentes símbolos algébricos, + e -, na função de onda. Como veremos na Seção 1.11, os símbolos algébricos dos diferentes lóbulos dos orbitais têm consequências importantes com relação à ligação química e à reatividade química.

FIGURA 1.5 Formas dos orbitais *2p*. Cada um dos três orbitais *p* perpendiculares entre si, em forma de halteres, tem dois lóbulos separados por um nó. Os dois lóbulos têm símbolos algébricos diferentes na função de onda correspondente, conforme indicado por cores diferentes.



1.3

Estrutura atômica: configurações eletrônicas

O arranjo de menor energia, ou a **configuração eletrônica do estado fundamental**, de um átomo é uma lista dos orbitais ocupados por seus elétrons. Podemos prever esse arranjo seguindo estas três regras:

- REGRA 1** Os orbitais de menor energia são preenchidos primeiramente de acordo com a ordem $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d$, uma afirmação chamada *princípio de Aufbau*. Observe que o orbital $4s$ está situado entre os orbitais $3p$ e $3d$ em termos de energia.
- REGRA 2** Os elétrons agem como se estivessem girando em torno de um eixo, da mesma maneira que a Terra gira. Esse movimento denominado spin tem duas orientações, denominadas para cima \uparrow e para baixo \downarrow . Somente dois elétrons podem ocupar um orbital e eles devem ter spins opostos, uma afirmação chamada de *princípio de exclusão de Pauli*.
- REGRA 3** Se dois ou mais orbitais vazios de mesma energia estão disponíveis, um elétron ocupa cada um com os spins paralelos até que todos os orbitais estejam ocupados pela metade, uma afirmação chamada de *regra de Hund*.

Alguns exemplos de como essas regras se aplicam são exibidos na Tabela 1.1. O hidrogênio, por exemplo, tem apenas um elétron, que deve ocupar o orbital de mais baixa energia. Desse modo, o hidrogênio tem configuração $1s$. O carbono possui seis elétrons e a configuração do seu estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ e assim por diante. Observe que o número que aparece no expoente do orbital é utilizado para representar o número de elétrons de um orbital em particular.

TABELA 1.1 Configuração eletrônica do estado fundamental de alguns elementos

Elemento	Número atômico	Configuração	Elemento	Número atômico	Configuração
Hidrogênio	1	$1s \uparrow$	Fósforo	15	$3p \uparrow \uparrow \uparrow$
Carbono	6	$2p \uparrow \uparrow -$			$3s \uparrow \downarrow$
		$2s \uparrow \downarrow$			$2p \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$
		$1s \uparrow \downarrow$			$2s \uparrow \downarrow$
					$1s \uparrow \downarrow$

- PROBLEMA 1.1** Escreva a configuração eletrônica do estado fundamental de cada um dos seguintes elementos:
 (a) Oxigênio (b) Silício (c) Enxofre
- PROBLEMA 1.2** Quantos elétrons cada um dos seguintes elementos possui em nível eletrônico mais externo?
 (a) Magnésio (b) Molibdênio (c) Selênio

1.4

Desenvolvimento da teoria de ligação química

Em meados do século XIX, uma nova ciência química se desenvolvia rapidamente e os químicos iniciavam a investigação sobre as forças que mantinham os compostos unidos. Em 1858, August Kekulé e Archibald Couper, independentemente um do outro, propuseram que, em todos os seus compostos, o carbono é *tetravalente* – ele sempre forma quatro ligações quando se une a outros elementos para formar compostos estáveis. Além do mais,

FRIEDRICH AUGUST KEKULÉ

Friedrich August Kekulé (1829-1896) nasceu em Darmstadt, Alemanha. Tão logo ingressou na Universidade de Giessen, em 1847, com o objetivo de se tornar arquiteto, Kekulé mudou seu curso para química. Após receber o título de doutor sob a orientação de Liebig e realizar alguns estudos em Paris, Kekulé tornou-se professor-assistente em Heidelberg em 1855 e professor de química em Ghent (1858) e Bonn (1867). Dizem que sua compreensão de que o átomo de carbono poderia formar anéis surgiu de um sonho em que viu uma cobra morder sua própria cauda.

JOSEPH ACHILLE LE BEL

Joseph Achille Le Bel (1847-1930) nasceu em Pêchelebronn, França, e estudou na École Polytechnique e na Sorbonne em Paris. Sem ter de lutar pelo seu sustento, uma vez que era de família rica, Le Bel montou seu próprio laboratório.

disse Kekulé, os átomos de carbono podem se ligar uns aos outros para formar longas cadeias estendidas de átomos ligados.

Pouco tempo depois da natureza do carbono tetravalente ter sido proposta, extensões da teoria de Kekulé-Couper foram desenvolvidas em razão da possibilidade de ligação *múltipla* entre os átomos. Emil Erlenmeyer propôs a ligação tripla carbono-carbono para o acetileno, e Alexander Crum Brown propôs a ligação dupla carbono-carbono para o etileno. Em 1865, Kekulé foi responsável pelo maior avanço quando sugeriu que as cadeias de átomos de carbono podem formar *anéis* de átomos.

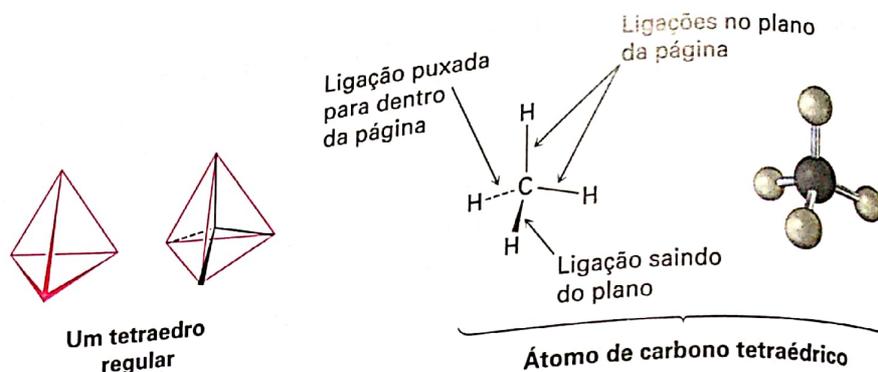
Embora Kekulé e Couper estivessem corretos em descrever a natureza tetravalente do carbono, a química era ainda vista em duas dimensões até 1874. Naquele ano, Jacobus van't Hoff e Joseph Le Bel adicionaram uma terceira dimensão às nossas ideias sobre os compostos orgânicos, quando propuseram que as quatro ligações de carbono não são orientadas aleatoriamente mas têm direções espaciais específicas. Van't Hoff foi mais além e sugeriu que os quatro átomos aos quais o carbono está ligado estão localizados nos vértices de um tetraedro regular, com o átomo de carbono no centro.

A representação de um átomo de carbono tetraédrico é exibida na Figura 1.6. Observe as convenções usadas para mostrar a tridimensionalidade: linhas sólidas representam as ligações no plano da página, o traço mais grosso representa a ligação que sai da página em direção ao leitor e a linha tracejada representa a ligação que está puxada para dentro da página, afastada do leitor. Essas representações serão usadas no decorrer do texto.

Por que, entretanto, os átomos se ligam e como as ligações podem ser descritas eletronicamente? O *porquê* da questão é fácil de responder: átomos se ligam uns aos outros porque o composto que resulta disso tem energia mais reduzida e, portanto, é mais estável, do que os átomos separados. A energia (normalmente em forma de calor) sempre flui para fora do sistema químico quando uma ligação se forma. De modo inverso, a energia deve ser colocada no sistema para quebrar uma ligação química. Fazer ligações sempre libera energia e quebrar as ligações sempre absorve energia. A pergunta sobre *como* as ligações podem ser descritas eletronicamente é mais difícil. Para respondê-la, precisamos saber mais sobre as propriedades eletrônicas dos átomos.

ARCHIBALD SCOTT COUPER	RICHARD A. C. E. ERLENMEYER	ALEXANDER CRUM BROWN	JACOBUS HENDRICUS VAN'T HOFF
<p>Archibald Scott Couper (1831-1892) nasceu em Kirkintilloch, Escócia, estudou nas universidades de Glasgow, Edimburgo e Paris. Embora seu artigo científico sobre a habilidade do carbono em formar quatro ligações tenha sido submetido antes do artigo muito parecido escrito por Kekulé, Couper nunca recebeu crédito pelo seu trabalho. Sua saúde começou a declinar após a rejeição de suas realizações e, em 1858, ele sofreu um colapso nervoso. Então se aposentou dos trabalhos científicos, passando os últimos 30 anos de sua vida cuidando da mãe.</p>	<p>Richard A. C. E. Erlenmeyer (1825-1909) nasceu em Wehen, Alemanha. Estudou em Giessen e em Heidelberg, inicialmente com a intenção de se tornar farmacêutico, porém tornou-se professor de química da Politécnica de Munique de 1868 a 1883. Muito do seu trabalho foi realizado com moléculas biológicas, sendo o primeiro a preparar o aminoácido tirosina.</p>	<p>Alexander Crum Brown (1838-1922) nasceu em Edimburgo, filho de um pastor presbiteriano. Estudou em Edimburgo, Heidelberg e Marburg e foi professor de química em Edimburgo de 1869 a 1908. Os focos de interesse de Crum Brown eram muitos. Ele estudou a fisiologia dos canais do ouvido interno, era proficiente na língua japonesa e teve, durante toda sua vida, interesse em tricotar.</p>	<p>Jacobus Hendricus van't Hoff (1852-1911) nasceu em Roterdã, Holanda. Estudou em Delft, Leyden, Bonn, Paris e Utrecht. Com uma educação muito ampla, ele serviu como professor de química, mineralogia e geologia, primeiro na Universidade de Amsterdã de 1878 a 1896 e depois em Berlim. Hoff recebeu o primeiro prêmio Nobel de química em 1901 por seu trabalho sobre equilíbrio químico e pressão osmótica.</p>

FIGURA 1.6 Uma representação do carbono tetraédrico de Van't Hoff. Linhas sólidas estão no plano da página, o traço mais grosso sai do plano da página e a linha tracejada vai para trás do plano da página.



GILBERT NEWTON LEWIS

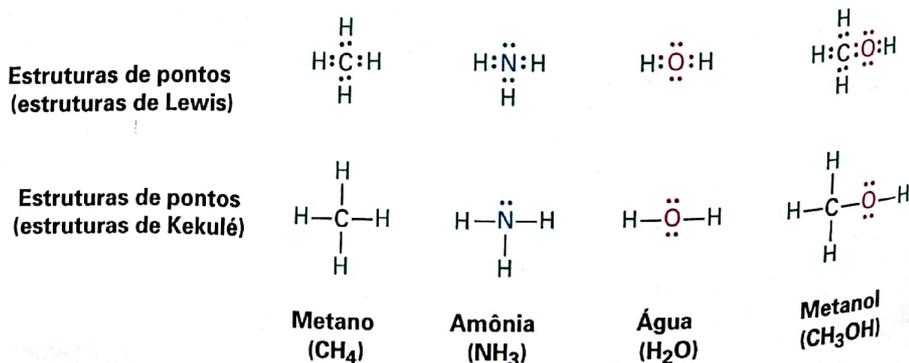
Gilbert Newton Lewis

(1875-1946) nasceu em Weymouth, Massachusetts. Recebeu o título de doutor pela Harvard University em 1899. Após um curto período como professor de química no Massachusetts Institute of Technology (MIT) – 1905-1912 –, ele passou o restante de sua carreira (1912-1946) na Universidade da Califórnia, em Berkeley. Além do seu trabalho sobre a teoria estrutural, Lewis foi o primeiro a preparar a "água pesada", D_2O , em que os dois átomos de hidrogênio da água são os isótopos de deutério, 2H .

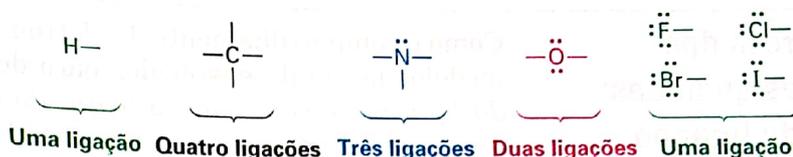
Sabemos, por meio da observação, que oito elétrons (um *octeto*) em um nível mais externo, ou **nível de valência**, fornecem uma estabilidade especial aos gases nobres, elementos no grupo 18 da tabela periódica: Ne (2 + 8); Ar (2 + 8 + 8); Kr (2 + 8 + 18 + 8). Também sabemos que a química de muitos elementos do grupo principal é governada pela tendência de atingir a configuração eletrônica próxima à de um gás nobre. Os metais alcalinos no grupo 1, por exemplo, atingem a configuração de gás nobre perdendo seu único elétron *s* do seu nível de valência para formar um cátion, enquanto os halogênios no grupo 17 atingem a configuração de gás nobre ganhando um elétron *p* para preencher seu nível de valência, formando, portanto, um ânion. Os íons resultantes estão ligados uns aos outros em compostos como $Na^+ Cl^-$ por uma atração eletrostática que chamamos de *ligação iônica*.

Mas como os elementos mais próximos do meio da tabela periódica formam ligações? Veja, por exemplo, o metano, CH_4 , principal constituinte do gás natural. A ligação no metano não é iônica; caso contrário, gastaria muita energia para o carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$) ganhar ou perder quatro elétrons até atingir a configuração de gás nobre. Como resultado, o carbono liga-se a outros átomos, não pelo ganho ou perda de elétrons, mas por compartilhamento destes. Tal ligação com o elétron compartilhado foi proposta inicialmente em 1916 por G. N. Lewis e é chamada **ligação covalente**. Ao conjunto neutro de átomos unidos uns aos outros por ligações covalentes dá-se o nome de **molécula**.

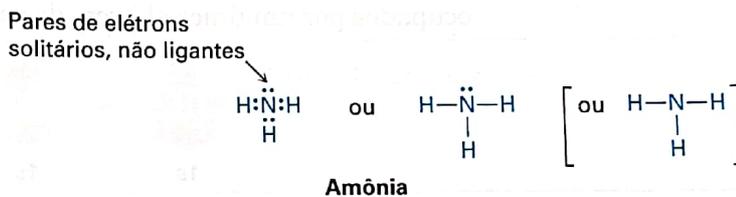
Uma maneira simples de indicar as ligações covalentes em moléculas é usar o que chamamos *estruturas de Lewis* ou **estruturas de pontos**, em que os elétrons de valência de um átomo são representados por pontos. Dessa forma, o hidrogênio tem apenas um ponto representando o elétron *1s*, o carbono tem quatro pontos ($2s^2 2p^2$), o oxigênio tem seis pontos ($2s^2 2p^4$), e assim por diante. Uma molécula estável resulta quando a configuração de gás nobre é atingida por todos os átomos – oito pontos (um octeto) para os átomos do grupo principal ou dois pontos para o hidrogênio. Mais simples ainda é usar as *estruturas de Kekulé*, ou **estruturas de ligação por traços**, nas quais uma ligação covalente de dois elétrons está indicada como uma linha desenhada entre átomos.



O número de ligações covalentes que um átomo forma depende da quantidade de elétrons de valência adicionais necessários para alcançar uma configuração de gás nobre. O hidrogênio tem um elétron de valência ($1s$) e necessita de mais um para alcançar a configuração do hélio ($1s^2$), portanto ele forma uma ligação. O carbono tem quatro elétrons de valência ($2s^2 2p^2$) e necessita de mais quatro para alcançar a configuração do neônio ($2s^2 2p^6$), portanto ele forma quatro ligações. O nitrogênio tem cinco elétrons de valência ($2s^2 2p^3$), necessita de mais três e forma três ligações; o oxigênio tem seis elétrons de valência ($2s^2 2p^4$), necessita de mais dois e forma duas ligações; e os halogênios têm sete elétrons de valência, necessitam de mais um e formam uma ligação.



Os elétrons de valência não usados na ligação são chamados de **pares de elétrons solitários**, ou *elétrons não ligantes*. O átomo de nitrogênio na amônia, por exemplo, compartilha seis elétrons de valência em três ligações covalentes e possui os dois elétrons de valência restantes em um par não ligante solitário. Para simplificar e poupar tempo, os elétrons não ligantes são frequentemente omitidos nos esboços das estruturas de ligação por traços, mas você ainda precisa tê-los em mente levando em conta que são normalmente cruciais nas reações químicas.



PROBLEMAS PARA PRATICAR 1.1

Prevendo o número de ligações formadas pelos átomos em uma molécula

A quantos átomos de hidrogênio o fósforo se liga na formação da fosfina PH_3 ?

Estratégia Identifique o grupo do fósforo na tabela periódica e diga, a partir disso, quantos elétrons (ligações) são necessários para formar um octeto.

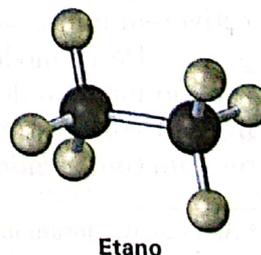
Solução O fósforo está no grupo 15 da tabela periódica e possui cinco elétrons de valência. Ele precisa então compartilhar mais três elétrons para formar o octeto e, portanto, ligações com três átomos de hidrogênio, originando PH_3 .

PROBLEMA 1.3

Desenhe a molécula de clorofórmio, CHCl_3 , utilizando as linhas cheia, grossa e tracejada para mostrar a geometria tetraédrica.

PROBLEMA 1.4

Converta a seguinte representação do etano, C_2H_6 , em um desenho convencional que utiliza linhas cheia, grossa e tracejada para indicar a geometria tetraédrica em volta de cada átomo de carbono (cinza = C, marfim = H)



PROBLEMA 1.5

Quais são as fórmulas prováveis para as seguintes substâncias?
 (a) GeCl_7 (b) AlH_7 (c) CH_7Cl_2 (d) SiF_7 (e) CH_3NH_7

PROBLEMA 1.6

Escreva as estruturas de ligação por traços para as substâncias a seguir, mostrando todos os elétrons não ligantes:
 (a) CHCl_3 , clorofórmio (b) H_2S , sulfeto de hidrogênio
 (c) CH_3NH_2 , metilamina (d) CH_3Li , metil-lítio

PROBLEMA 1.7

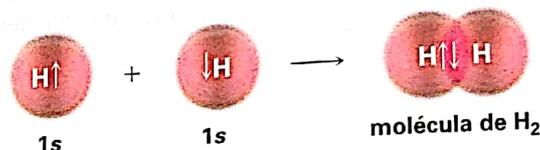
Por que uma molécula orgânica não pode ter a fórmula C_2H_7 ?

1.5

A natureza das ligações químicas: teoria da ligação de valência

Como o compartilhamento de elétrons leva à ligação entre os átomos? Dois modelos foram desenvolvidos para descrever a ligação covalente: a *teoria da ligação de valência* e a *teoria do orbital molecular*. Cada modelo tem seus pontos fortes e fracos, e os químicos tendem a usá-los de maneira mutável dependendo das circunstâncias. A teoria de ligação de valência é mais facilmente visualizada, assim como a maioria das descrições que usaremos neste livro deriva dessa abordagem.

De acordo com a **teoria da ligação de valência**, uma ligação covalente se forma quando dois átomos se aproximam muito um do outro e o orbital ocupado com um único elétron em um átomo se *superpõe* ao orbital ocupado do outro átomo. Os elétrons estão agora emparelhados nos orbitais que se superpuseram e são atraídos por ambos os núcleos, unindo os átomos. Na molécula de H_2 , por exemplo, a ligação $\text{H}-\text{H}$ resulta da superposição de dois orbitais $1s$, ocupados por um único elétron, de cada átomo de hidrogênio:



Os orbitais superpostos na molécula de H_2 têm a forma de um ovo alongado que podemos obter pressionando as duas esferas juntas. Se um plano passasse no meio da ligação, a interseção do plano com os dois orbitais que se superpuseram formaria um círculo. Em outras palavras, a ligação $\text{H}-\text{H}$ é *simetricamente cilíndrica*, como mostrada na Figura 1.7. Tais ligações, formadas pela superposição frontal de dois orbitais atômicos ao longo de uma linha desenhada entre os núcleos, são chamadas **ligações sigma (σ)**.

Durante a reação ao formar a ligação $2 \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2$, 436 kJ mol^{-1} ($104 \text{ kcal mol}^{-1}$)* de energia são liberados. Em razão de o produto H_2 possuir menos 436 kJ mol^{-1} em energia que os átomos de partida 2H , dizemos que o produto é mais estável que o reagente e que a nova ligação $\text{H}-\text{H}$ possui uma **força de ligação** de 436 kJ mol^{-1} . Em outras palavras, teríamos de introduzir 436 kJ mol^{-1} de energia na ligação $\text{H}-\text{H}$ para quebrar a molécula de H_2 em dois átomos de H separados (Figura 1.8). [Por conveniência, geralmente fornecemos as energias tanto em quilocalorias (kcal) como em quilojoules (kJ): $1 \text{ kJ} = 0,2390 \text{ kcal}$; $1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ}$.]

Quão perto estão os dois núcleos na molécula de H_2 ? Se estiverem muito próximos, eles irão se repelir porque ambos são carregados positivamente. Se estiverem muito separados, eles não conseguirão compartilhar os elétrons ligantes. Desse modo, existe uma distância ótima entre os núcleos que conduz ao máximo de estabilidade (Figura 1.9). Denominada **comprimento de ligação**, essa distância é de 74 pm na molécula de H_2 . Cada ligação covalente tem um comprimento e uma força de ligação característicos.

* As unidades foram modificadas, em relação ao original inglês, de kJ/mol para kJ mol^{-1} , seguindo as normas aceitas pela IUPAC de 1993 (N. R. T.).

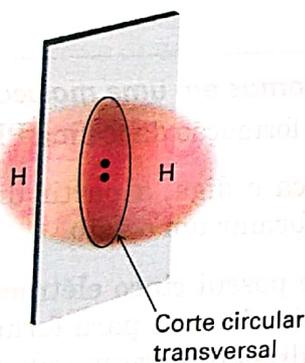


FIGURA 1.7 A simetria cilíndrica da ligação $\sigma \text{H}-\text{H}$ em uma molécula de H_2 . A interseção de um plano cortando através da ligação σ é um círculo.

FIGURA 1.8 Níveis de energia relativa dos átomos de H e da molécula de H₂. A molécula de H₂ tem 436 kJ mol⁻¹ (104 kcal mol⁻¹) menos energia do que os dois átomos de H, portanto 436 kJ mol⁻¹ de energia são liberados quando é formada a ligação H-H. De modo inverso, 436 kJ mol⁻¹ devem ser adicionados à molécula de H₂ para quebrar a ligação H-H.

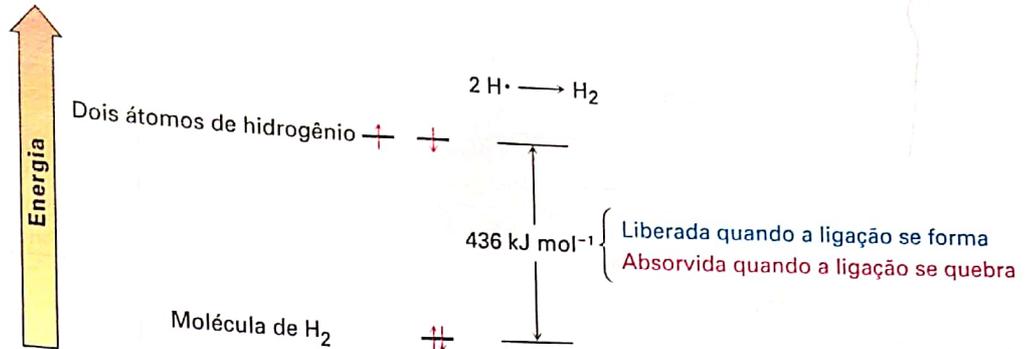
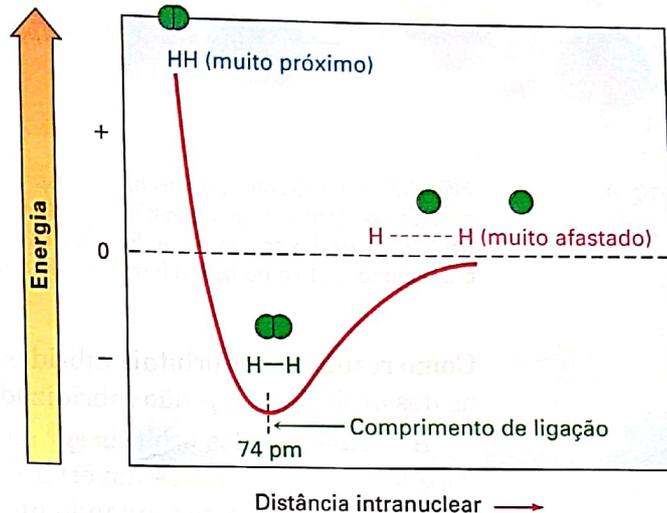


FIGURA 1.9 Gráfico da energia versus distância internuclear para dois átomos de hidrogênio. A distância entre os núcleos ao ponto mínimo de energia é o comprimento de ligação.



1.6

Orbitais híbridos sp^3 e a estrutura do metano

LINUS CARL PAULING

Linus Carl Pauling (1901-1994) nasceu em Portland, Oregon, era filho de um farmacêutico. Após obter o grau de bacharel pela Oregon State University, recebeu o título de doutor pelo California Institute of Technology em 1925. Linus Pauling foi professor de química de 1925 a 1967 no mesmo instituto e então de 1974 a 1994 na Universidade da Califórnia, em San Diego, e Stanford University.

Pauling foi um gigante científico. Ele fez descobertas fundamentais em campos que vão desde ligação química, biologia molecular até medicina. Um pacifista, Pauling foi o único que ganhou, sozinho, dois prêmios Nobel em diferentes áreas: o primeiro em química em 1954 e o segundo pela paz em 1963.

A ligação na molécula de hidrogênio é obtida diretamente, porém a situação é mais complicada para moléculas orgânicas com átomos de carbono tetravalentes. Vamos observar o metano, CH₄, por exemplo. Conforme vimos, o carbono tem quatro elétrons de valência ($2s^2 2p^2$) e forma quatro ligações. Como o carbono utiliza dois tipos de orbitais para fazer a ligação, $2s$ e $2p$, podemos esperar que o metano possua dois tipos de ligações C-H. Mas, na verdade, todas as quatro ligações C-H no metano são idênticas e orientadas espacialmente em direção aos vértices de um tetraedro regular (Figura 1.6). Como podemos explicar isso?

Linus Pauling forneceu uma resposta em 1931, e mostrou como um orbital s e três orbitais p em um átomo podem se combinar matematicamente, ou se tornar híbridos, para formar quatro orbitais atômicos equivalentes com orientação tetraédrica. Mostrados na Figura 1.10, esses orbitais orientados tetraedricamente são chamados de **híbridos sp^3** . Observe que o índice superior 3 no nome sp^3 mostra a quantidade de cada tipo de orbital atômico que se combina para formar o híbrido, não quantos elétrons o ocupam.

O conceito de hibridização explica *como* o carbono forma quatro ligações tetraédricas equivalentes, mas não *porque* o faz. A forma do orbital híbrido sugere a resposta. Quando um orbital s se hibridiza com três orbitais p , os orbitais sp^3 híbridos resultantes são assimétricos – com relação ao núcleo. Um dos dois lóbulos é muito maior que o outro e pode se superpor com mais eficiência com um orbital de outro átomo quando este forma uma ligação.

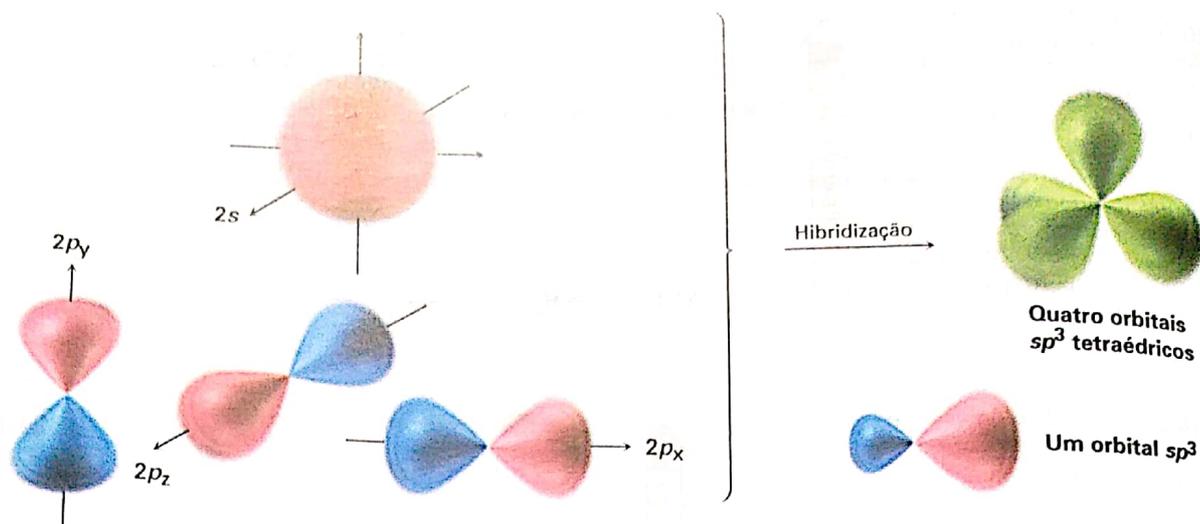


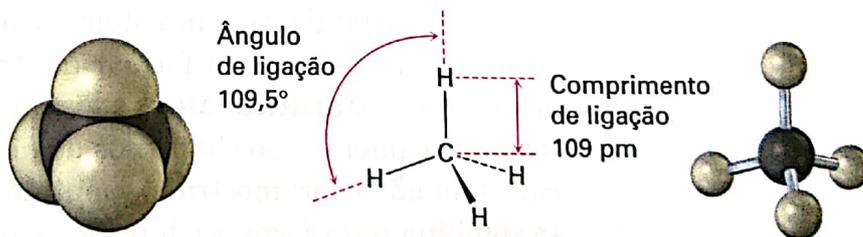
FIGURA 1.10 Quatro orbitais híbridos sp^3 (verde), orientados para os vértices de um tetraedro regular, são formados por combinações de um orbital s (vermelho) e três orbitais p (vermelho/azul). Os híbridos sp^3 possuem dois lóbulos e são assimétricos em relação ao núcleo, o que dá o direcionamento e permite a formação de novas ligações com outros átomos.

Como resultado, os orbitais híbridos sp^3 formam ligações mais fortes do que as dos orbitais s ou p não hibridizados.

A assimetria dos orbitais sp^3 surge, como foi observado anteriormente, porque os dois lóbulos de um orbital p têm símbolos algébricos diferentes, + e -. Conseqüentemente, quando um orbital p hibridiza com um orbital s , o lóbulo positivo p se adiciona ao orbital s , mas o lóbulo negativo p se subtrai do orbital s . O híbrido resultante é assimétrico em relação ao núcleo e é fortemente orientado em uma direção.

Quando cada um dos quatro orbitais híbridos sp^3 idênticos de um átomo de carbono se superpõe com o orbital $1s$ de um átomo de hidrogênio, quatro ligações idênticas C-H são formadas e então surge o metano. Cada ligação C-H no metano tem uma força de ligação de 436 kJ mol^{-1} ($104 \text{ kcal mol}^{-1}$) e um comprimento de 109 pm . Em razão de as quatro ligações terem uma geometria específica, também podemos definir uma propriedade denominada **ângulo de ligação**. O ângulo que forma cada H-C-H é de $109,5^\circ$, conhecido como ângulo tetraédrico. Logo, o metano tem a estrutura mostrada na Figura 1.11.

FIGURA 1.11 A estrutura do metano mostrando os ângulos de ligação de $109,5^\circ$.



1.7

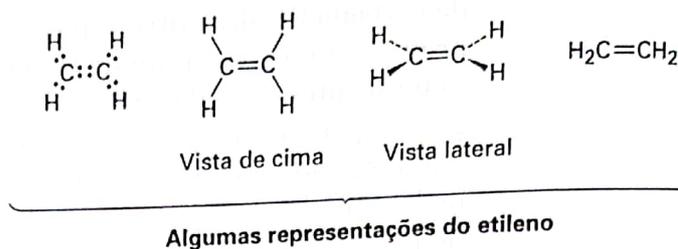
Orbitais híbridos sp^3 e a estrutura do etano

O mesmo tipo de hibridização de orbital que justifica a estrutura do metano também justifica a ligação conjunta dos átomos de carbono em cadeias e anéis para tornar possível muitos milhões de compostos orgânicos. O etano, C_2H_6 , é a molécula mais simples que contém uma ligação carbono-carbono:

1.8

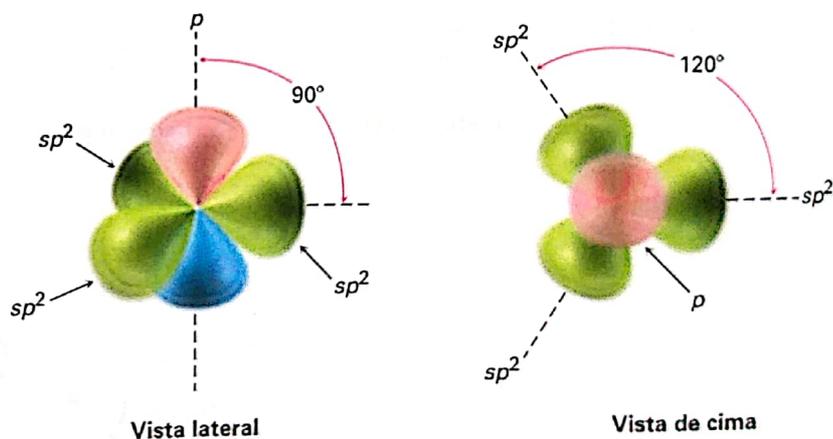
Orbitais híbridos sp^2 e a estrutura do etileno

Embora a hibridização sp^3 seja o estado eletrônico mais comum do carbono, não é a única possibilidade. Veja o etileno, C_2H_4 , por exemplo. Foi reconhecido há mais de cem anos que os carbonos do etileno podem ser tetravalentes somente se eles puderem compartilhar *quatro* elétrons e estar unidos por uma ligação *dupla*. Além do mais, o etileno é plano e tem ângulos de ligação de aproximadamente 120° em vez de $109,5^\circ$.



Quando discutimos os orbitais híbridos sp^3 na Seção 1.6, dissemos que os quatro orbitais atômicos do nível de valência do carbono combinam-se para formar quatro híbridos equivalentes sp^3 . Imagine em vez disso que o orbital $2s$ combine-se com somente *dois* dos três orbitais $2p$ disponíveis. Três orbitais híbridos sp^2 resultam, e um orbital $2p$ permanece inalterado. Os três orbitais híbridos sp^2 situam-se em um plano separados uns dos outros por ângulos de 120° , com o orbital p remanescente perpendicular ao plano sp^2 , como mostrado na Figura 1.13.

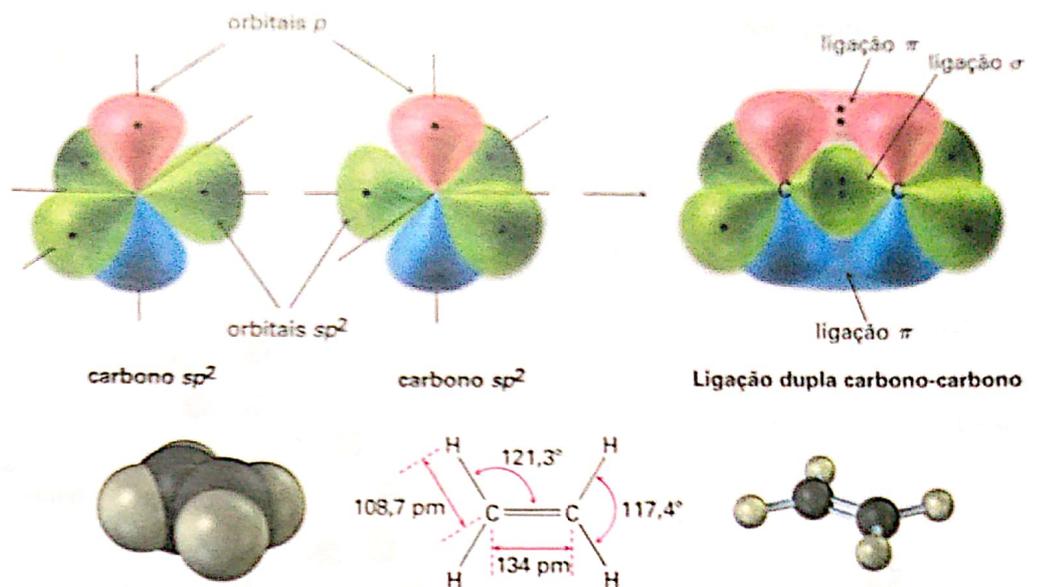
FIGURA 1.13 Um carbono hibridizado sp^2 . Os três orbitais híbridos (verde) equivalentes sp^2 situam-se em um plano e são separados uns dos outros por ângulos de 120° , e um único orbital p não hibridizado (vermelho/azul) é perpendicular ao plano sp^2 .



Quando dois carbonos hibridizados sp^2 se aproximam um do outro, eles formam uma ligação σ sp^2-sp^2 através da superposição frontal. Ao mesmo tempo, os orbitais p não hibridizados se aproximam com uma geometria correta para que ocorra uma superposição *lateral*, originando a formação de uma ligação π (π). A combinação de uma ligação σ sp^2-sp^2 e uma ligação π $2p-2p$ resulta no compartilhamento de quatro elétrons e na formação de uma ligação dupla carbono-carbono (Figura 1.14). Observe que os elétrons na ligação σ ocupam a região localizada entre os núcleos, enquanto os elétrons na ligação π ocupam regiões em ambos os lados da linha desenhada entre os núcleos.

Para completar a estrutura do etileno, quatro átomos de hidrogênio formam σ ligações com os outros quatro orbitais sp^2 remanescentes. Dessa forma, o etileno possui uma estrutura plana com ângulos de ligação $H-C-H$ e $H-C-C$ de aproximadamente 120° (os valores reais são $117,4^\circ$ para os ângulos de ligação $H-C-H$ e $121,3^\circ$ para o ângulo de ligação $H-C-C$). Cada ligação $C-H$ tem um comprimento de $108,7$ pm e uma força de 465 kJ mol $^{-1}$ (111 kcal mol $^{-1}$).

FIGURA 1.14 A estrutura do etileno. A superposição de orbitais de dois carbonos hibridizados sp^2 forma uma ligação dupla carbono-carbono. Uma parte da ligação dupla resulta da superposição σ (frontal) de orbitais sp^2 (verde) e a outra parte resulta da superposição π (lateral) de orbitais p não hibridizados (vermelho/azul). A ligação π tem regiões de densidade eletrônica em ambos os lados da linha desenhada entre os núcleos.



Como você esperaria, a ligação dupla carbono-carbono no etileno é tanto mais curta quanto mais forte que uma ligação simples no etano, porque ela tem quatro elétrons ligando os núcleos entre si em vez de dois. O etileno tem um comprimento de ligação C=C de 134 pm e uma força de 728 kJ mol^{-1} ($174 \text{ kcal mol}^{-1}$) contra um comprimento C-C de 154 pm e uma força de 376 kJ mol^{-1} para o etano. Observe que a ligação dupla carbono-carbono é menos forte que o somatório de duas ligações, porque a superposição na parte π da ligação dupla não é tão efetiva em comparação com a superposição na parte σ .

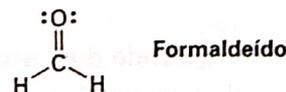
PROBLEMAS PARA PRATICAR 1.2

Prevendo as estruturas de moléculas orgânicas simples a partir de suas fórmulas

Normalmente usado na biologia como um conservante de tecidos, o formaldeído, CH_2O , contém uma ligação dupla carbono-oxigênio. Desenhe a estrutura da ligação em traços do formaldeído e indique a hibridização do átomo de carbono.

Estratégia Sabemos que o hidrogênio forma uma ligação covalente, o carbono, quatro, e o oxigênio, duas. Tentativa e erro, combinado com intuição, são necessários para encaixar os átomos entre si.

Solução Existe um único modo pelo qual os dois hidrogênios, um carbono e um oxigênio podem se combinar:



Como os átomos de carbono no etileno, o átomo de carbono do formaldeído está em uma ligação dupla e, portanto, é hibridizado sp^2 .

PROBLEMA 1.10

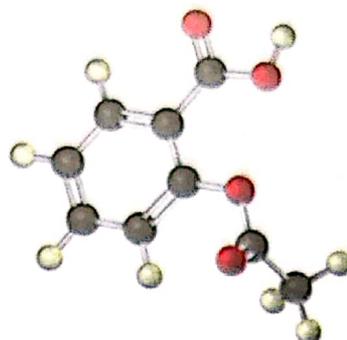
Desenhe a fórmula estrutural de traços para o propeno, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, indique a hibridização de cada carbono e o valor de cada ângulo de ligação.

PROBLEMA 1.11

Desenhe a fórmula estrutural de traços para o 1,3-butadieno, $H_2C=CH-CH=CH_2$, indique a hibridização de cada carbono e o valor de cada ângulo de ligação.

PROBLEMA 1.12

A seguir vemos um modelo molecular da aspirina (ácido acetilsalicílico). Identifique a hibridização de cada átomo de carbono na aspirina e diga quais átomos têm pares de elétrons solitários (cinza = C, vermelho = O, marfim = H).



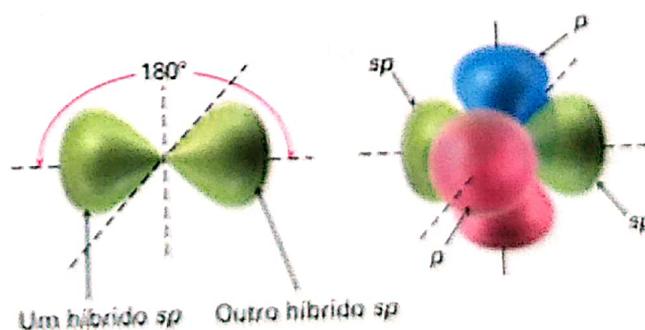
Aspirina
(ácido acetilsalicílico)

1.9

Orbitais híbridos sp e a estrutura do acetileno

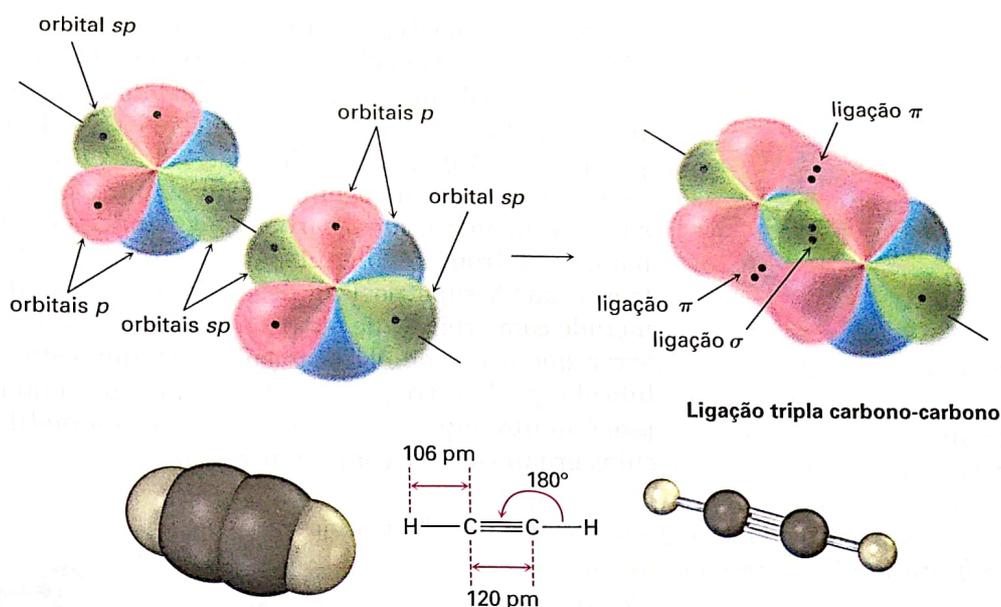
Além da formação de ligações simples e duplas pelo compartilhamento de dois e quatro elétrons, respectivamente, o carbono também pode formar uma *ligação tripla* pelo compartilhamento de seis elétrons. Para explicar a ligação tripla em uma molécula como o acetileno, $H-C\equiv C-H$, precisamos de um terceiro tipo de orbital híbrido, um **híbrido sp** . Imagine que, em vez de combinar com dois ou três orbitais p , o orbital $2s$ do carbono hibridiza apenas com um único orbital p . Daí resultam dois orbitais híbridos sp e dois orbitais p permanecem inalterados. Os dois orbitais sp estão separados em 180° um do outro no eixo x , enquanto os dois orbitais p remanescentes situados nos eixos y e z são perpendiculares, como mostra a Figura 1.15.

FIGURA 1.15 Um átomo de carbono hibridizado sp . Os dois orbitais híbridos sp (verde) estão separados em 180° um do outro e são perpendiculares aos dois orbitais p (vermelho/azul).



Quando dois átomos de carbonos hibridizados sp aproximam-se um do outro, os orbitais híbridos sp de cada carbono se superpõem frontalmente para formar uma ligação forte σ $sp-sp$. Além do mais, os orbitais p_z de cada átomo de carbono formam uma ligação π p_z-p_z através da superposição lateral, e os orbitais p_x se sobrepõem de forma análoga para formar uma ligação π p_x-p_x . O efeito total é o compartilhamento de seis elétrons e a formação da ligação tripla carbono-carbono. Os dois orbitais híbridos sp remanescentes formam uma ligação σ com o hidrogênio para completar a molécula de acetileno (Figura 1.16).

FIGURA 1.16 A estrutura do acetileno. Os dois carbonos hibridizados sp são unidos por uma ligação σ $sp-sp$ e duas ligações π $p-p$.



Como sugerido pela hibridização sp , o acetileno é uma molécula linear com ângulos de ligação $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ de 180° . As ligações $\text{C}-\text{H}$ têm um comprimento de 106 pm e uma força de 556 kJ mol^{-1} (133 kcal mol^{-1}). O comprimento da ligação $\text{C}-\text{C}$ no acetileno é 120 pm e sua força é de aproximadamente 965 kJ mol^{-1} (231 kcal mol^{-1}), tornando a ligação a mais curta e mais forte que qualquer ligação carbono-carbono. Uma comparação entre as hibridizações sp , sp^2 e sp^3 é fornecida na Tabela 1.2.

TABELA 1.2 Comparação das ligações $\text{C}-\text{C}$ e $\text{C}-\text{H}$ no metano, etano e acetileno

Molécula	Ligação	Força de ligação		Comprimento de ligação (pm)
		(kJ mol^{-1})	(kcal mol^{-1})	
Metano, CH_4	(sp^3) $\text{C}-\text{H}$	436	104	109
Etano, CH_3CH_3	(sp^3) $\text{C}-\text{C}(sp^3)$	376	90	154
	(sp^3) $\text{C}-\text{H}$	423	101	109
Etileno, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	(sp^2) $\text{C}-\text{C}(sp^2)$	728	174	134
	(sp^2) $\text{C}-\text{H}$	465	111	109
Acetileno, $\text{HC}\equiv\text{CH}$	(sp) $\text{C}\equiv\text{C}(sp)$	965	231	120
	(sp) $\text{C}-\text{H}$	556	133	106

PROBLEMA 1.13

Desenhe a fórmula estrutural de traços para o propino, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ e indique a hibridização de cada carbono e o valor de cada ângulo de ligação.

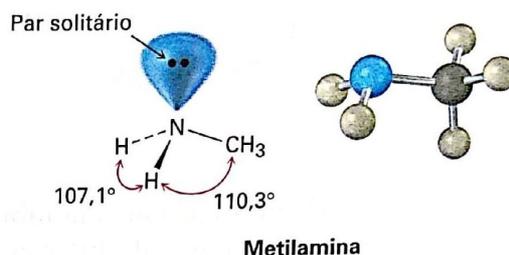
1.10

Hibridização do nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre

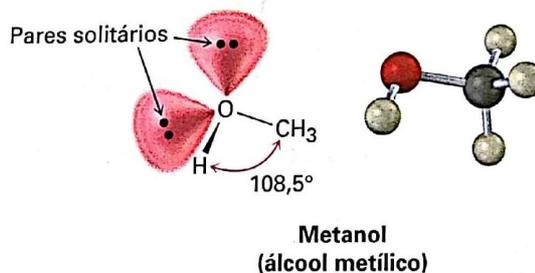
O conceito de hibridização de orbitais da ligação de valência descrito nas quatro seções anteriores não está limitado aos compostos de carbono. Ligações covalentes formadas por outros elementos também podem ser descritas utilizando orbitais híbridos. Observe, por exemplo, o átomo de nitrogênio

na metilamina, CH_3NH_3 , um derivado orgânico da amônia (NH_3) e a substância responsável pelo odor do peixe em decomposição.

O ângulo de ligação H–N–H medido experimentalmente na metilamina é $107,1^\circ$ e o ângulo de ligação C–N–H é $110,3^\circ$, ambos os quais estão próximos ao ângulo tetraédrico de $109,5^\circ$ encontrado no metano. Portanto, assumimos que o nitrogênio hibridiza para formar quatro orbitais híbridos sp^3 , exatamente como o carbono faz. Um dos quatro orbitais sp^3 é ocupado por dois elétrons não ligantes e os outros três orbitais híbridos têm um elétron cada. A superposição desses orbitais do nitrogênio preenchidos pela metade com orbitais de outros átomos (C ou H) resulta na metilamina. Observe que o par de elétrons solitários que está situado no quarto orbital híbrido sp^3 do nitrogênio ocupa tanto espaço quanto uma ligação N–H, e isso é muito importante para a química da metilamina e das outras moléculas orgânicas que contêm nitrogênio.



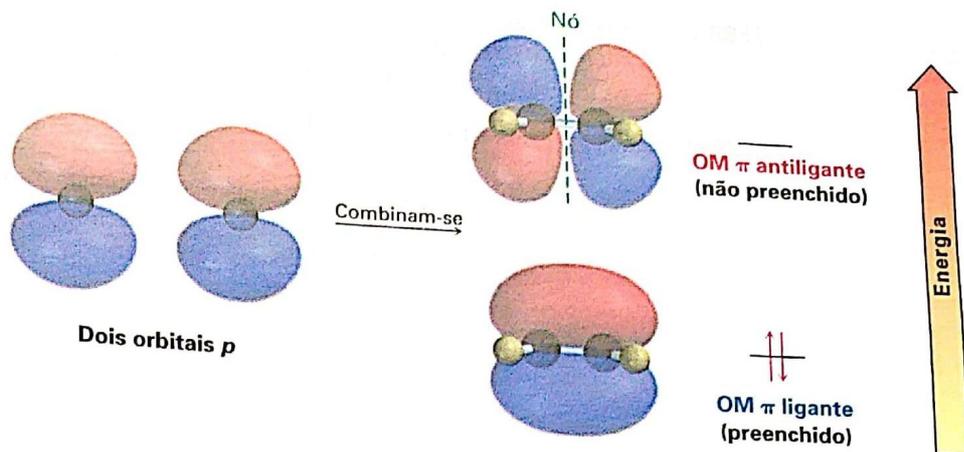
Como o átomo de carbono no metano e o átomo de nitrogênio na metilamina, o átomo de oxigênio no metanol (álcool metílico) e em muitas outras moléculas orgânicas também pode ser descrito como hibridizado sp^3 . O ângulo de ligação C–O–H no metanol é $108,5^\circ$, muito próximo do ângulo tetraédrico de $109,5^\circ$. Dois dos quatro orbitais híbridos sp^3 no oxigênio são ocupados por pares de elétrons solitários não ligantes e dois são usados para formar ligações.



O fósforo e o enxofre são os análogos do terceiro período do nitrogênio e do oxigênio, e as ligações em ambos podem ser descritas usando orbitais híbridos. Em função de suas posições no terceiro período, entretanto, tanto o fósforo quanto o enxofre podem expandir seus octetos do nível mais externo e formar mais do que a quantidade usual de ligações covalentes. O fósforo, por exemplo, frequentemente forma cinco ligações covalentes e o enxofre ocasionalmente forma quatro.

O fósforo aparece com mais frequência nas moléculas biológicas em *organofosfatos*, compostos que contêm um átomo de fósforo ligado a quatro de oxigênio, com um dos átomos de oxigênio também ligado ao carbono. O fosfato de metila, $\text{CH}_3\text{OPO}_3^{2-}$ é o exemplo mais simples. O ângulo de ligação O–P–O nesses compostos normalmente varia de 110° a 112° , indicando hibridização sp^3 para o fósforo.

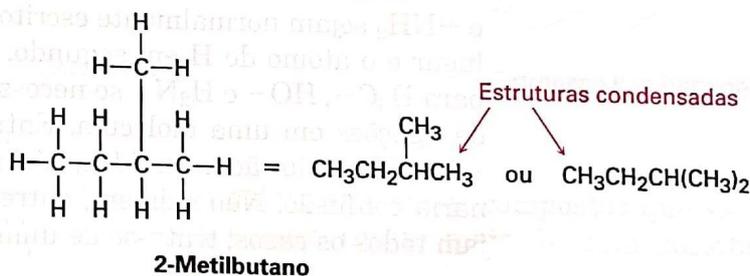
Uma descrição do orbital molecular da ligação π C=C na molécula de etileno. O OM ligante π de mais baixa energia resulta de uma combinação dos lóbulos dos orbitais p com o mesmo sinal algébrico e está preenchido. O OM antiligante π de mais alta energia resulta de uma combinação dos lóbulos dos orbitais p com os sinais algébricos opostos e não está preenchido.



1.12

Desenhando as estruturas químicas

Vamos tratar de mais um tema antes de terminar este capítulo introdutório. Nas estruturas que desenhamos até agora, uma linha entre os átomos representou os dois elétrons em uma ligação covalente. Desenhar todas as ligações e todos os átomos é entediante, entretanto, e por este motivo os químicos criaram várias maneiras simplificadas para escrever as estruturas. Nas **estruturas condensadas**, as ligações simples carbono-hidrogênio e carbono-carbono não são mostradas; em vez disso, estão implícitas. Se um carbono tem três hidrogênios ligados a ele, escrevemos CH_3 ; se um carbono tem dois hidrogênios ligados a ele, escrevemos CH_2 ; e assim por diante. O composto chamado 2-metilbutano, por exemplo, se escreve como segue:



Observe que as ligações horizontais entre os carbonos não são mostradas nas estruturas condensadas – as unidades CH_3 , CH_2 e CH são simplesmente colocadas uma ao lado da outra – mas a ligação vertical carbono-carbono na primeira das estruturas condensadas desenhadas acima é mostrada claramente. Observe também na segunda das estruturas condensadas que as duas unidades CH_3 ligadas ao carbono CH são agrupadas juntas como $(\text{CH}_3)_2$.

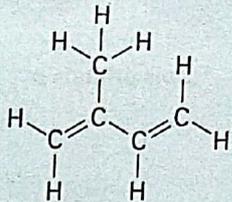
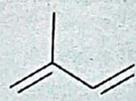
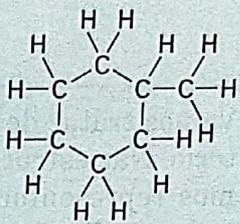
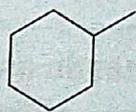
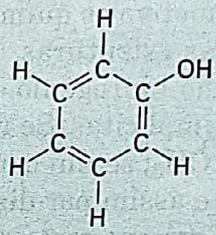
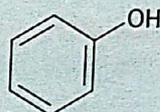
Ainda mais simples que as estruturas condensadas é o uso das **estruturas esqueléticas**, tais como as mostradas na Tabela 1.3. As regras para desenhar as estruturas esqueléticas são claras.

REGRA 1

Os átomos de carbono normalmente não são mostrados. Ao invés disso, supõe-se que um átomo de carbono está em cada intersecção de duas linhas (ligações) e no final de cada linha. Ocasionalmente, um átomo de carbono poderá estar indicado para dar ênfase ou para melhor esclarecimento.

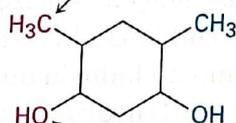
- REGRA 2** Os átomos de hidrogênio ligados ao carbono não são mostrados. Considerando que o carbono sempre tem uma valência de 4, nós fornecemos mentalmente a quantidade correta de átomos de hidrogênio para cada carbono.
- REGRA 3** Os átomos que não são de carbono nem de hidrogênio *são* mostrados.

TABELA 1.3 As estruturas de Kekulé e as esqueléticas para alguns compostos

Composto	Estrutura de Kekulé	Estrutura esquelética
Isopreno, C_5H_8		
Metilcicloexano, C_7H_{14}		
Fenol, C_6H_6O		

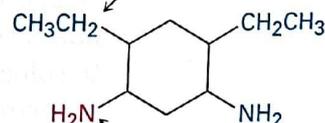
Um comentário adicional: embora estes agrupamentos como $-CH_3$, $-OH$ e $-NH_2$ sejam normalmente escritos com o átomo de C, O ou N em primeiro lugar e o átomo de H em segundo, a ordem da escrita às vezes é invertida para H_3C- , $HO-$ e H_2N- se necessário para tornar mais claras as conexões de ligações em uma molécula. Entretanto, as unidades maiores, tais como $-CH_2CH_3$, não são invertidas; nós não escrevemos H_3CH_2C- porque ocasionaria confusão. Não existem, entretanto, regras bem-definidas que abrangem todos os casos; trata-se de uma questão de preferência.

Ordem invertida para mostrar a ligação C-C



Ordem invertida para mostrar a ligação O-C

Não invertida

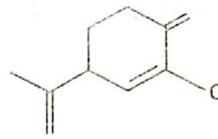


Ordem invertida para mostrar a ligação N-C

PROBLEMAS PARA PRATICAR 1.3

Interpretando as estruturas de ligação por traços

A carvona, uma substância responsável pelo odor da hortelã, tem a estrutura a seguir. Diga quantos hidrogênios estão ligados a cada carbono e dê a fórmula molecular da carvona.

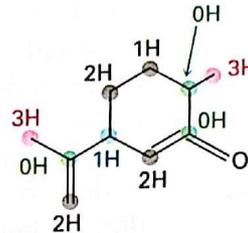


Carvona

Estratégia

O final de uma linha representa um átomo de carbono com três hidrogênios, CH₃; uma intersecção de duas vias é um átomo de carbono com dois hidrogênios, CH₂; uma intersecção de três vias é um átomo de carbono com um hidrogênio, CH; e uma intersecção de quatro vias é um átomo de carbono sem nenhum hidrogênio ligado.

Solução

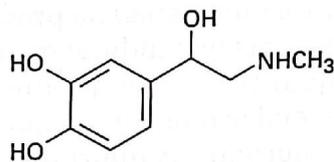


Carvona, C₁₀H₁₄O

PROBLEMA 1.15

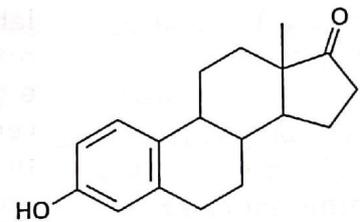
Diga quantos hidrogênios estão ligados a cada carbono nos compostos a seguir e dê a fórmula molecular de cada substância:

a)



Adrenalina

b)



Estrógeno (um hormônio)

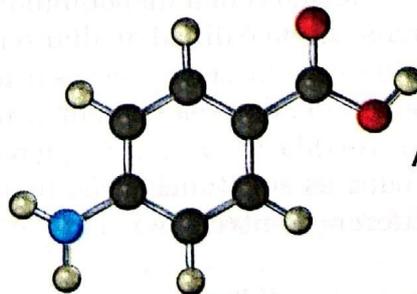
PROBLEMA 1.16

Proponha estruturas esqueléticas para os compostos que satisfaçam as fórmulas moleculares a seguir. Existe mais de uma possibilidade em cada caso.

- (a) C₅H₁₂ (b) C₂H₇N (c) C₃H₆O (d) C₄H₉Cl

PROBLEMA 1.17

O modelo molecular a seguir é uma representação do ácido *par*-aminobenzoico (PABA), o ingrediente ativo em muitos protetores solares. Indique as posições das ligações múltiplas e desenhe uma estrutura esquelética (cinza = C, vermelho = O, azul = N, marfim = H).



Ácido *par*-aminobenzoico (PABA)