

Modulo 1 – Química Orgânica

1. Estrutura electrónica das moléculas orgânicas

Elementos nas moléculas orgânicas

Ligação covalente simples, dupla e tripla

Orbitais atómicas e orbitais moleculares

Hibridação sp^3 - alcanos

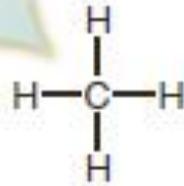
Hibridação sp^2 - alcenos

Hibridação sp - alcinos

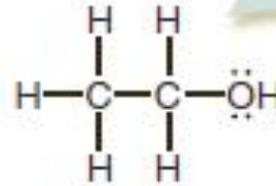
Compostos aromáticos – benzeno

Sistemas com duplas ligações conjugadas e deslocalização dos electrões, ressonância

O que são moléculas orgânicas?

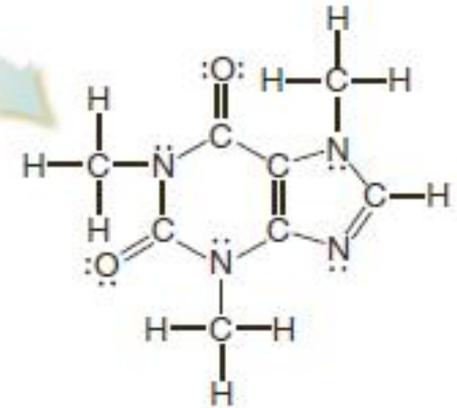


methane



ethanol

são
moléculas
que contêm
C, H, O, N...



caffeine

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.kjf.splu.hr/periodni/en/>

PERIOD	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
GROUP	IA	IIA	LANTHANIDE										IIIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIA	VIA	VIA
1	1.0079 H HYDROGEN																		2 4.0026 He HELIUM	
2	3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BERYLLIUM											5 10.811 B BORON	6 12.011 C CARBON	7 14.007 N NITROGEN	8 15.999 O OXYGEN	9 18.998 F FLUORINE	10 20.180 Ne NEON		
3	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNESIUM											13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICON	15 30.974 P PHOSPHORUS	16 32.065 S SULPHUR	17 35.453 Cl CHLORINE	18 39.948 Ar ARGON		
4	19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANIUM	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROMIUM	25 54.938 Mn MANGANESE	26 55.845 Fe IRON	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu COPPER	30 65.39 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SELENIUM	35 79.904 Br BROMINE	36 83.80 Kr KRYPTON		
5	37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOSIUM	42 95.94 Mo MOLYBDENUM	43 (98) Tc TECHNETIUM	44 101.07 Ru RUTHENIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag SILVER	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn TIN	51 121.76 Sb ANTIMONY	52 127.60 Te TELLURIUM	53 126.90 I IODINE	54 131.29 Xe XENON		
6	55 132.91 Cs CAESIUM	56 137.33 Ba BARIUM	57-71 La-Lu Lanthanide	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALUM	74 183.84 W TUNGSTEN	75 186.21 Re RHENIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINUM	79 196.97 Au GOLD	80 200.59 Hg MERCURY	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb LEAD	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATINE	86 (222) Rn RADON		
7	87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinide	104 (261) Rf RUTHERFORDIUM	105 (262) Db DUBNIUM	106 (266) Sg SEABORGIUM	107 (264) Bh BOHRNIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (268) Mt MEITNERIUM	110 (281) Uun UNUNNIUM	111 (272) Uuu UNUNUNIUM	112 (285) Uub UNUBIUM	114 (289) Uuq UNUNQUADIUM							

RELATIVE ATOMIC MASS (A_r)
GROUP IUPAC
GROUP CAS
ATOMIC NUMBER
SYMBOL
ELEMENT NAME

■ Metal	■ Semimetal	■ Nonmetal
■ Alkali metal	■ Chalcogens element	
■ Alkaline earth metal	■ Halogens element	
■ Transition metals	■ Noble gas	
■ Lanthanide		
■ Actinide		

STANDARD STATE (100 °C; 101 kPa)
Ne - gas **Fe** - solid
Ga - liquid **Tc** - synthetic

(*) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 897-883 (2001)

Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotopes of the element.

However, three such elements (Tc, Pm, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

Editor: Aditya Mishra (admishra@rediffmail.com)

LANTHANIDE

57 138.91 La LANTHANUM	58 140.12 Ce CERIUM	59 140.91 Pr PRASEODYMIUM	60 144.24 Nd NEODYMIUM	61 (145) Pm PROMETHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YBBIUM	71 174.97 Lu LUTETIUM
-------------------------------------	----------------------------------	--	-------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	------------------------------------

ACTINIDE

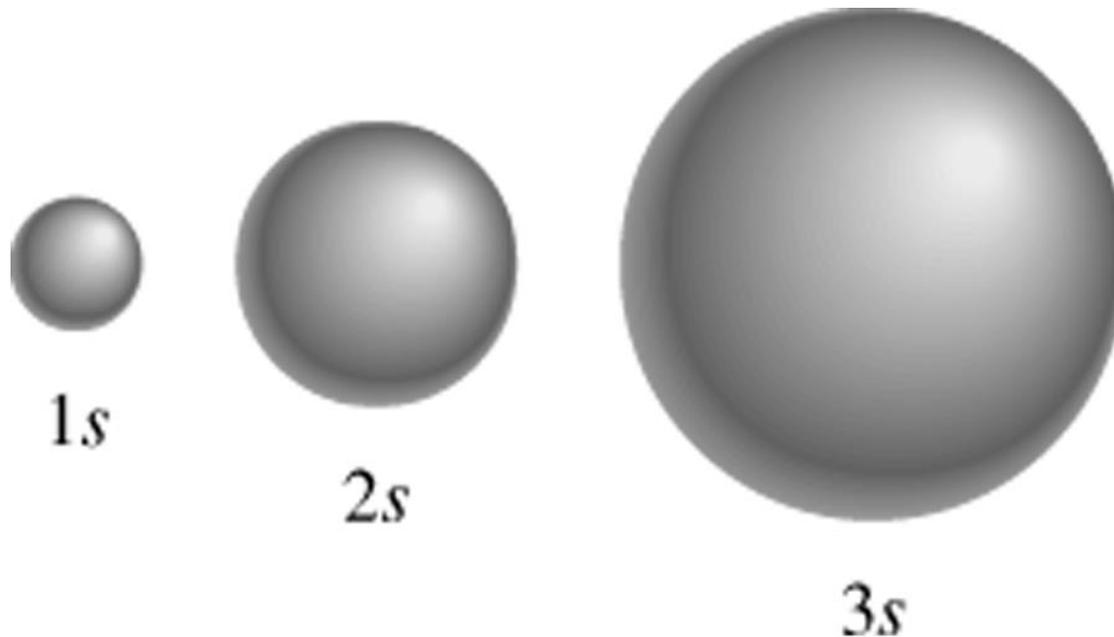
89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMERICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKELIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELEVIUM	102 (259) No NOBELIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

You Tube <http://video.about.com/chemistry/Trends-in-the-Periodic-Table.htm>

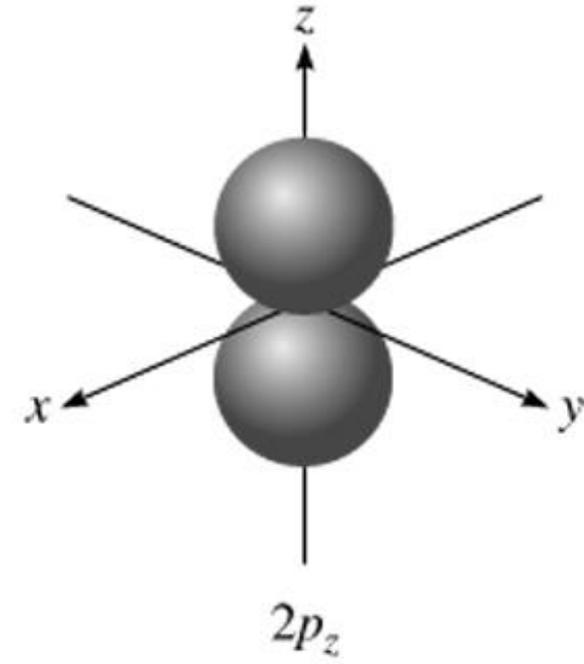
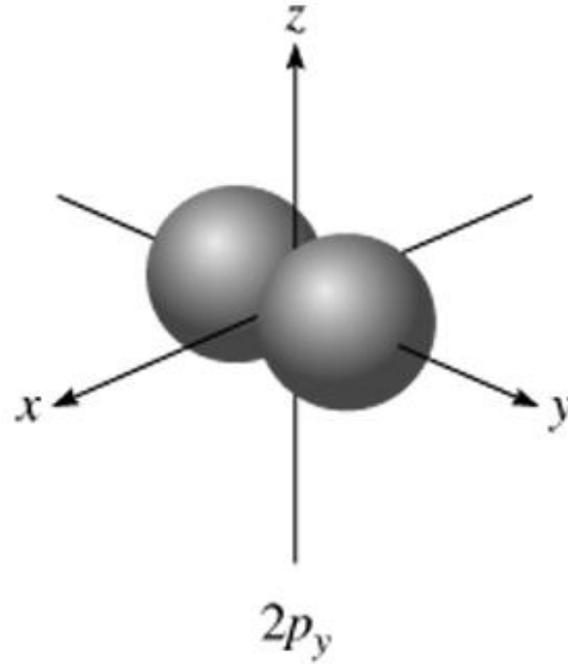
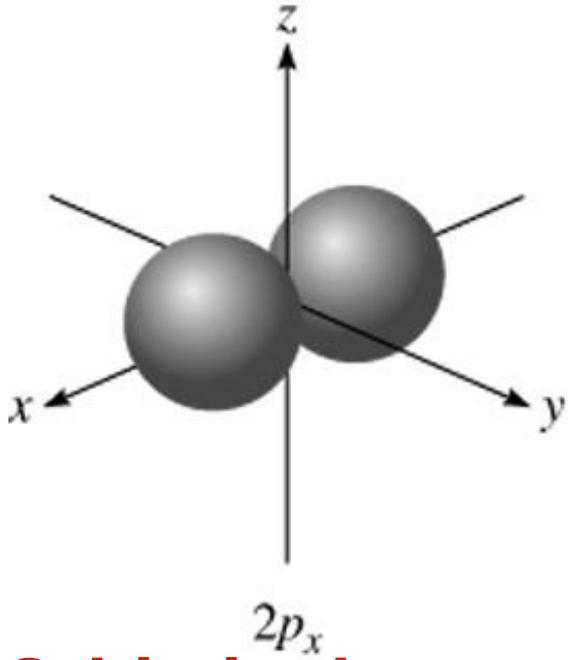
Orbitais Atómicas

Cada orbital pode ser ocupada por 2 eletrões, desde que ambos tenham spin oposto.

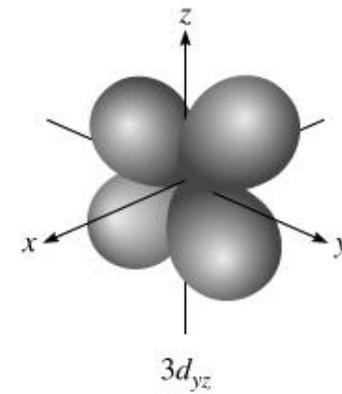
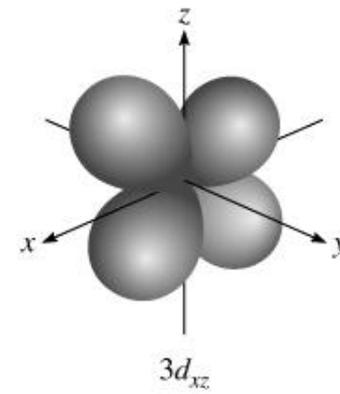
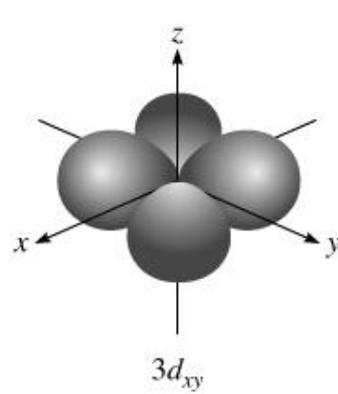
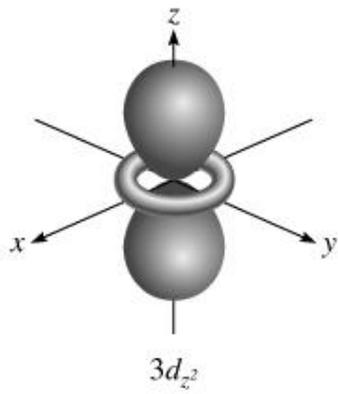
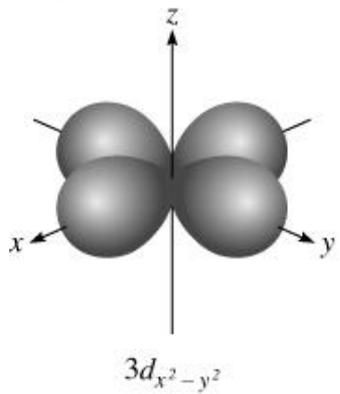
Orbitais s



Orbitais p



Orbitais d



A **configuração eletrónica** é o modo como os electrões estão distribuídos pelas várias orbitais atómicas num átomo.

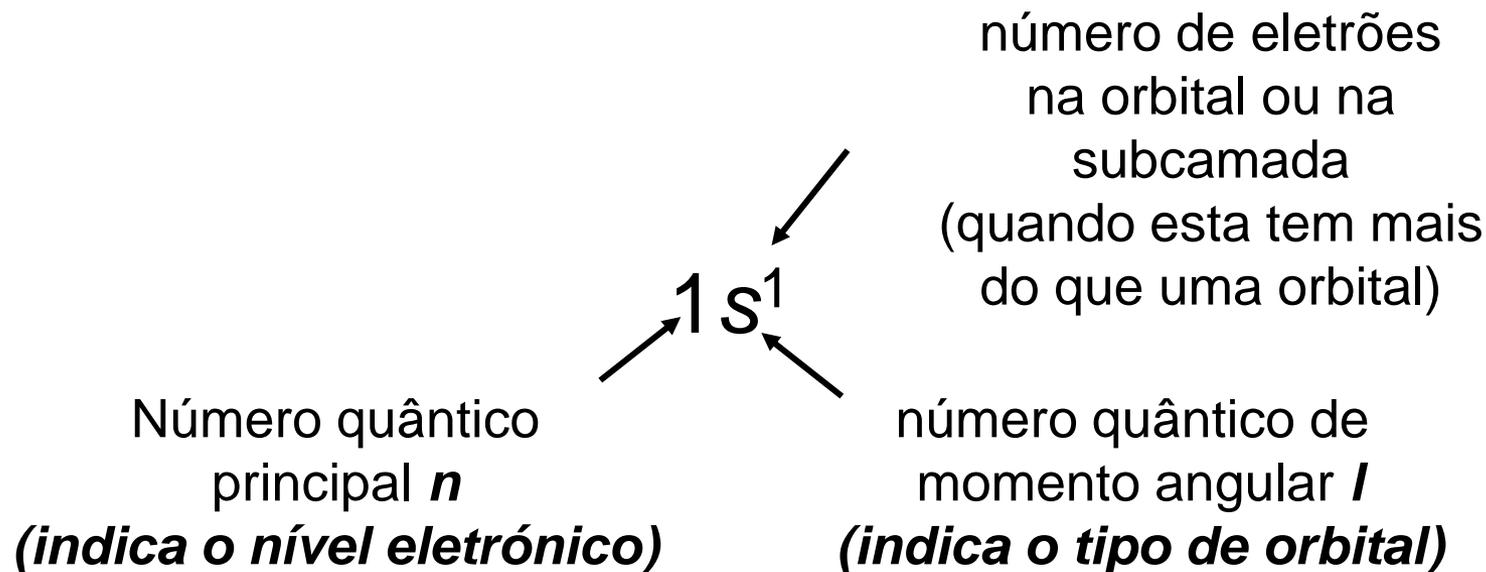
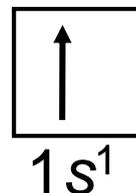
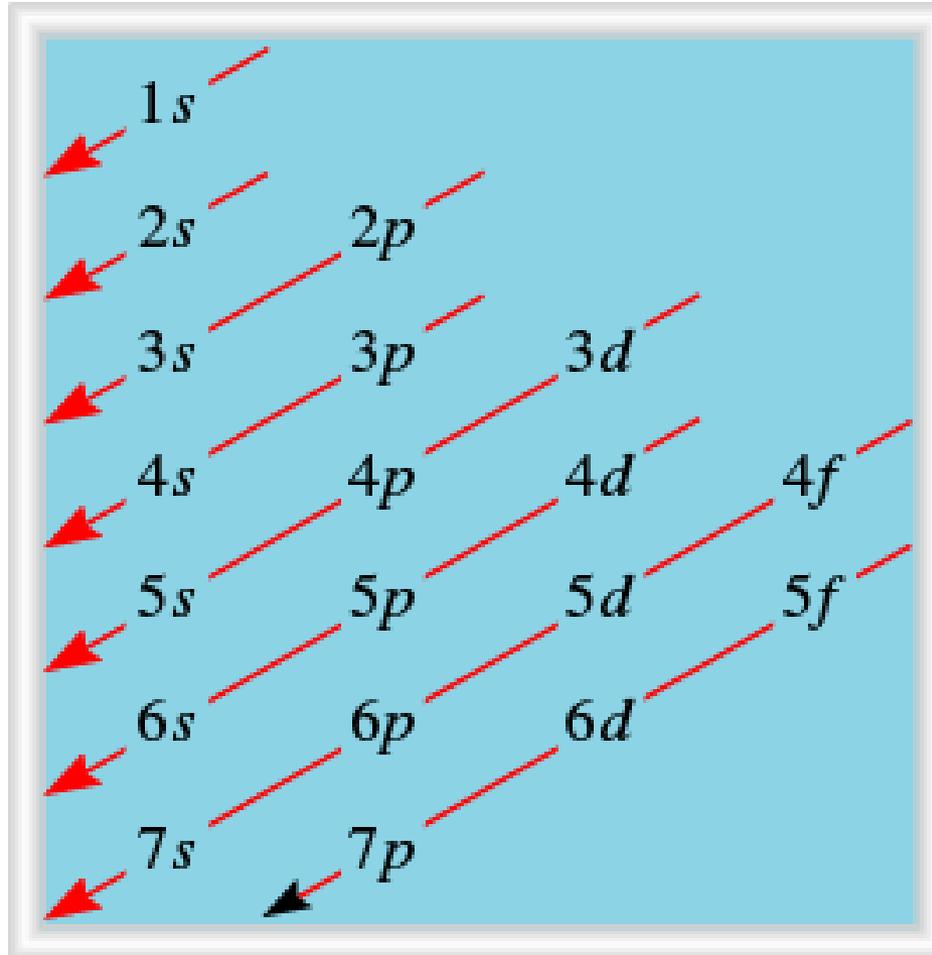


Diagrama orbital

H

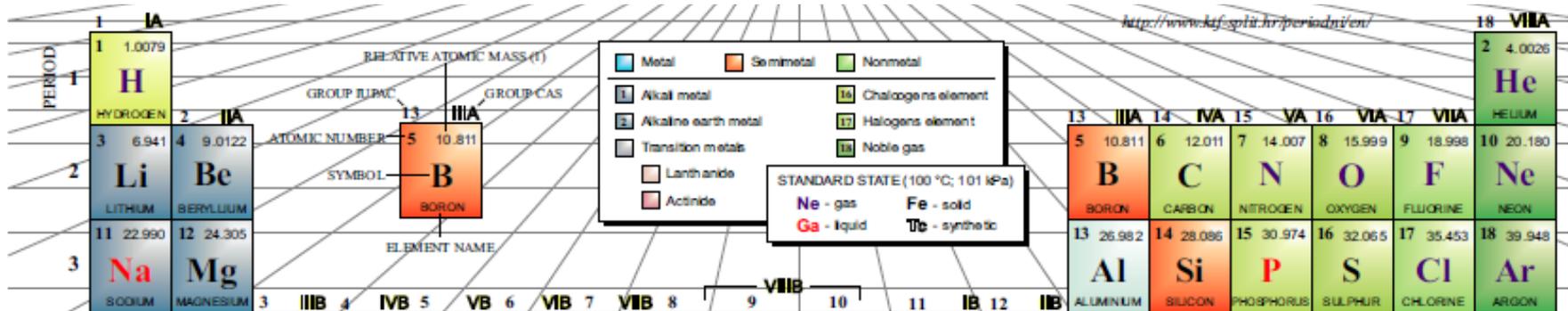


*Ordem das orbitais (preenchimento)
num átomo polieletrónico (ordem crescente de energia)*



$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$

Configuração electrónica dos elementos:



Atomic Number	Element Symbol	Electron Configuration	Number of Valence Electrons
1	H	$1s^1$	1
2	He	$1s^2$	2
3	Li	$1s^2 2s^1$	1
4	Be	$1s^2 2s^2$	2
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	3
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	4
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	5
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	6
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	7
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	8

Electrões de valência — eletrões da camada exterior de um átomo (a de maior energia).

<u>Grupo</u>	<u>Configuração e⁻</u>	<u>n^o e⁻ de valência</u>
1	ns^1	1
2	ns^2	2
13	ns^2np^1	3
14	ns^2np^2	4
15	ns^2np^3	5
16	ns^2np^4	6
17	ns^2np^5	7

Tabela Periódica

- ✓ Elementos ordenados por ordem crescente do seu número atómico;
- ✓ 18 colunas verticais que constituem os **grupos**;
- ✓ Os elementos do mesmo grupo têm a mesma configuração electrónica de valência

1A	ns ¹		ns ²												ns ² np ¹		ns ² np ²		ns ² np ³		ns ² np ⁴		ns ² np ⁵		ns ² np ⁶			
1	H	2											3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne										
3	Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B			11B	12B	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112	(13)	114	(115)	116	(17)	118										

4f	→	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		6s ² 4f ¹ 5d ¹	6s ² 4f ³	6s ² 4f ⁴	6s ² 4f ⁵	6s ² 4f ⁶	6s ² 4f ⁷	6s ² 4f ⁷ 5d ¹	6s ² 4f ⁹	6s ² 4f ¹⁰	6s ² 4f ¹¹	6s ² 4f ¹²	6s ² 4f ¹³	6s ² 4f ¹⁴	6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹
5f	→	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
		7s ² 6d ²	7s ² 5f ² 6d ¹	7s ² 5f ³ 6d ¹	7s ² 5f ⁴ 6d ¹	7s ² 5f ⁶	7s ² 5f ⁷	7s ² 5f ⁷ 6d ¹	7s ² 5f ⁹	7s ² 5f ¹⁰	7s ² 5f ¹¹	7s ² 5f ¹²	7s ² 5f ¹³	7s ² 5f ¹⁴	7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹

Representação dos e⁻ de valência nos átomos

Símbolos de Lewis

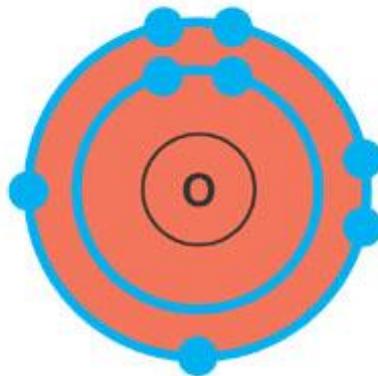
1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
·H												·B·	·C·	·N·	·O·	:F·	He:
·Li	·Be·											·Al·	·Si·	·P·	·S·	:Cl·	·Ar:
·Na	·Mg·											·Ga·	·Ge·	·As·	·Se·	·Br·	·Kr:
·K	·Ca·											·In·	·Sn·	·Sb·	·Te·	:I·	·Xe:
·Rb	·Sr·											·Tl·	·Pb·	·Bi·	·Po·	:At·	·Rn:
·Cs	·Ba·																
·Fr	·Ra·																

- H forma 1 ligação *covalente* (monovalente)
- O forma 2 ligações *covalentes* (divalente)
- N forma 3 *covalentes* (trivalente)
- C forma sempre 4 ligações *covalentes* (tetravalente)

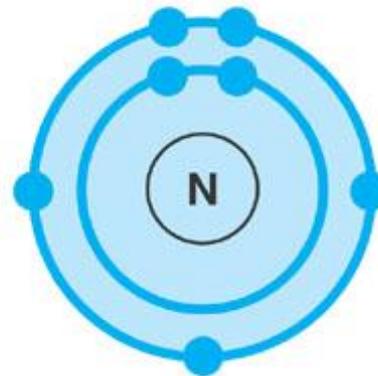
Hydrogen
(valence = 1)



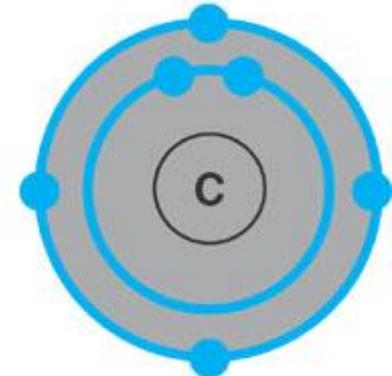
Oxygen
(valence = 2)



Nitrogen
(valence = 3)



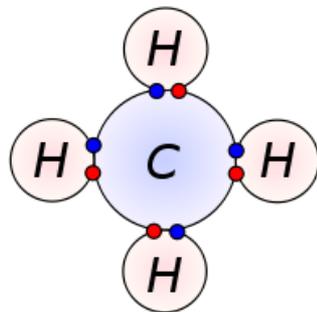
Carbon
(valence = 4)



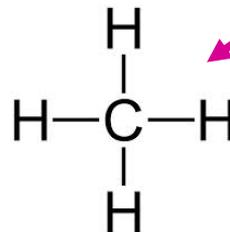
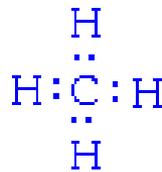
Nas moléculas orgânicas a principal ligação química é a ligação covalente:

-partilha de eletrões entre átomos de numa molécula

- A **Estrutura de Lewis** de um composto covalente ou de um ião poliatómico mostra como os eletrões estão distribuídos entre os átomos, de forma a mostrar a ligação entre eles.

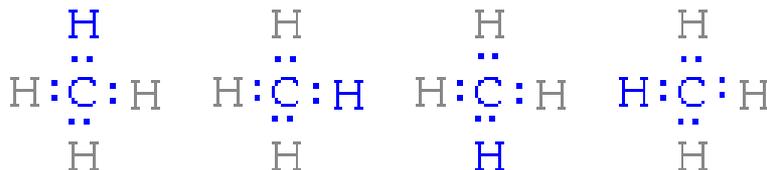


● Electron from hydrogen
● Electron from carbon

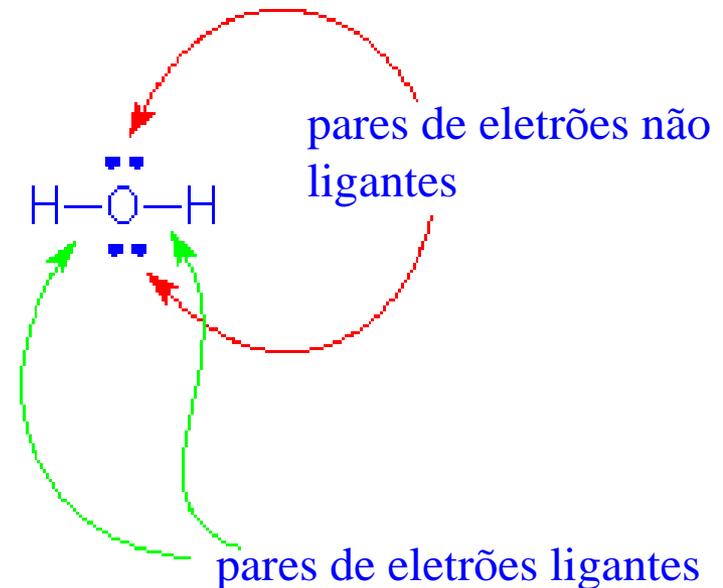
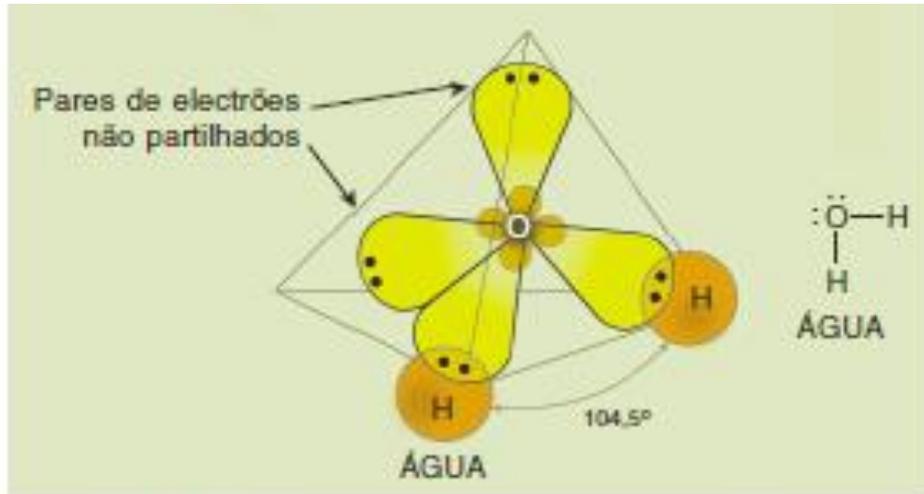


A ligação covalente representa a partilha de um eletrão de cada átomo

Os eletrões da camada de valência de um átomo ou de um ião simples são representados por pontos colocados ao redor do símbolo do elemento. Cada ponto representa um eletrão.



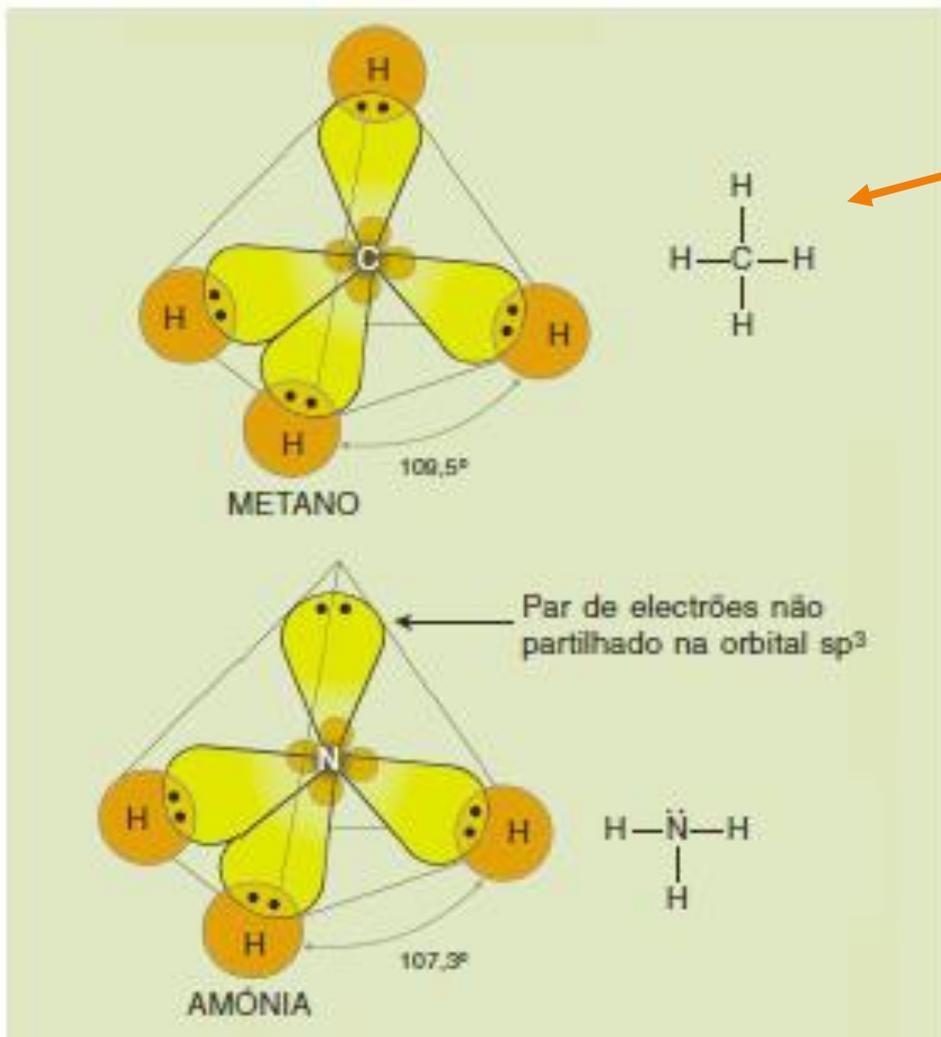
Ligação covalente simples na água:



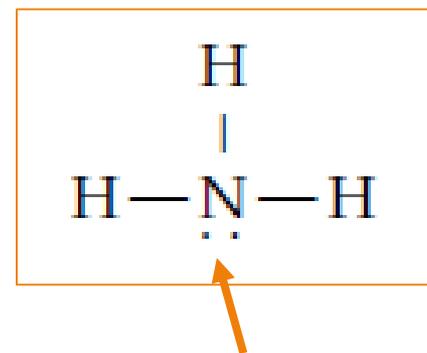
Estrutura de Lewis da água:

- Dois hidrogénios ligados ao átomo de oxigénio central. Os **eletrões de ligação** são indicados pelas linhas entre o oxigénio e cada um dos hidrogénios.
- Os eletrões remanescentes - dois pares - que constituem o **octeto** do oxigénio, são chamados **não-ligantes**, por não estarem envolvidos em ligações covalentes

Ligação covalente simples no metano e na amónia:



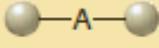
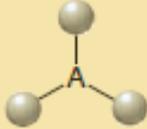
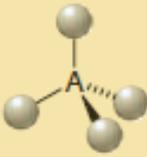
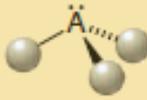
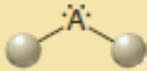
No metano não existem electrões não ligantes; todos os electrões do carbono estão envolvidos em ligações covalentes



O azoto tem 1 par de electrões não ligantes

A existência de um **par de electrões não partilhados** no átomo central determina a geometria das moléculas orgânicas

TABLE 11.2 Molecular Shape Around Atoms in Organic Compounds

Total Number of Groups	Number of Atoms	Number of Lone Pairs	Shape Around an Atom (A)	Approximate Bond Angle (°)	
2	2	0	 linear	180	Geometria linear
3	3	0	 trigonal planar	120	Geometria triangular plana
4	4	0	 tetrahedral	109.5	Geometria tetraédrica
4	3	1	 trigonal pyramidal	-109.5 ^a	Geometria piramidal trigonal
4	2	2	 bent	-109.5 ^a	Geometria angular

^aThe symbol “~” means approximately.

Teorias para descrever a formação da ligação covalente e a estrutura eletrónica das moléculas

Teoria da Ligação de Valência — os eletrões numa molécula ocupam **orbitais atómicas** dos átomos individuais.

Teoria das orbitais moleculares — as ligações resultam da interação entre as orbitais atómicas para formar orbitais **moleculares**.

Como é que a teoria de Lewis explica as ligações na H_2 e no F_2 ?

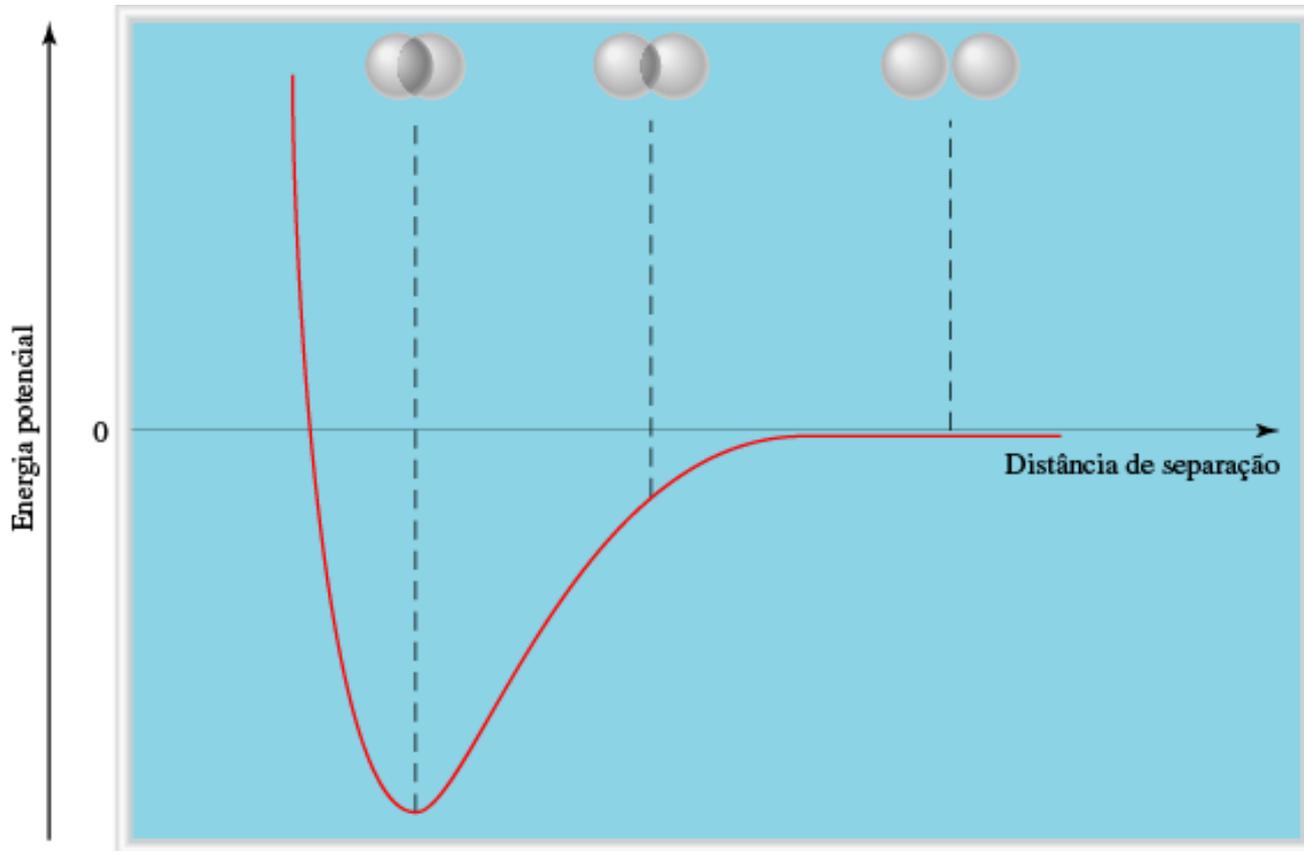


Partilha de dois electrões entre dois átomos.

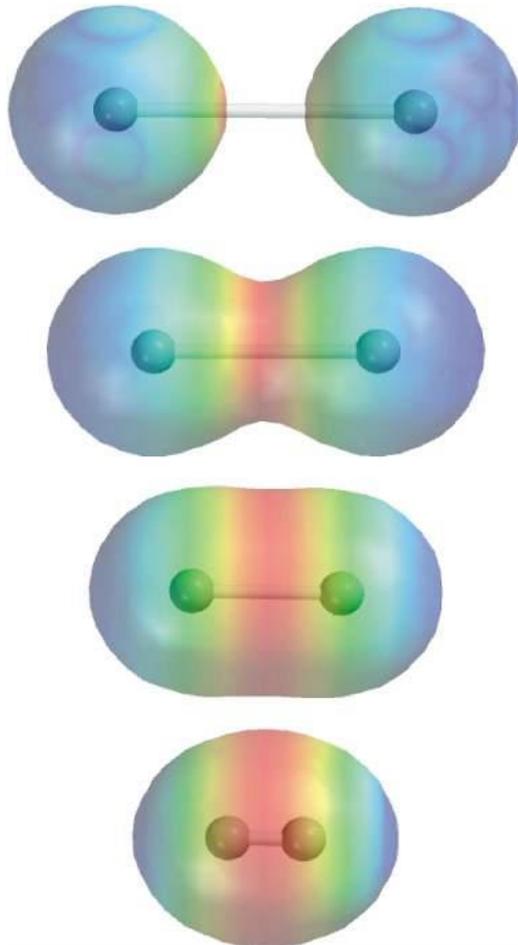
	<u>Energia de dissociação das ligações</u>	<u>Comprimento da ligação</u>	<u>Sobreposição</u>
H_2	436,4 kJ/mol	74 pm	2 orbitais 1s
F_2	150,6 kJ/mol	142 pm	2 orbitais 2p

Teoria da Ligação de Valência — os electrões numa molécula ocupam **orbitais atómicas** dos átomos individuais.

Variação da energia potencial de dois átomos H



Variação da densidade eletrónica na formação da molécula de H_2 a partir de dois átomos de hidrogénio



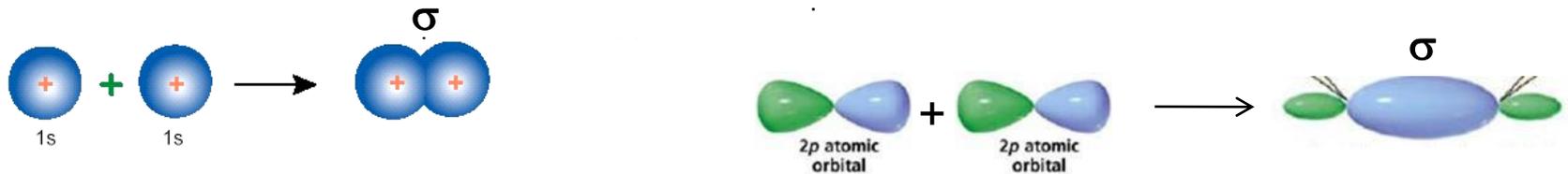
A Teoria da Ligação de Valência estabelece que uma molécula estável forma-se a partir de átomos “reagentes” quando a energia potencial do sistema atinge um valor mínimo.

Essa condição corresponde a um sobreposição significativa das orbitais $1s$ e à formação de uma molécula estável de H_2

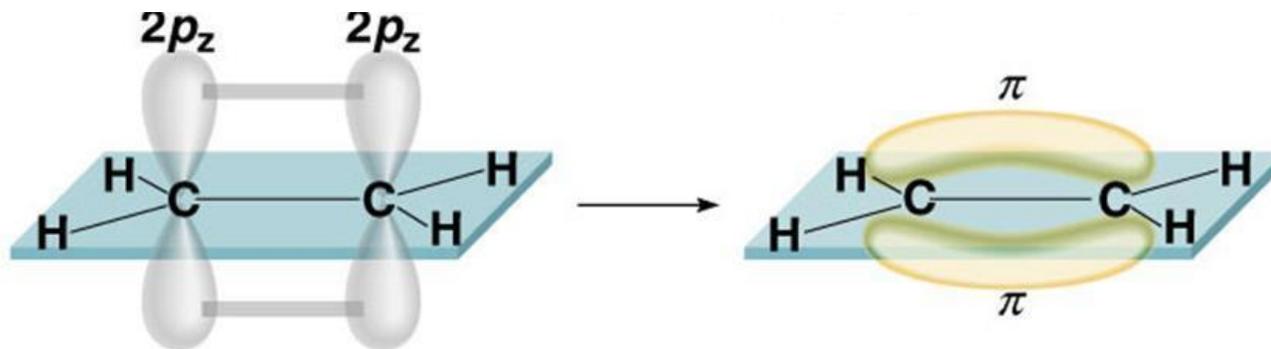
A densidade eletrónica entre os núcleos aumenta consideravelmente. Isto significa que uma vez formada a ligação, a probabilidade de se encontrarem os eletrões na região entre os núcleos é ainda maior.

Como se estabelece a ligação?

- Sobreposição das orbitais segundo o mesmo eixo (sobreposição de topo): **ligação σ (sigma)**

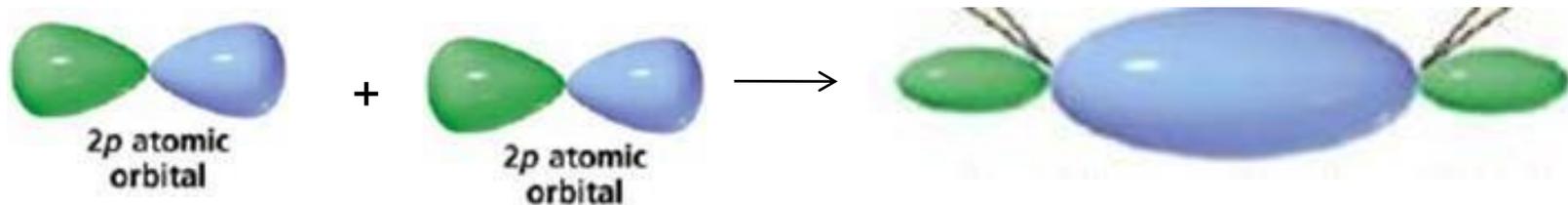


- Sobreposição lateral das orbitais: **ligação π (pi)**



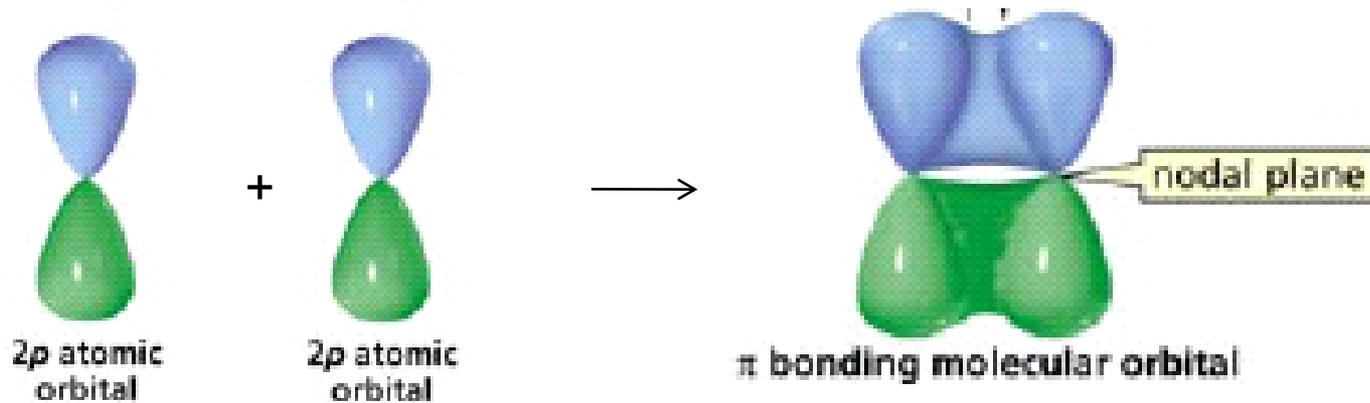
Ligação *sigma* (σ) com orbitais *p*

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

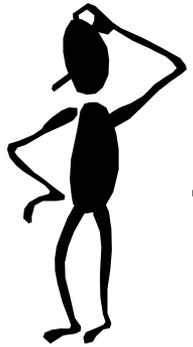


Ligação Pi (π) com orbitais p

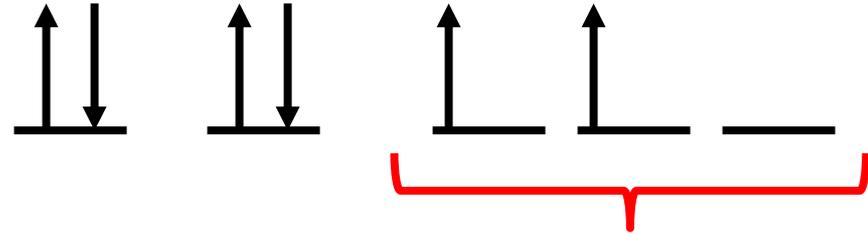
A ligação pi (π) é formada através da sobreposição lateral de dois orbitais p paralelos



Metano – CH₄

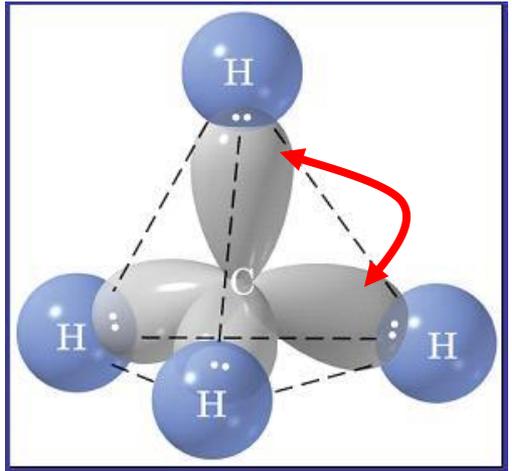
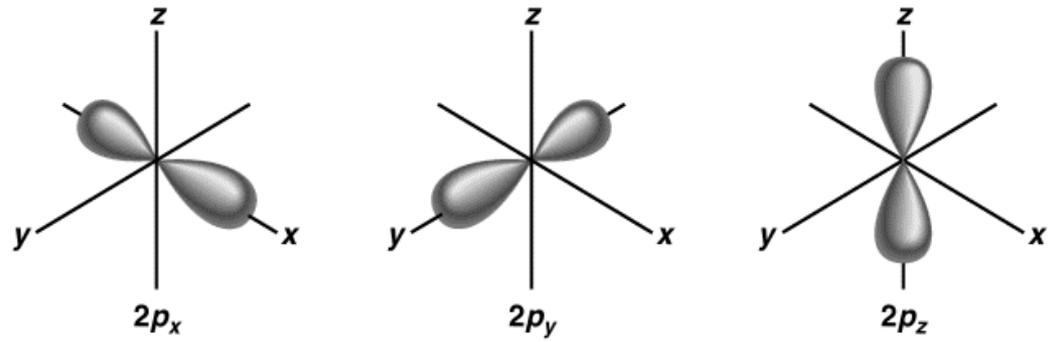


C: 1s² 2s² 2p²
 4H: 1s¹



3 orbitais 2p
 prevêm um ângulo de ligação de **90°**

Mas, na realidade o ângulo de ligação H-C-H é **109,5°**



Como explicar ?

Hibridação de orbitais

1. **Hibridação** — combinação de duas ou mais orbitais atómicas puras, não equivalentes, do mesmo átomo (por exemplo orbitais s e p), para formar um novo conjunto de orbitais atómicas designado por **orbitais híbridas**.
2. Este conceito **não se aplica a átomos isolados**. É um modelo teórico utilizado apenas para explicar a **ligação** covalente

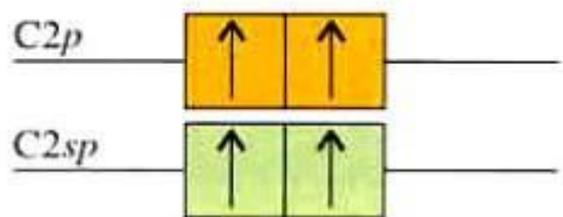
Hibridação de orbitais

3. As “**orbitais híbridas**” têm uma *forma* e *orientação espacial* muito diferente das orbitais atômicas puras que lhes dão origem. Para além disso as orbitais híbridas possuem uma *energia intermédia* relativamente às orbitais atômicas puras que lhes deram origem.
4. **Número de orbitais híbridas é igual ao número de orbitais atômicas** puras que participam no processo de hibridação.
5. As **ligações covalentes** podem ser formadas por:
 - Sobreposição de **orbitais híbridas** com **orbitais atômicas puras**;
 - Sobreposição de **orbitais híbridas** com outras **orbitais híbridas**.

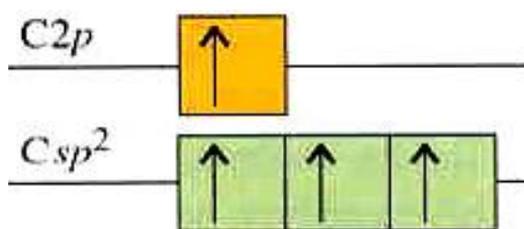
Hibridação - tipos

Consiste na transformação de orbitais atômicas puras em orbitais atômicas com **características intermédias entre uma orbital s e uma orbital p** .

Em compostos orgânicos as hibridações mais frequentes no átomo de C são de 3 tipos: **sp , sp^2 , sp^3**



Carbono com hibridização sp



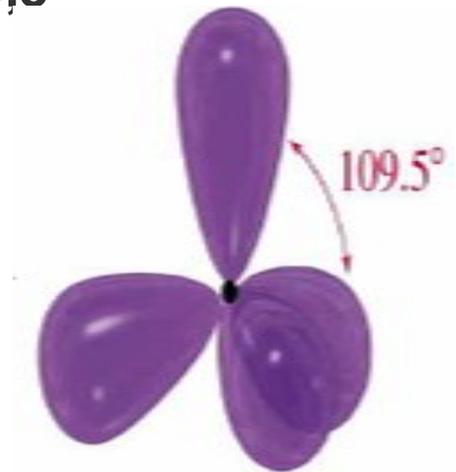
Carbono com hibridização sp^2



Hibridização sp^3 de carbono

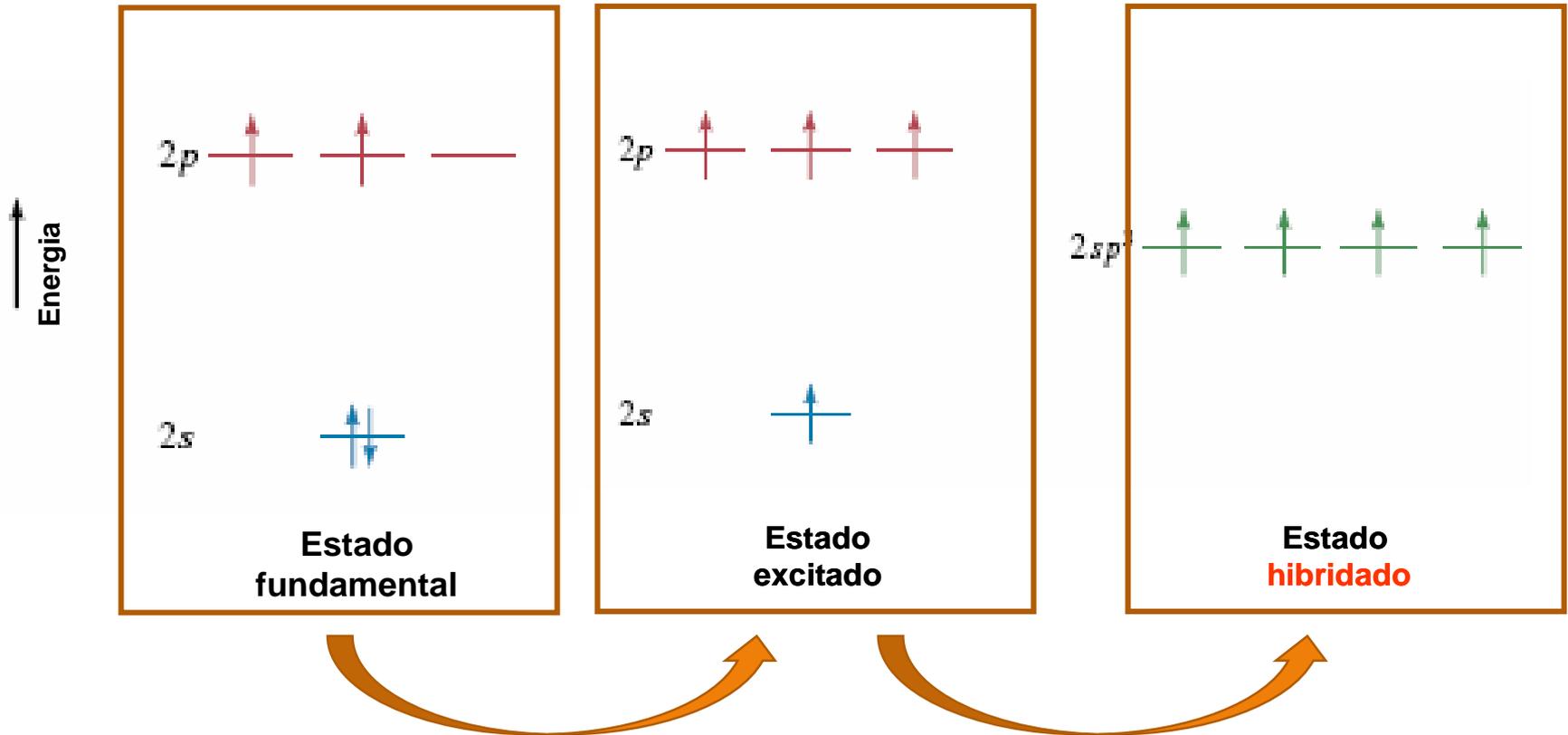
Hibridação sp^3

- É a “mistura” de 3 orbitais p “puras” com uma orbital s “pura”, de que resulta a formação de 4 novas orbitais “híbridas” denominadas sp^3 .
- A geometria das 4 orbitais sp^3 é **tetraédrica** (as 4 orbitais nascem do centro do tetraedro e orientam-se para os vértices deste).
- O **ângulo** entre as orbitais sp^3 será de cerca de **$109,5^\circ$**
- Isto acontece no **C** quando este se liga através de **4 ligações simples** (C tetravalente).



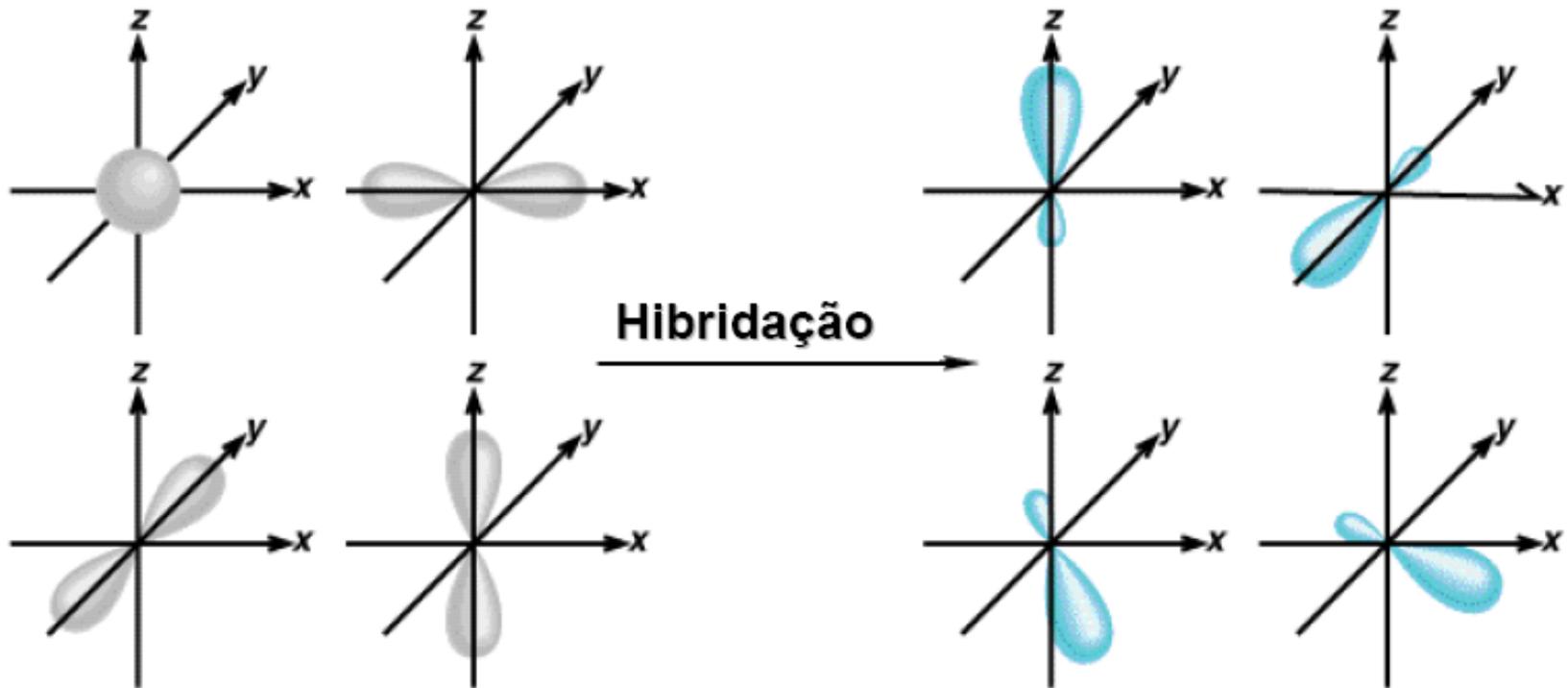
Hibridação sp^3 do Carbono

Carbono: $1s^2 2s^2 2p^2$



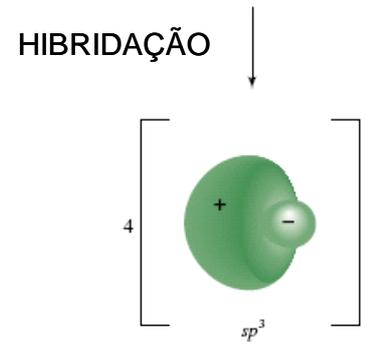
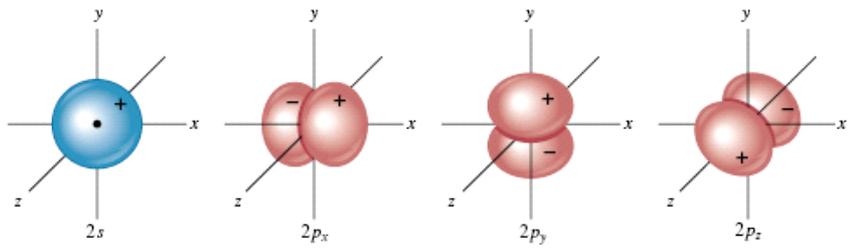
Hibridação sp^3

Formação de orbitais híbridas sp^3

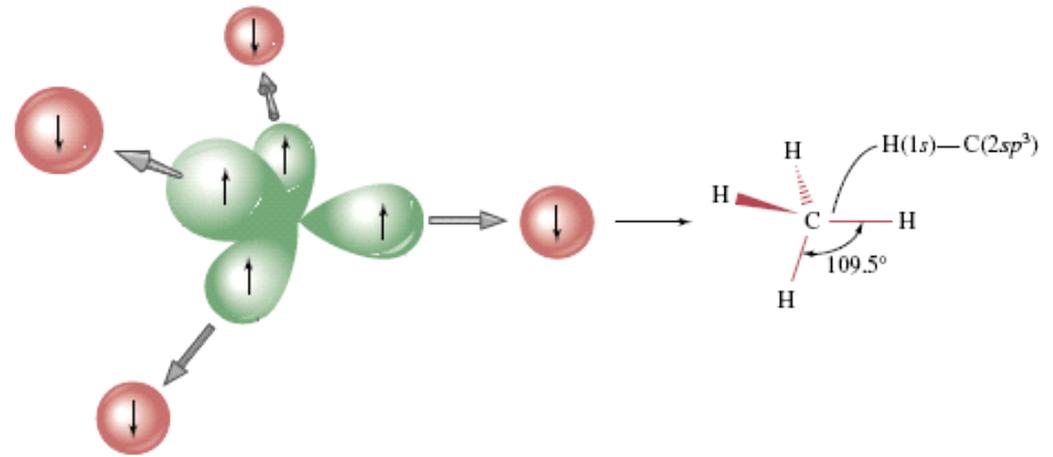


Estrutura do metano CH₄

Hibridação sp³



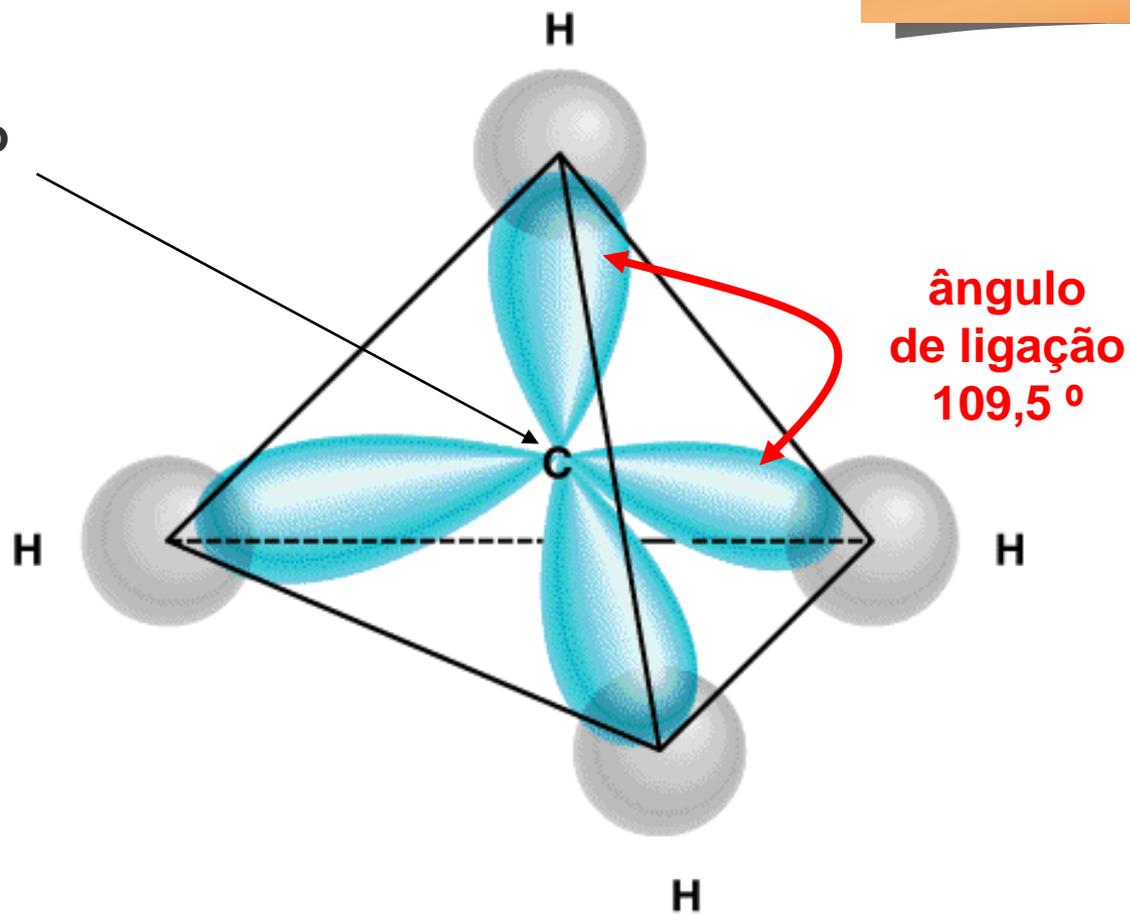
Formação de ligação σ (electrões σ)



Estrutura do metano CH_4

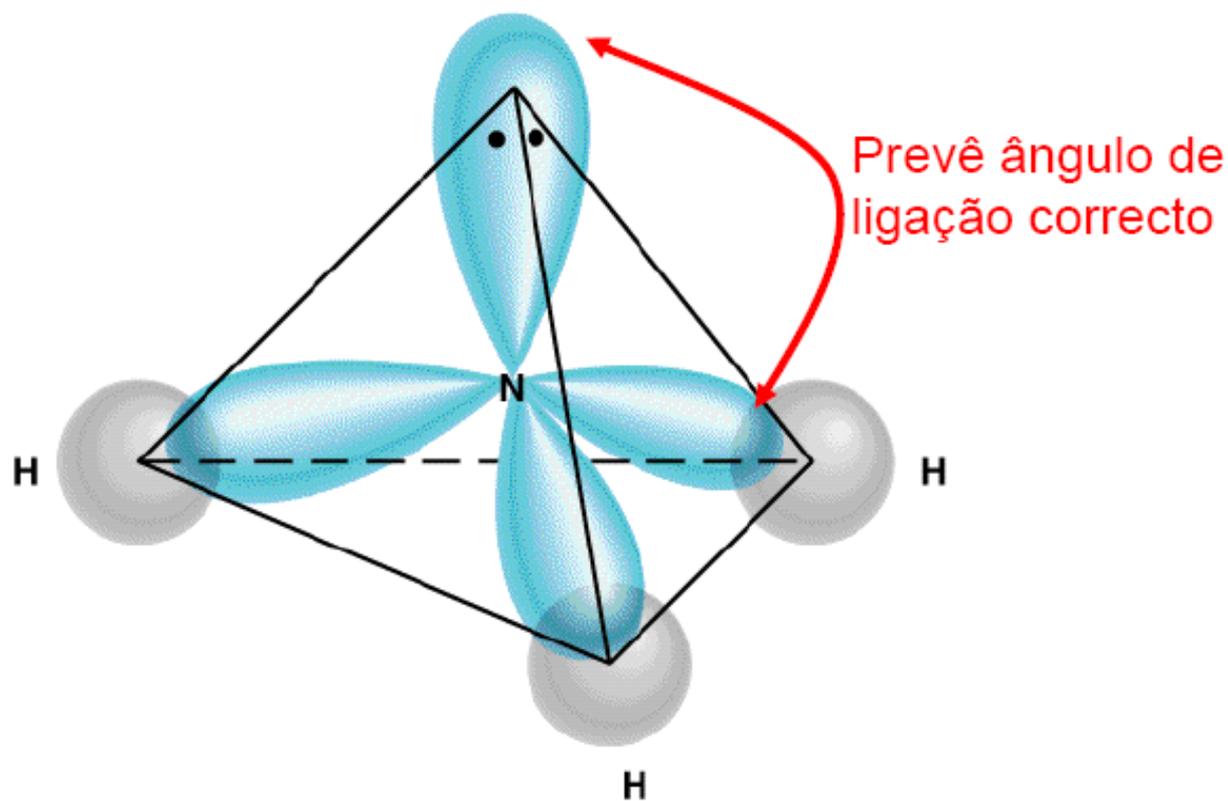
Hibridação sp^3

Carbono tetraédrico



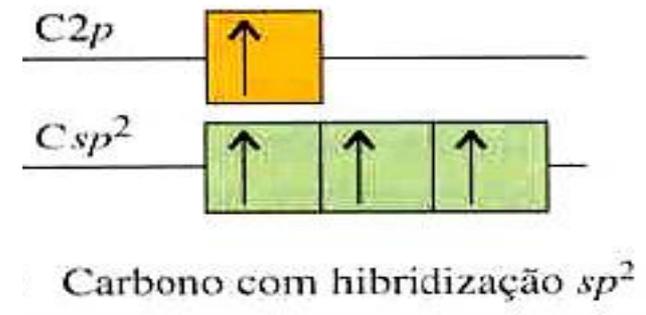
Hibridação sp^3 do N no NH_3

Hibridação sp^3 do átomo de N em NH_3



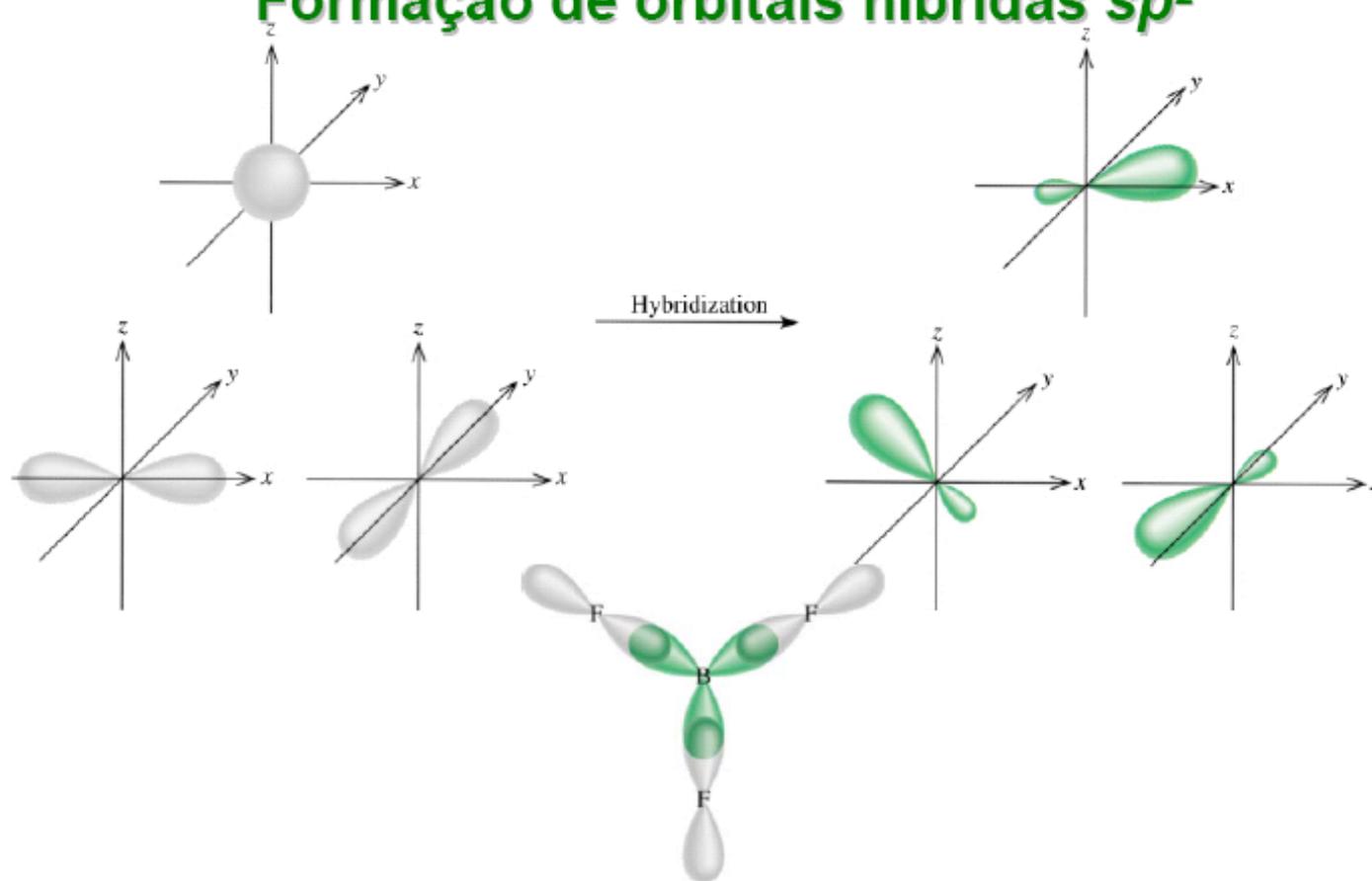
Hibridação sp^2

- É a “mistura” de uma orbital **s** com duas orbitais **p** (pertencentes a um mesmo átomo), do que resultam **3 novas orbitais** denominadas orbitais “híbridas” denominadas **sp^2** .
- Os eixos das três orbitais híbridas sp^2 situam-se num mesmo plano formando entre si **ângulos de 120°** entre si (geometria **plana triangular**).
- Acontece nos átomos de **C** que façam uma **dupla ligação**.
- Num C do tipo sp^2 existirá uma orbital p “pura” (não hibridada) que participará na ligação covalente do tipo pi.



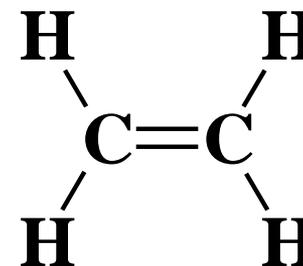
Hibridação sp^2

Formação de orbitais híbridas sp^2



Hibridação sp^2 do Carbono

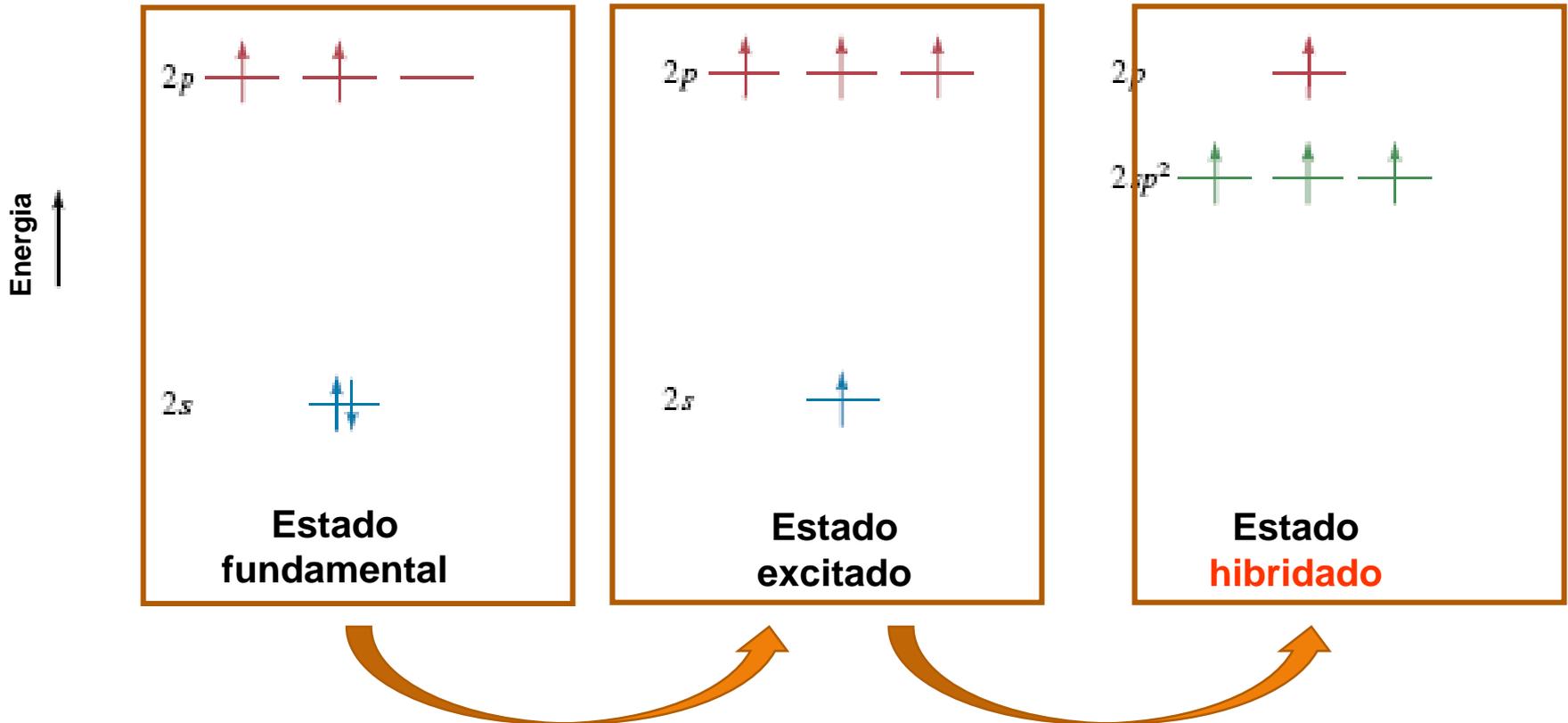
- Molécula de **eteno**.



- Os dois átomos de C encontram-se ligados por uma dupla ligação:
- Essa dupla ligação é composta por uma **ligação σ (sigma)** sp^2 - sp^2 de cada C e uma **ligação π (pi)** entre as duas orbitais atómicas $2p_z$ não hibridizadas).
- Cada átomo de C encontra-se ligado a dois átomos de H (duas ligações **σ (sigma)** s- sp^2).

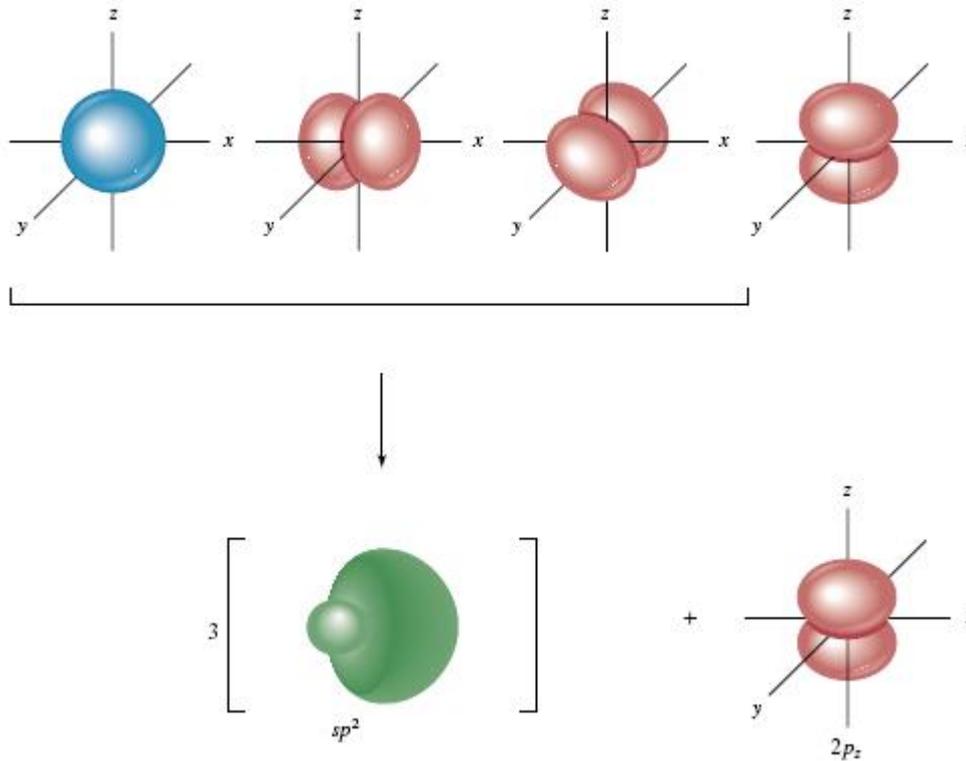
Hibridação sp^2 do Carbono

Carbono: $1s^2 2s^2 2p^2$



Hibridação sp^2

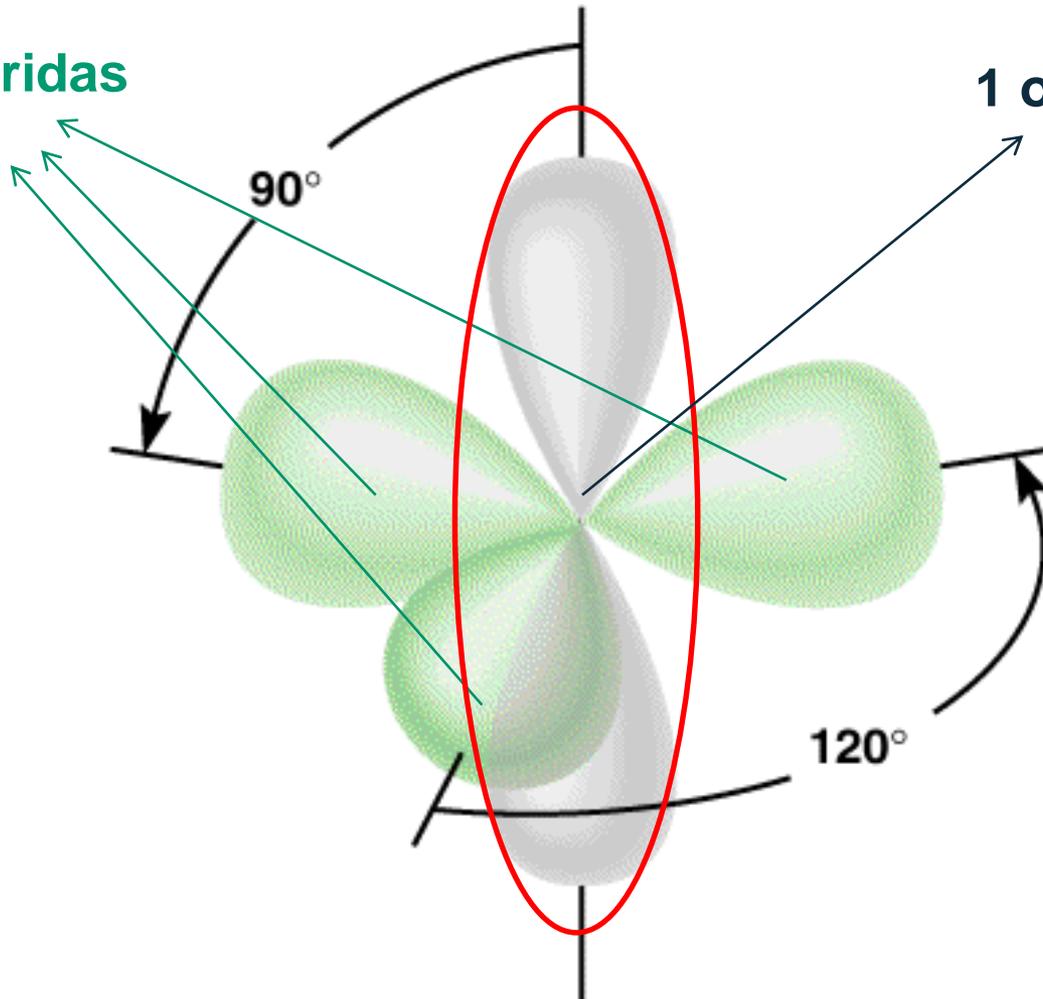
Hibridação sp^2



Hibridação sp^2

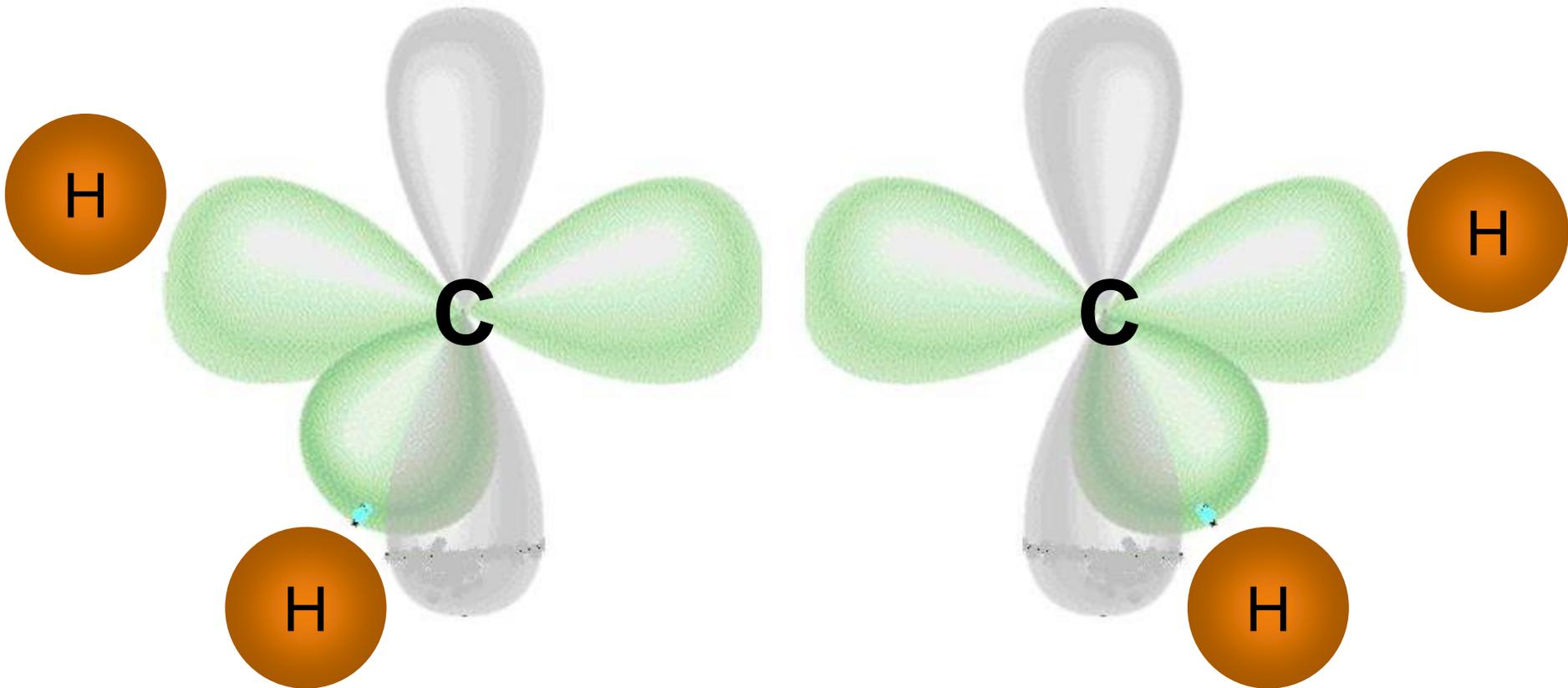
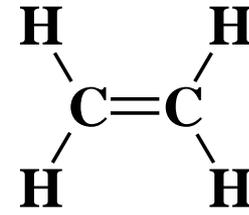
3 orbitais híbridas sp^2

1 orbital pura p_z

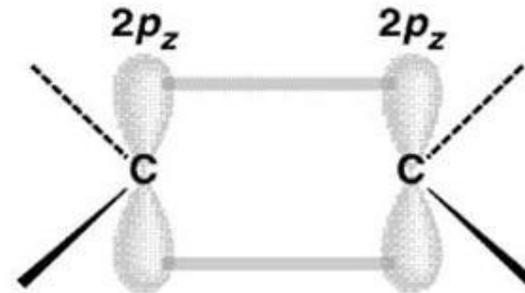
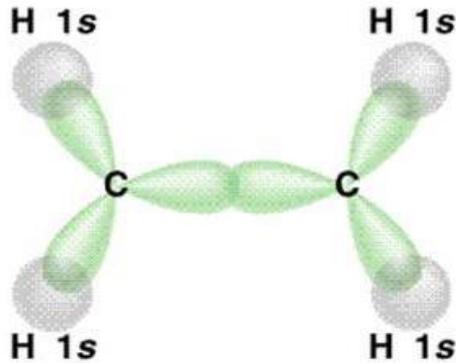


A orbital $2p_z$ é perpendicular ao plano das orbitais híbridas

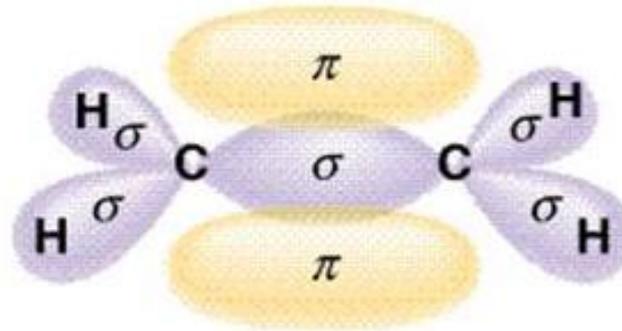
Estrutura do eteno C_2H_4



A dupla ligação no eteno C_2H_4

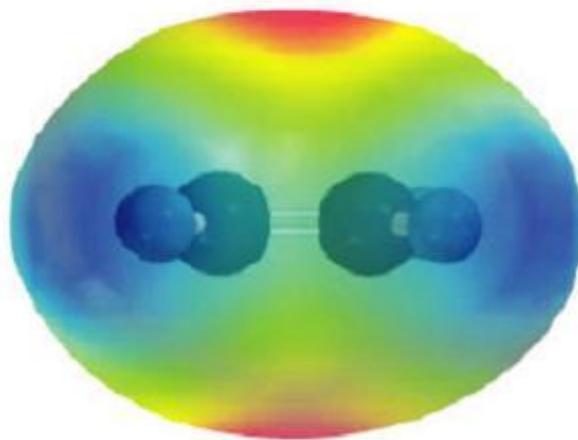
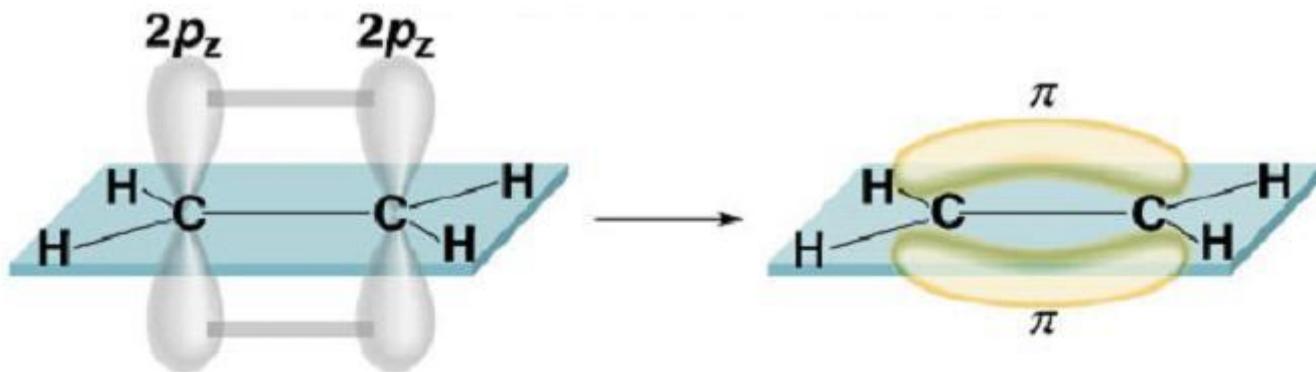


Ligação Sigma (σ)
densidade electrónica
entre os 2 átomos,
sobreposição de topo



Ligação Pi (π)
densidade electrónica
acima e abaixo dos
núcleos dos
átomos ligantes,
sobreposição lateral
das orbitais

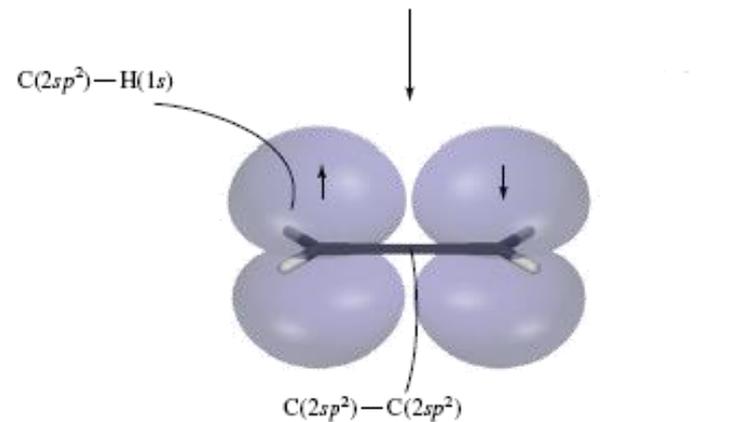
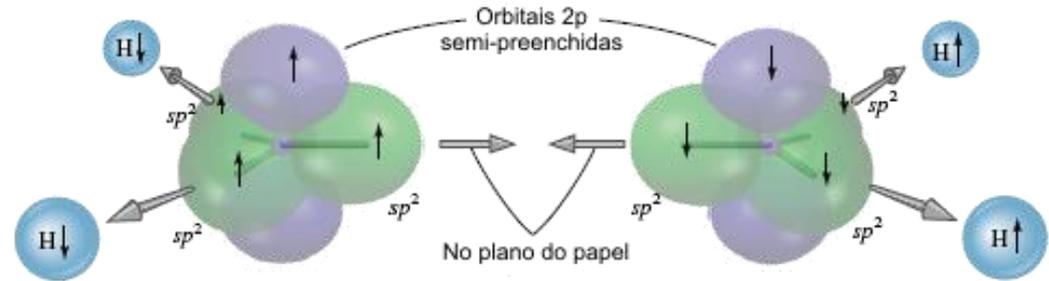
A ligação Pi (π) no eteno C_2H_4



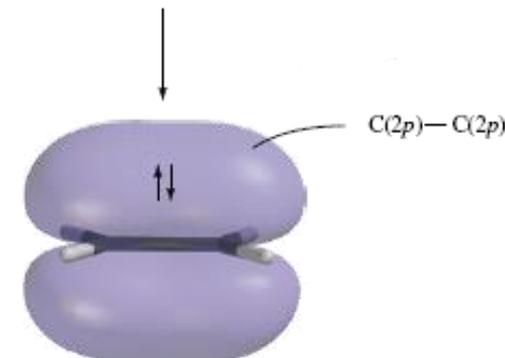
Hibridação sp^2

Estrutura do eteno C_2H_4

Sobreposição das orbitais híbridas sp^2 ao longo do eixo internuclear, formando **ligações σ : C-C e C-H**

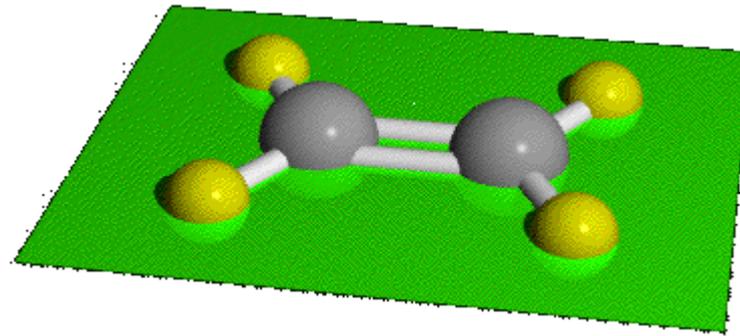
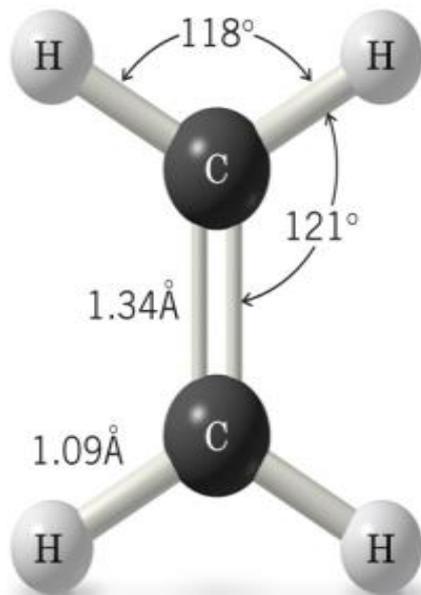


Sobreposição lateral das orbitais p do carbono, formando **ligação π : C-C (electrões π – mais móveis)**



Estrutura do eteno C_2H_4

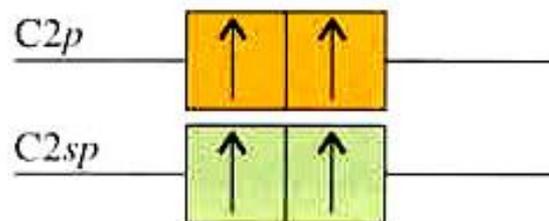
Hibridação sp^2



Molécula **co-planar**, com ângulos entre ligações na ordem de 120°

Hibridação sp

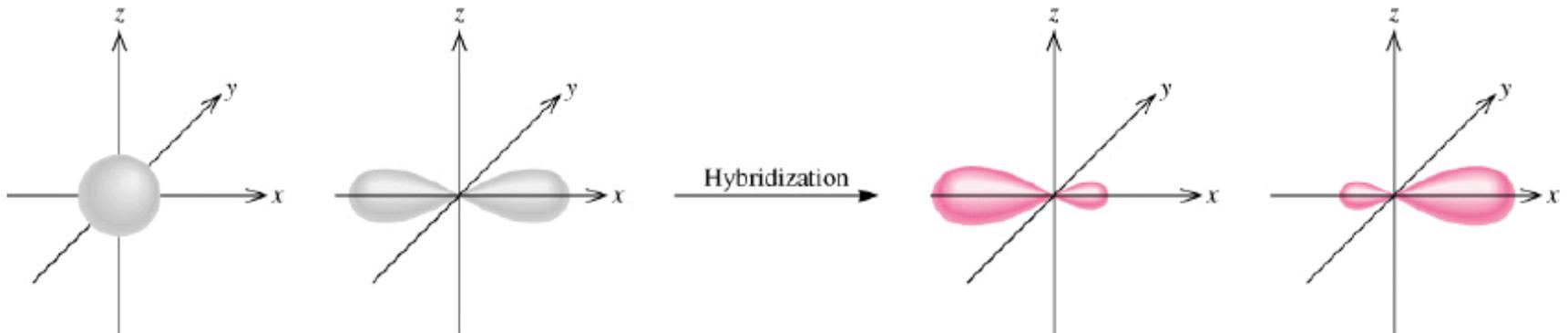
- É a “mistura” de uma orbital s com 1 orbital p , produzindo duas novas orbitais híbridas denominadas sp .
- As orbitais híbridas sp formam um ângulo de 180° entre si.
- A geometria molecular será **linear**.
- Surge em átomos de **C** com uma **tripla ligação** ou átomos de **C** com duas duplas ligações ($=C=$).
- Numa tripla ligação teremos uma ligação sigma e duas pi.



47 Carbono com hibridização sp

Hibridação sp

Formação de orbitais híbridas sp



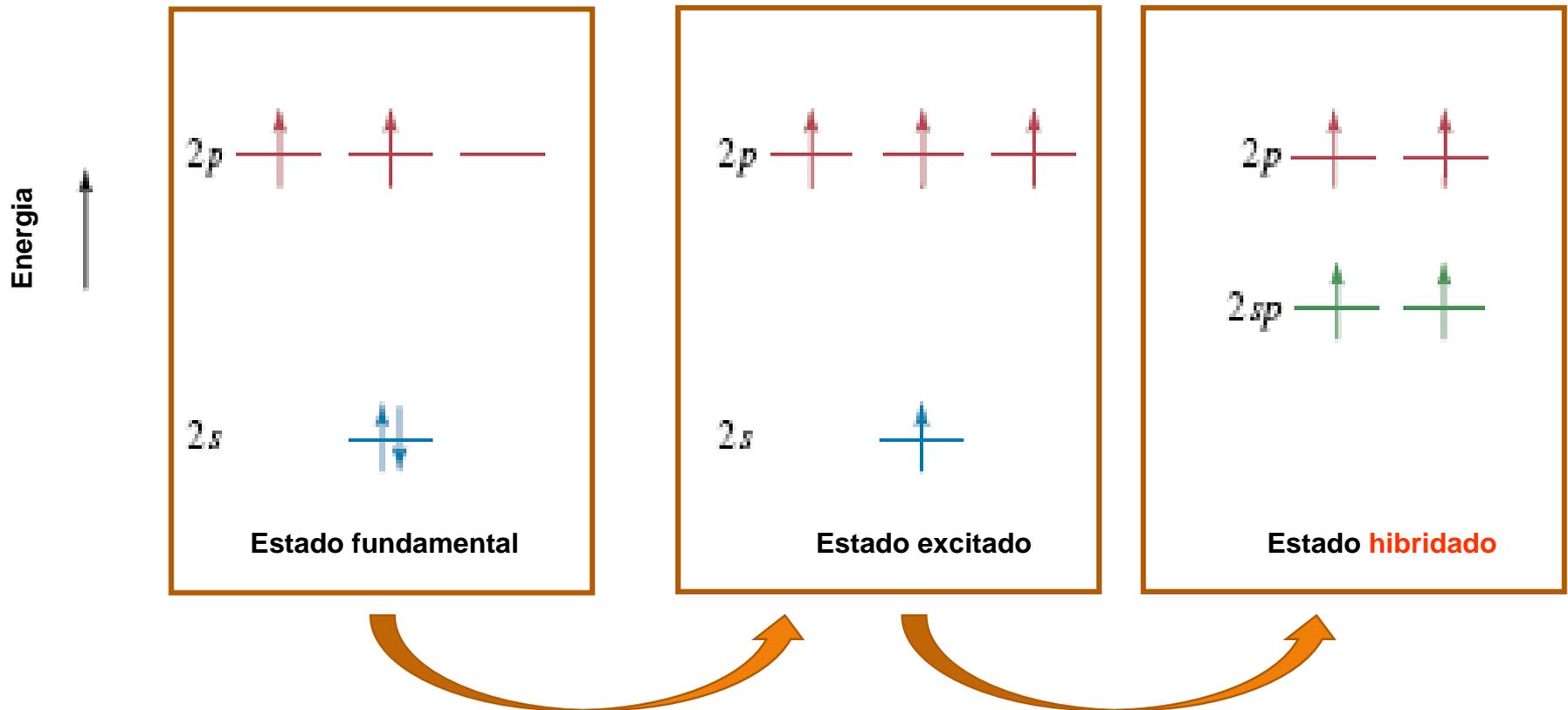
Hibridação sp do Carbono



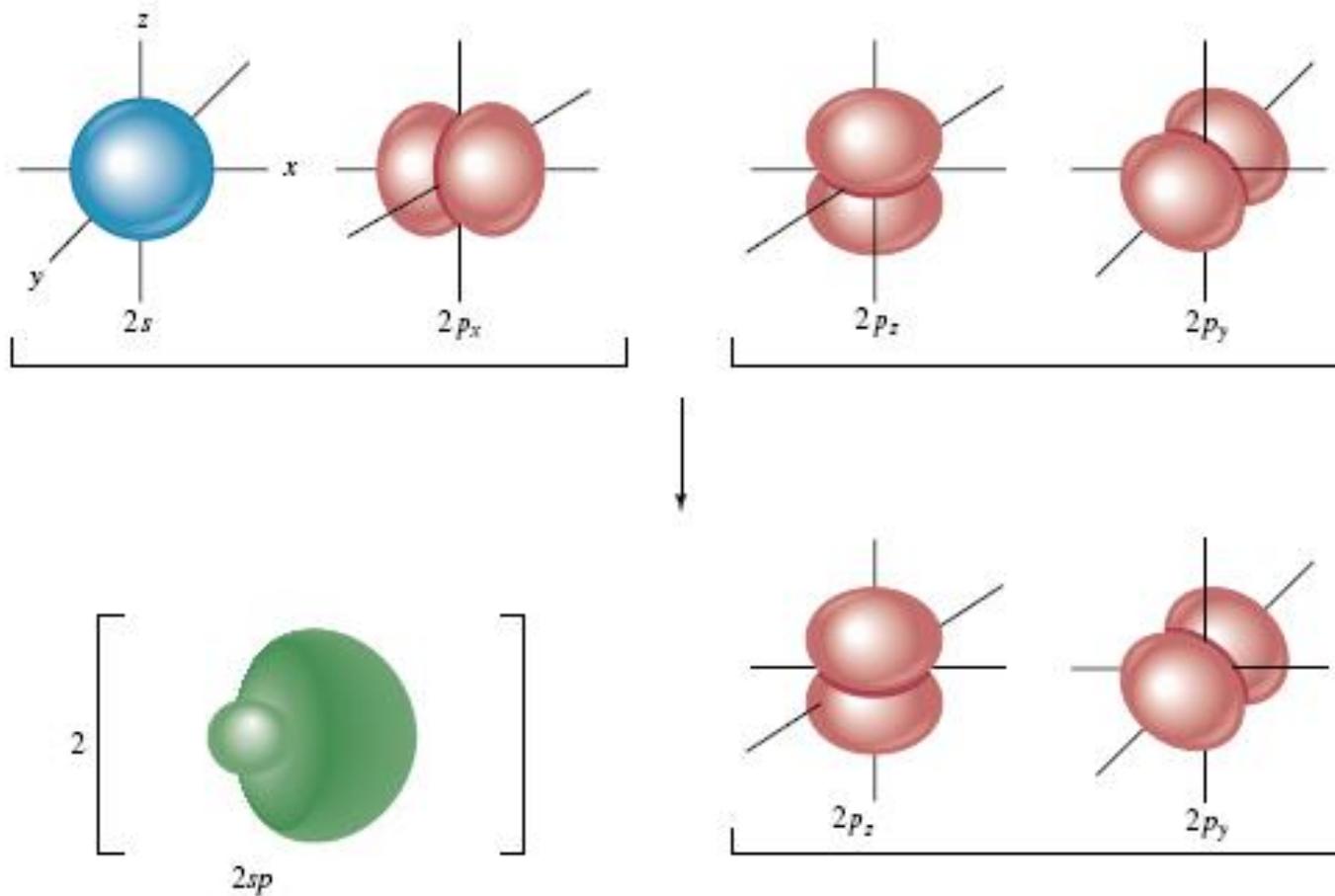
- Etino (acetileno)
- Em torno dos átomos de C existem duas orbitais híbridas sp e duas orbitais p “puras”.
- As duas orbitais híbridas sp ligam-se através de ligações sigma s-sp (H-C) e sigma sp-sp (C-C).
- As duas orbitais p “puras” de cada carbono, ligam-se produzindo duas ligações pi entre os carbonos (resultando numa tripla ligação entre os dois carbonos).
- **Ligação tripla → uma ligação σ e duas ligações π .**

Hibridação sp do Carbono

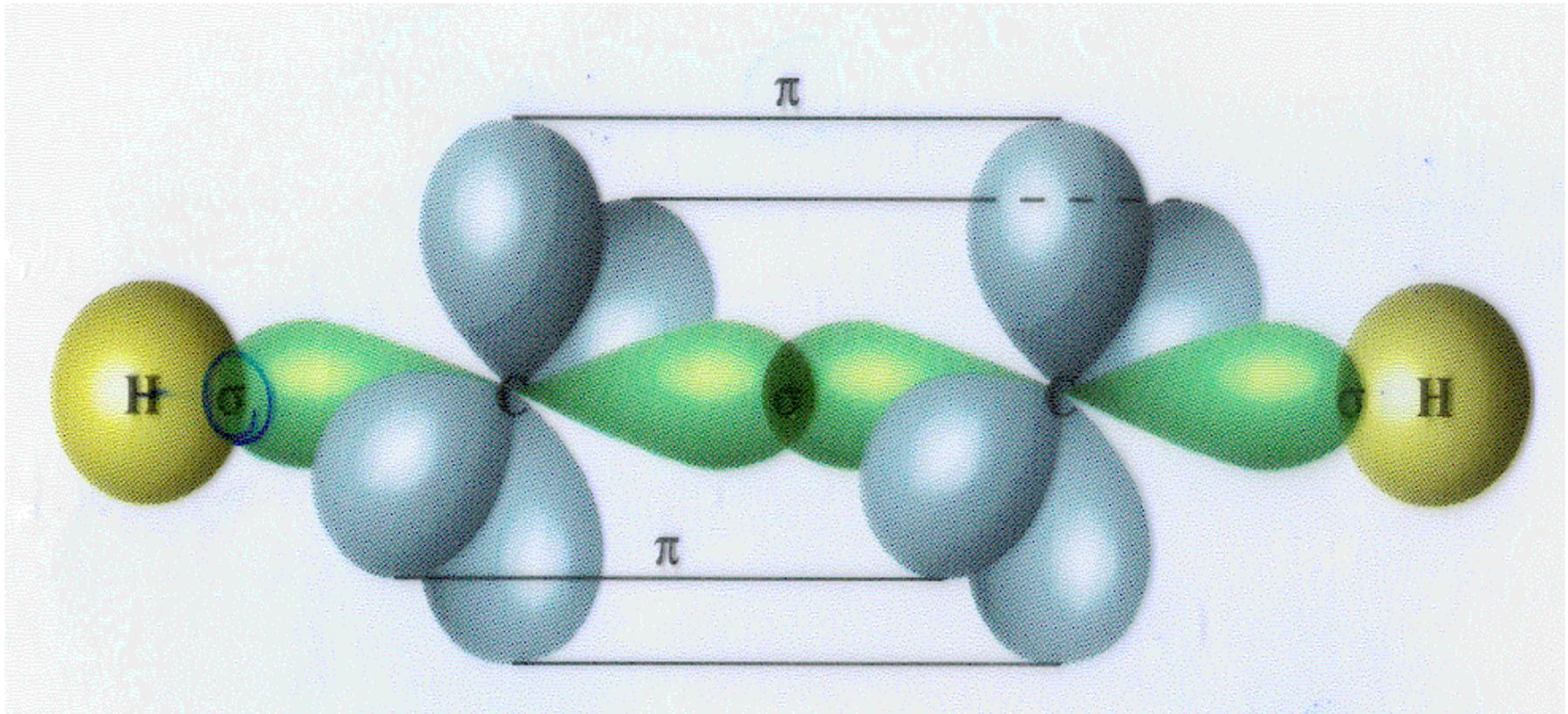
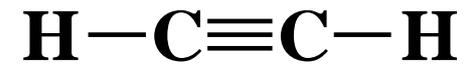
Carbono: $1s^2 2s^2 2p^2$



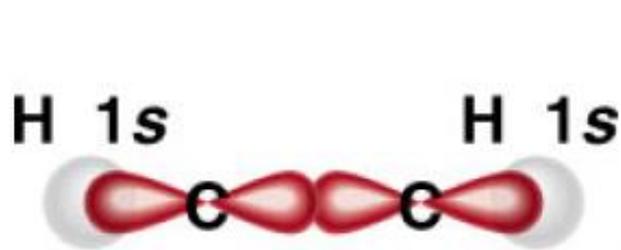
Hibridação sp do Carbono



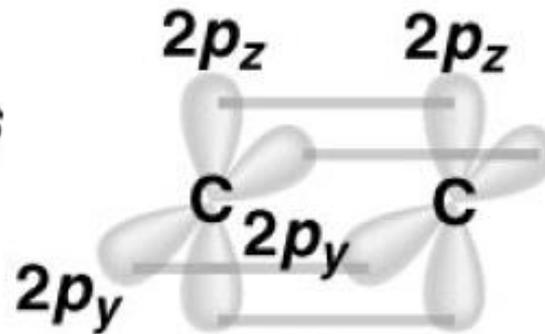
A estrutura do Etino C_2H_2



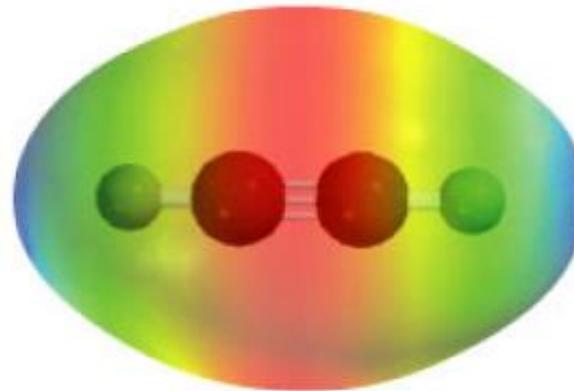
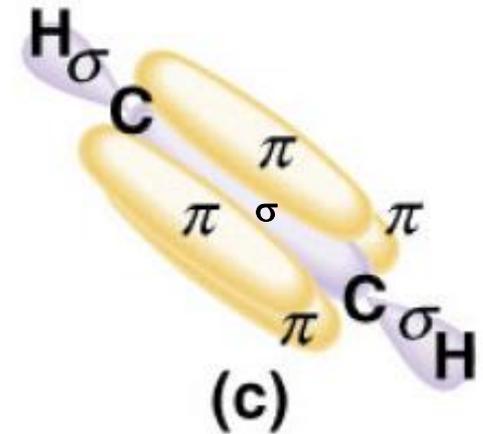
A tripla ligação no Etino C_2H_2



Ligações sigma



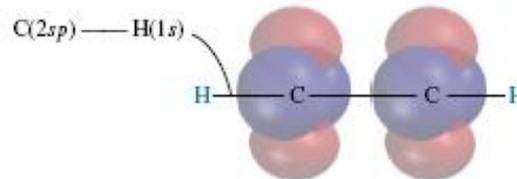
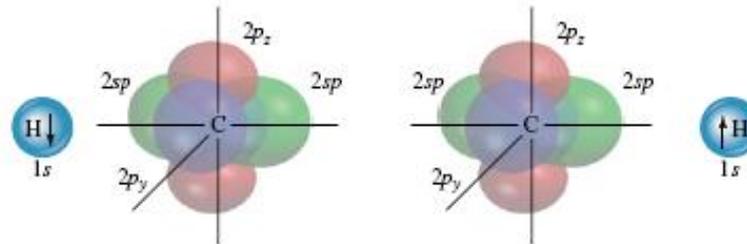
Ligações Pi



A estrutura do Etino C_2H_2

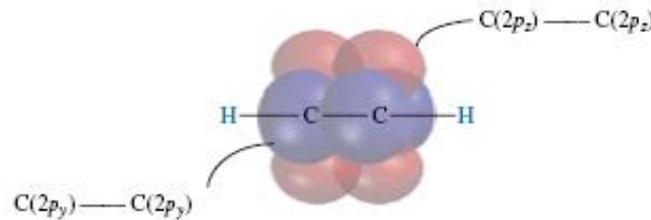
Hibridação sp

ligações σ : C-C e C-H

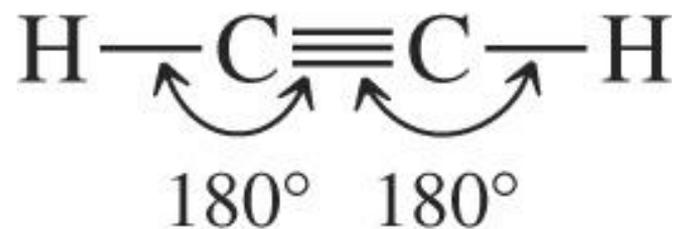
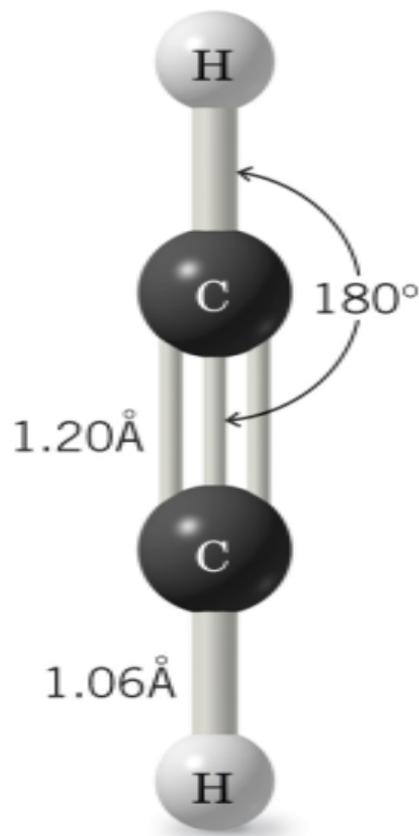


ligação π : C-C

ligação π : C-C



A estrutura do Etino C_2H_2



Molécula **linear**, com ângulos entre ligações de 180°

Ligações sigma (σ) e pi (π)

Ligação simples

1 ligação sigma

Ligação dupla

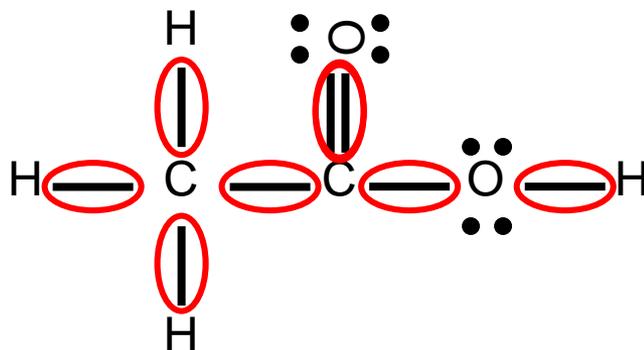
1 ligação sigma e 1 ligação pi

Ligação tripla

1 ligação sigma e 2 ligações pi



Quantas ligações σ e π existem na molécula do ácido acético CH_3COOH ?



Ligações $\sigma = 6 + 1 = 7$

Ligações $\pi = 1$

Como determino a hibridação do átomo central?



A hibridação é uma simples extensão da **teoria de Lewis** e do **modelo RPECV (Repulsão dos Pares Eletrónicos da Camada de Valência)**:

1. Desenhar a estrutura de Lewis da molécula
2. Prever o arranjo global dos pares de electrões (ligantes e isolados) utilizando o modelo RPECV
3. Deduzir o tipo de hibridação do átomo central fazendo coincidir:
 - o arranjo dos pares de electrões (distribuição espacial) com
 - o arranjo das orbitais híbridas



Como determino a hibridação do átomo central?

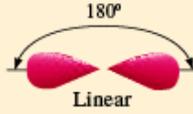
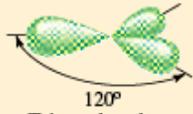
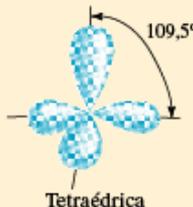
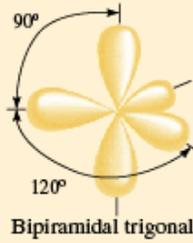
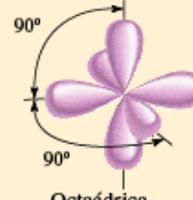
Conte:

- o número de pares de electrões isolados no átomo central
- e**
- o número de átomos ligados ao átomo central

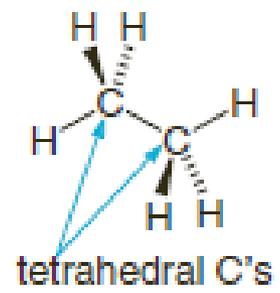
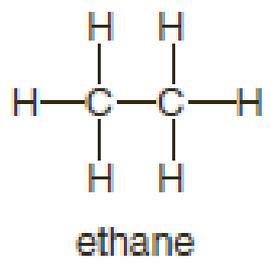
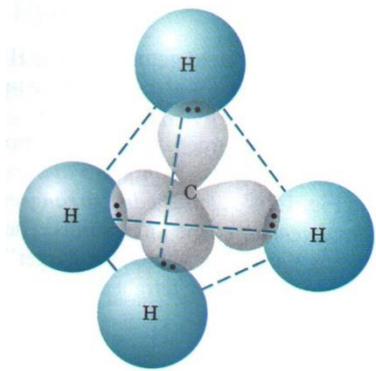
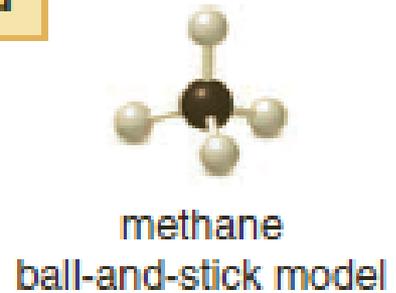
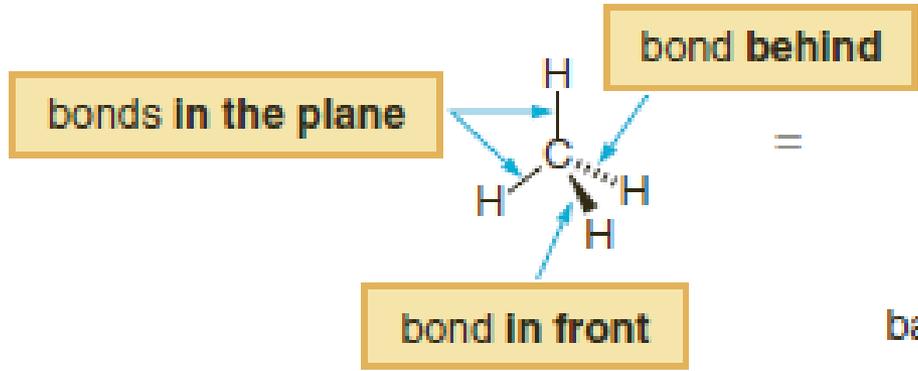
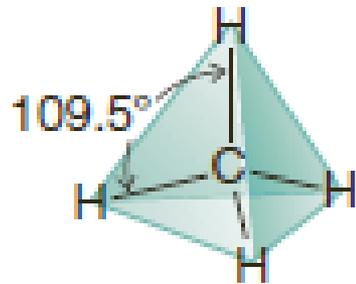
n° de Pares Isolados + n° de Átomos Ligados	Hibridização	Exemplos
2	sp	BeCl_2
3	sp^2	AlF_3 , BF_3
4	sp^3	CH_4 , NH_3 , H_2O
5	sp^3d	PCl_5
6	sp^3d^2	SF_6

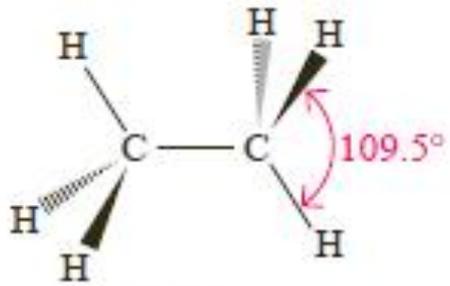
Hibridação do átomo central

TABELA 10.4

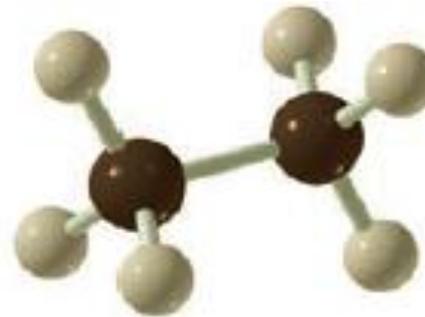
Orbitais Híbridas Importantes e Respectivas Geometrias				
Orbitais Atômicas Puras do Átomo Central	Hibridação do Átomo Central	Número de Orbitais Híbridas	Geometria das Orbitais Híbridas	Exemplo
s, p	sp	2	 <p>180° Linear</p>	BeCl_2
s, p, p	sp^2	3	 <p>120° Triangular plana</p>	BF_3
s, p, p, p	sp^3	4	 <p>109,5° Tetraédrica</p>	$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$
s, p, p, p, d	sp^3d	5	 <p>90° 120° Bipiramidal trigonal</p>	PCl_5
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6	 <p>90° 90° Octaédrica</p>	SF_6

Representação no espaço: -carbono tetraédrico

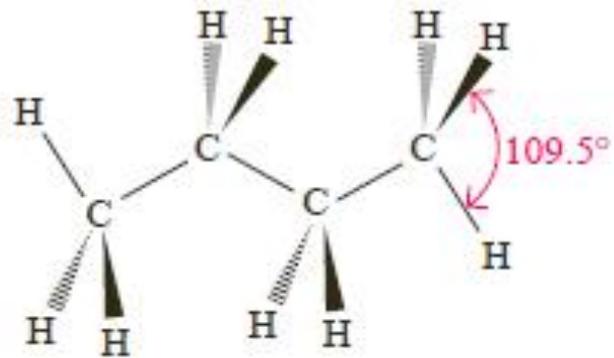




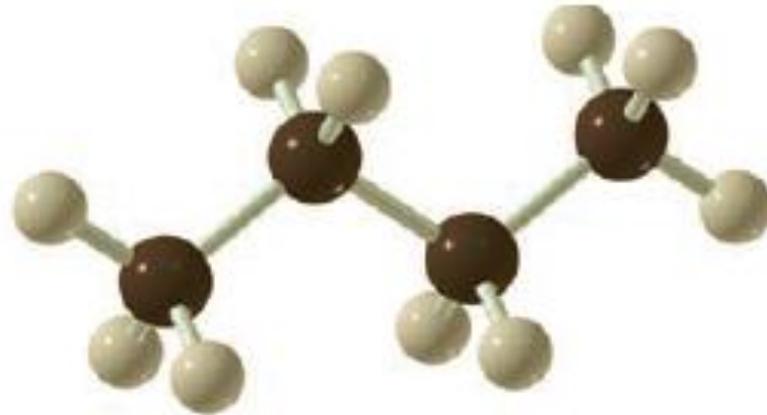
(a)



(b)

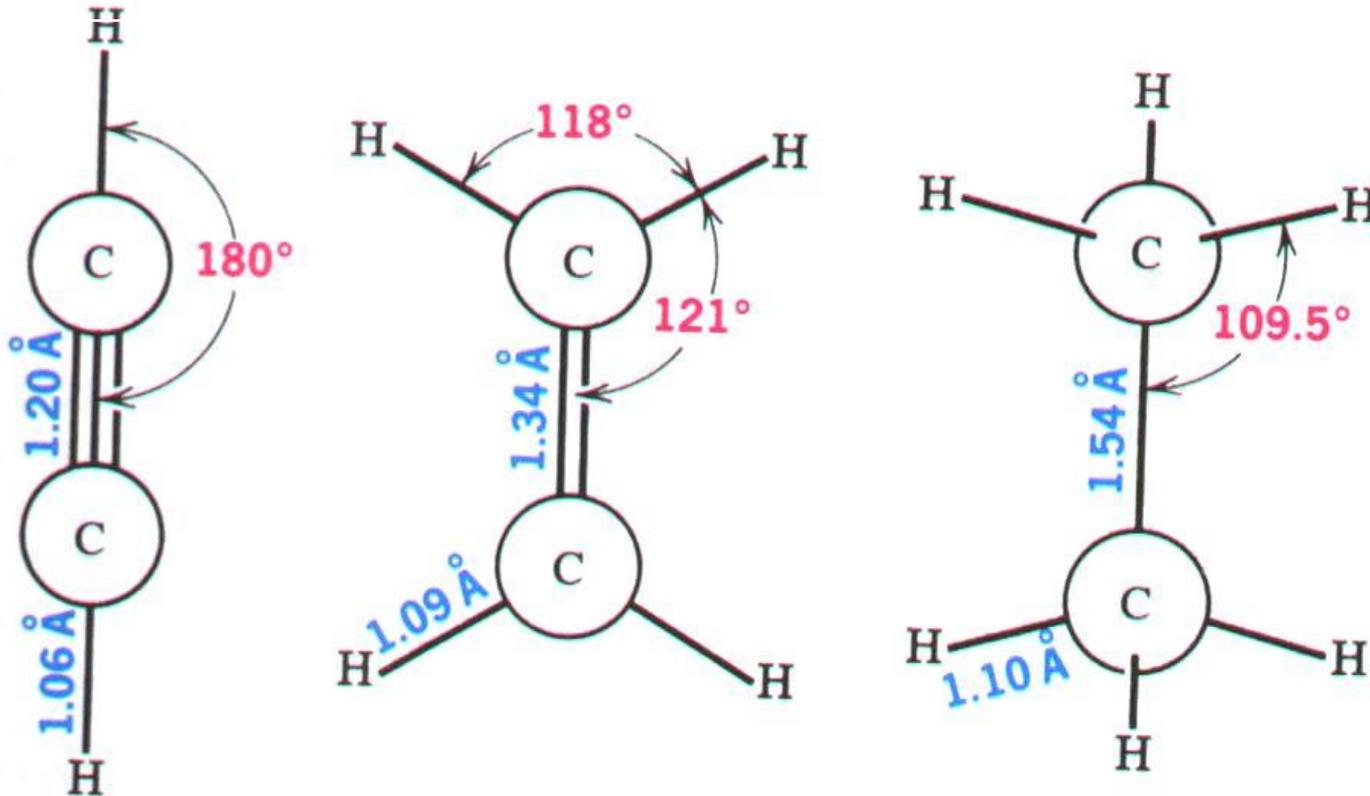


(c)



(d)

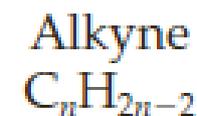
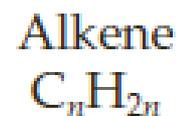
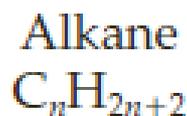
Ângulos e comprimentos de ligação nas moléculas de *etano*, *eteno* e *etino*



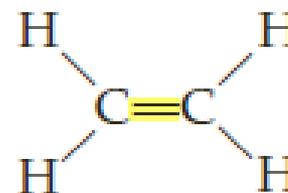
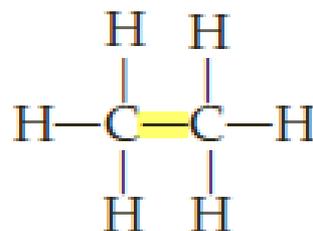
- Quanto maior o carácter s da orbital híbrida maior é a atracção ao núcleo e conseqüentemente menor é o comprimento da ligação

Chapter 11 The Unsaturated Hydrocarbons

General formulas:



Structural formulas:



Ethane
 (ethane)

Ethene
 (ethylene)

Ethyne
 (acetylene)

Molecular formulas:

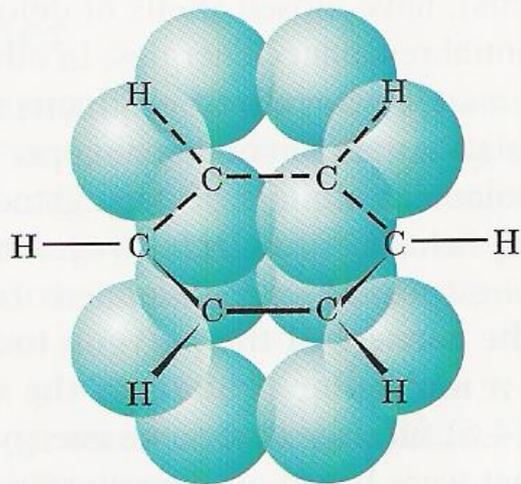


Condensed formulas:

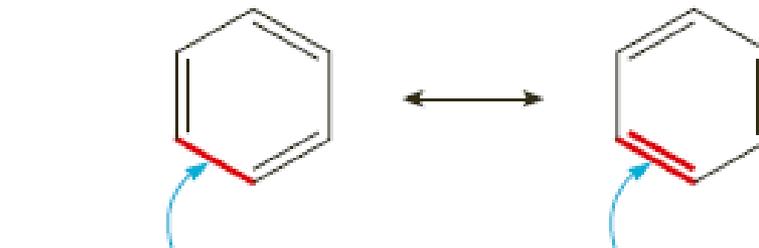


Compostos aromáticos

Hibridação sp^2 dos átomos de carbono na molécula do **Benzeno**



- ângulo de ligação C-C de 120°
- comprimento de ligação C-C de 139 pm
- sobreposição de orbitais p formando orbital molecular π (envolve 6 e⁻)



This bond is a single bond in one structure and a double bond in the second structure.

Overlapping p orbitals in benzene.

Os comprimentos de ligação entre os C são todos iguais (139 pm)

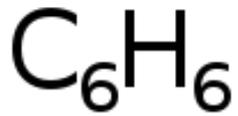
Ligação simples C-C (154 pm)

Ligação dupla C=C (134 pm)

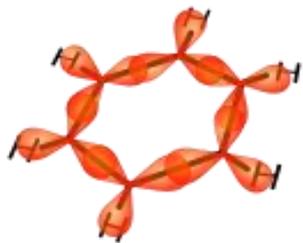
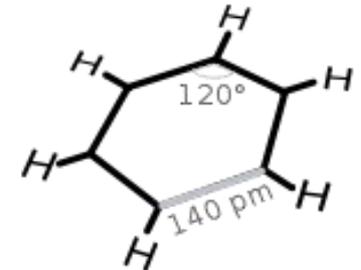
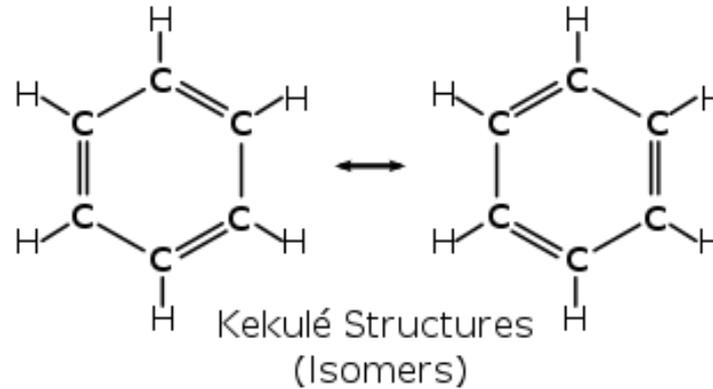
Nota: pm = picometro = 10^{-12} m

Benzeno

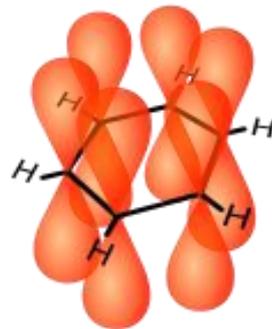
Deslocalização electrónica, híbridos de ressonância



Benzene
Molecular formula



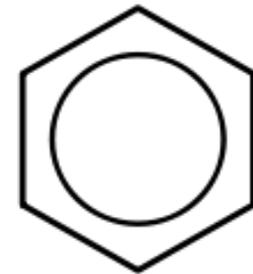
Sigma Bonds
 sp^2 Hybridized orbitals



6 p_z orbitals

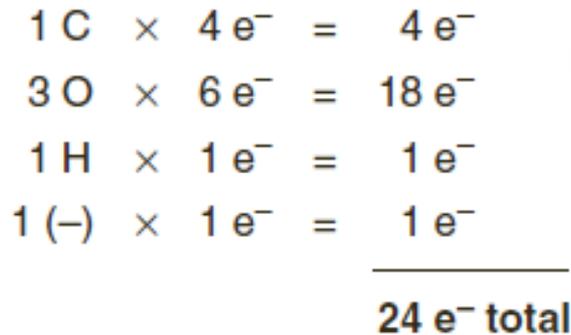


delocalized pi
system

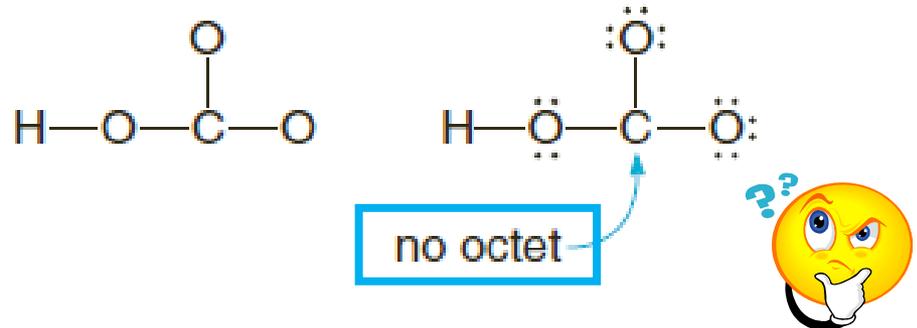


Benzene ring
Simplified depiction

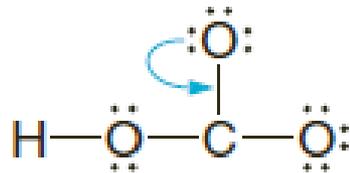
Haverá outras espécies químicas que são híbridos de ressonância?
 Ex: íão hidrogenocarbonato (ou bicarbonato) HCO_3^-



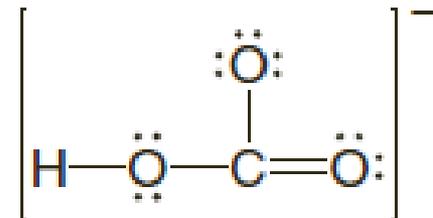
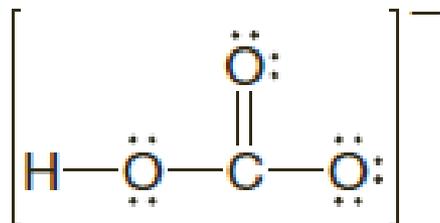
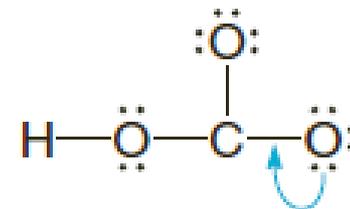
➔ Add bonds first... ➔ ...then lone pairs.



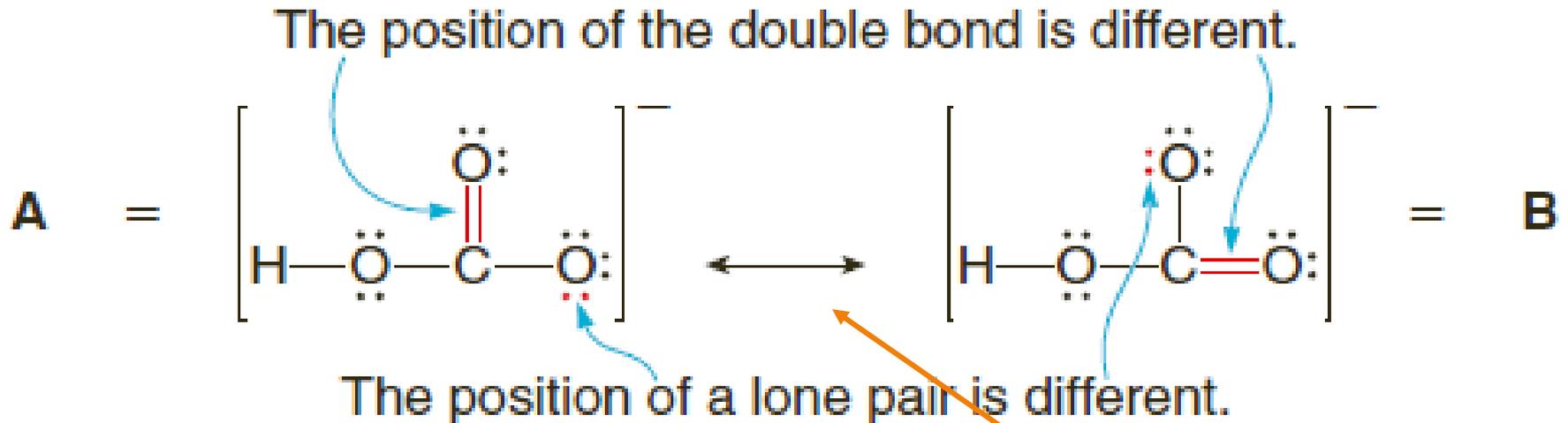
Converter um dos pares de eletrões não partilhados num par de eletrões partilhado formando dupla ligação, forma o íão:



ou



Há 2 estruturas de Lewis possíveis para o ião bicarbonato: **estruturas de ressonância**



- têm o mesmo arranjo de átomos
- diferente arranjo de electrões
- diferem na posição da dupla ligação

São designadas **formas limite**

Não é um equilíbrio!!!

Afinal qual a estrutura que representa o HCO_3^- ?

-nenhuma das duas, mas as duas são possíveis

O que melhor representa o HCO_3^- é uma forma híbrida, designada híbrido de ressonância

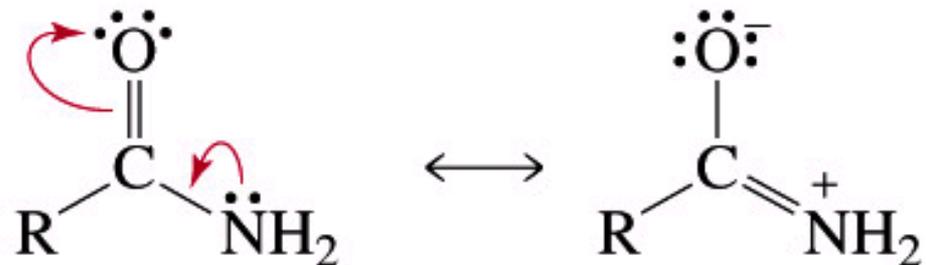
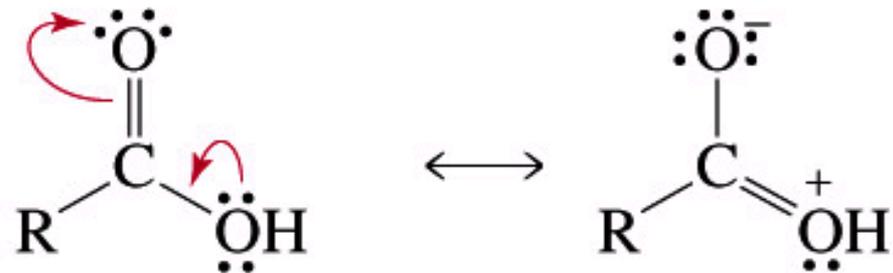
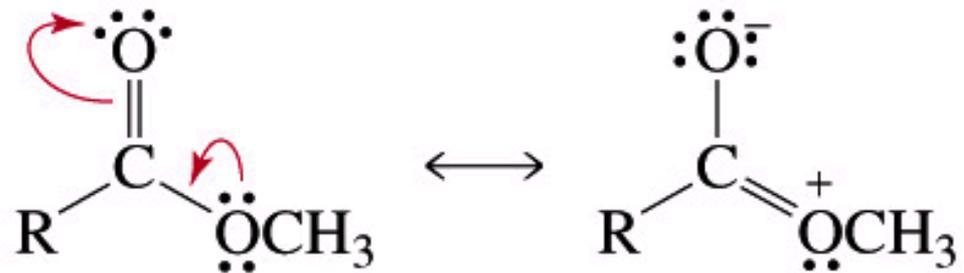
A verdadeira ligação é intermedia entre uma simples e uma dupla o que torna a molecula mais estável (com menor energia)

HÁ ESTABILIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA

Os eletrões da ligação dupla estendem-se ao logo das ligações onde ocorre ressonância, tornando-as mais fortes que uma ligação simples

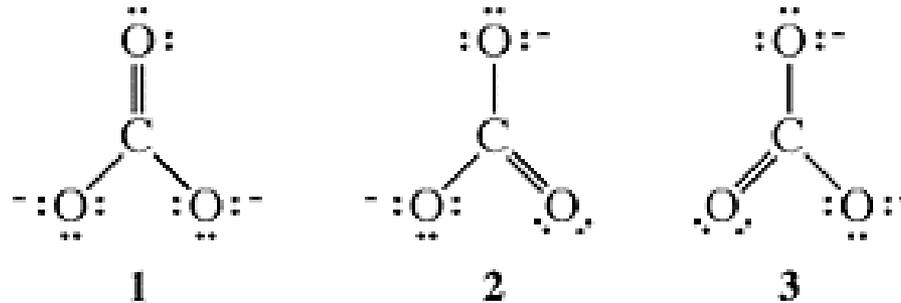
O híbrido de ressonância é descrito pelas duas formas limite (formas mesómeras)

Compostos com o grupo carbonilo apresentam ressonância:

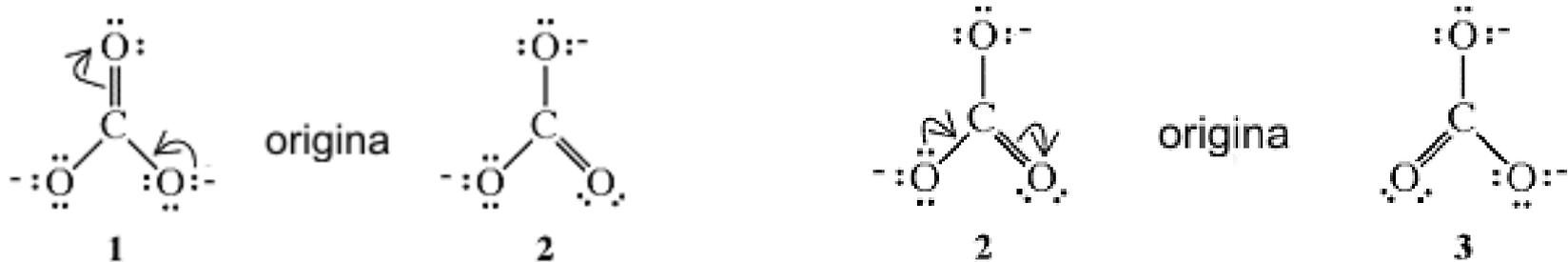


Exemplo do ião carbonato: CO_3^{2-}

Ressonância
(ou Mesomeria)

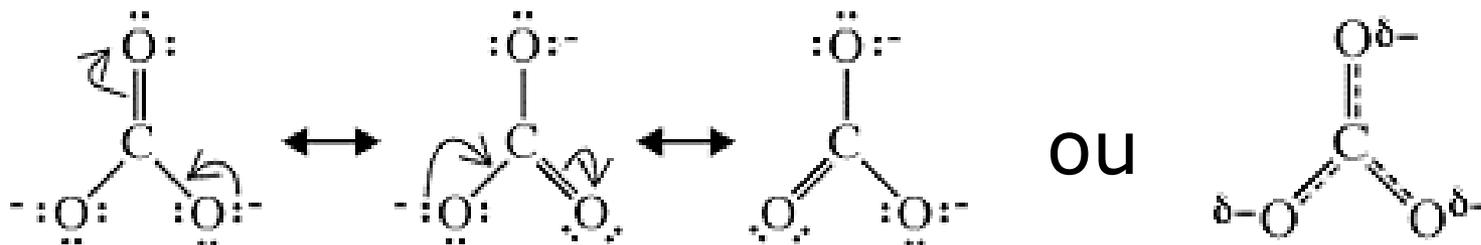


- 3 **estruturas de Lewis** equivalentes (formas limite)
- todos os átomos têm a configuração electrónica de gás nobre
- estruturas interconvertíveis (alterando a posição dos electrões)

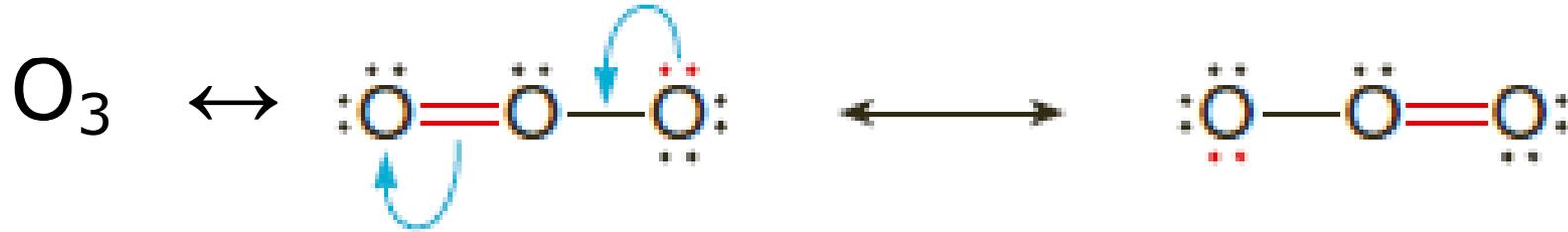


Que estrutura representa de modo correto o ião CO_3^{2-} ?

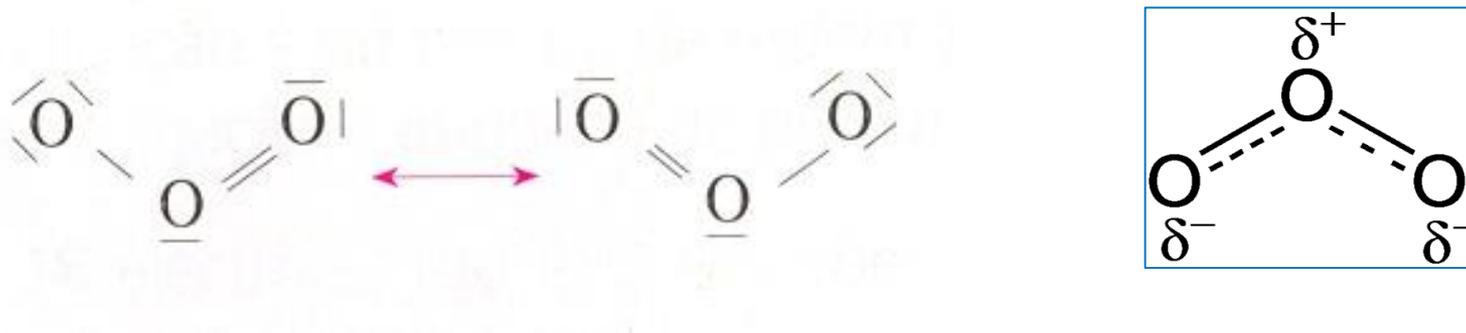
- Nenhuma das estruturas, por si só, representa corretamente o ião e explica as suas propriedades físico-químicas;
- Deve representar-se como um **híbrido de ressonância** (uma ponderação das formas limite)



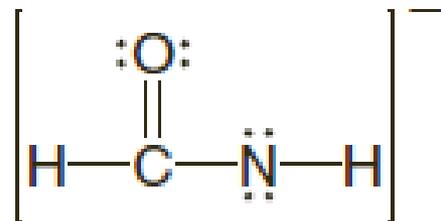
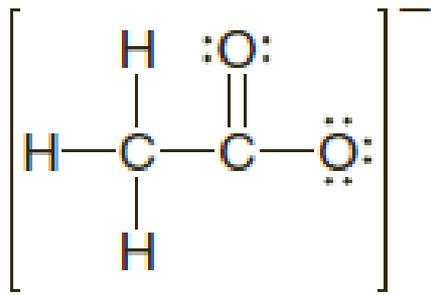
O ozono:



O ozono é uma molécula formada por três átomos de oxigénio, ligados entre si através de uma ligação simples e uma ligação dupla, ou vice-versa, ou seja, o ozono é um **híbrido de ressonância** que apresenta **geometria angular**.



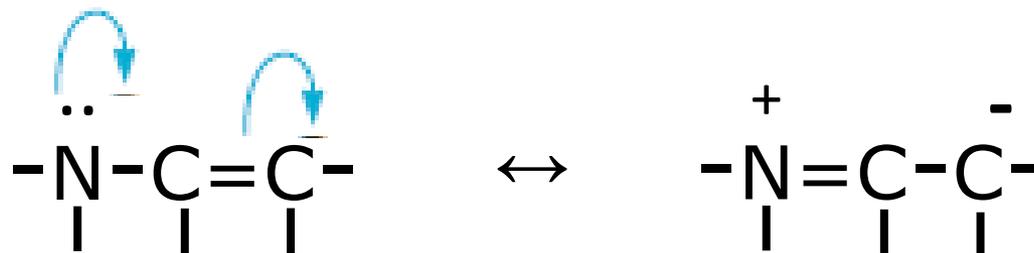
Compostos com deslocalização electrónica podem ser de diferentes tipos, iões ou moléculas:



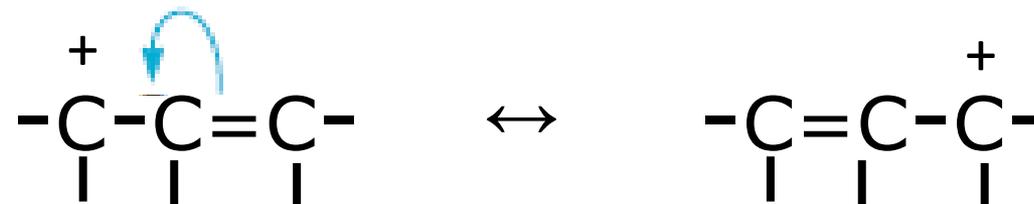
Se num híbrido de ressonância houver carga localizada, esta deverá continuar a existir embora possa estar localizada noutra dos átomos da estrutura

Sistemas conjugados são representados pelas suas formas limite

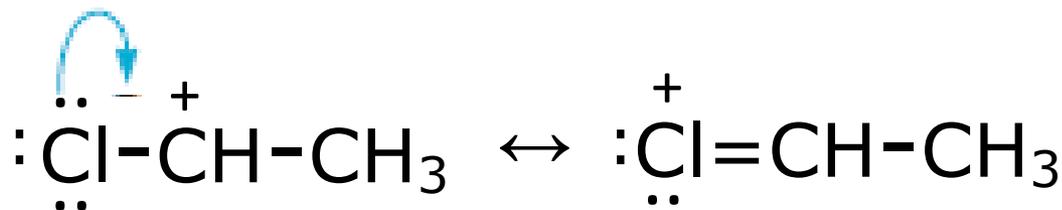
Uso de setas para indicar o movimento de electrões:



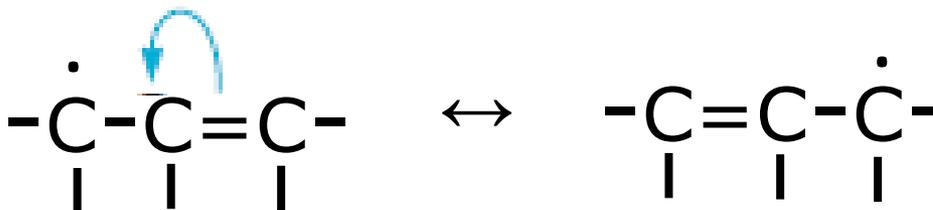
-uma orbital vazia adjacente a uma ligação dupla:



-uma orbital vazia atomo portador de um par de electrões livre:

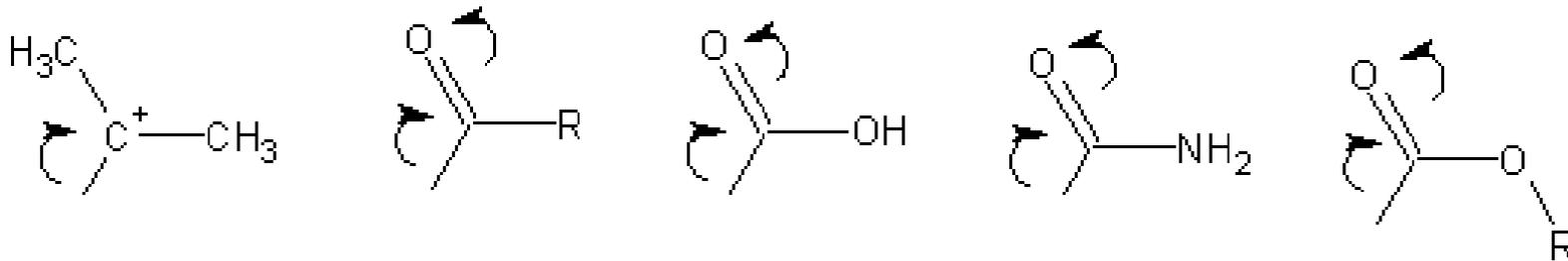


-atomo portador de um electrão impar adjacente a ligação dupla (radical):



Grupos aceitadores e dadores de elétrons

• Aceitadores



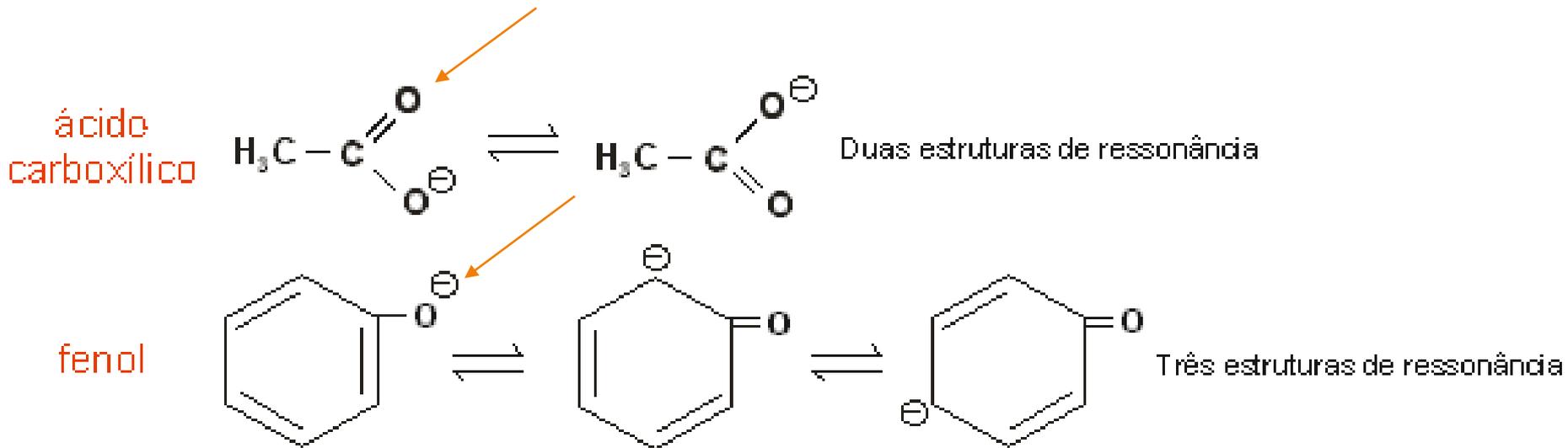
• Dadores



Exercícios

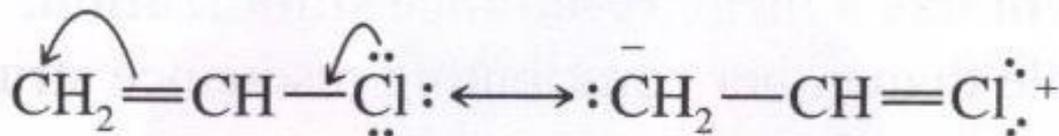
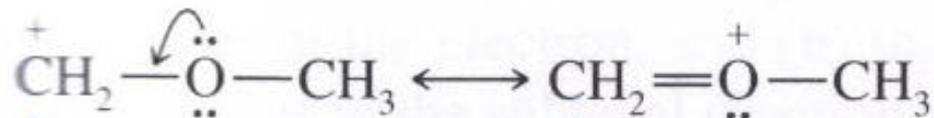
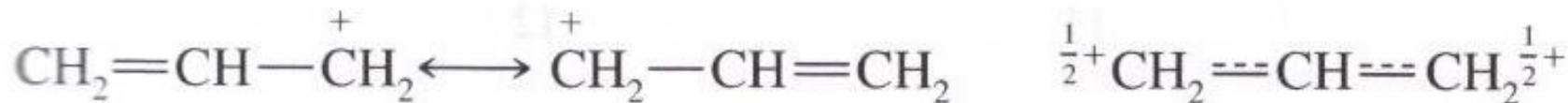
Como se representam os híbridos?

-usar setas...



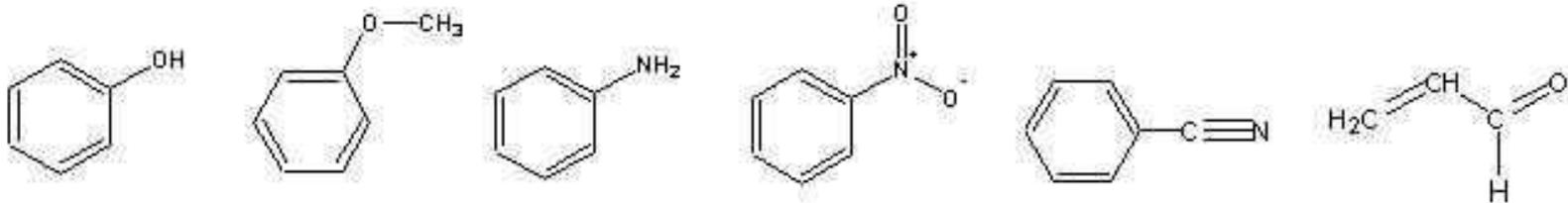
Exercícios

Escreva o híbrido de ressonância das moléculas



Exercícios

Desenhe os híbridos de ressonância mais importantes para os híbridos seguintes:



O anião benzoato é um híbrido de ressonância com muitas estruturas contribuintes. Apresentam-se na figura algumas destas estruturas:

