

# Química Orgânica Aplicada a Biologia

## Aula 1

---

Estrutura Eletrônica e ligação  
química

# 1. Introdução: O átomo

- Os átomos são formados por nêutrons, prótons e elétrons:
  - Prótons – partículas carregadas positivamente;
  - Nêutrons – não possuem carga;
  - Elétrons – partículas carregadas negativamente e encontram-se circulando o núcleo;
  - Balanço:  $n^{\circ}$  prótons =  $n^{\circ}$  de elétrons  $\rightarrow$  portanto, o átomo é eletricamente neutro.
    - Prótons + nêutrons – constituem o núcleo atômico e virtualmente são responsáveis pela massa atômica (99,9%).
    - Massa do próton:  $1,673 \times 10^{-27}$  kg
    - Massa do nêutron:  $1,675 \times 10^{-27}$  kg
    - Massa do elétron:  $9,109 \times 10^{-31}$  kg ( $\approx 1/1836$  da  $m_{p^+}$ )

# 1. Introdução: O Carbono

- Eletrosfera: volume ocupado pelos elétrons – é extremamente maior do que o ocupado pelo núcleo;
- Uma vez que os elétrons são responsáveis por praticamente todo o volume dos átomos, eles têm um papel predominante sobre as propriedades químicas e físicas dos elementos e compostos químicos;

• A estimativa de distribuição do carbono na terra é de:

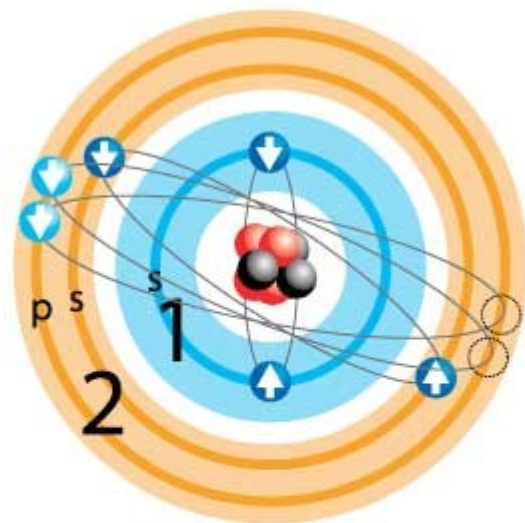
**Biosfera, oceanos e atmosfera:**  $3,7 \times 10^{18}$  mols

**Crosta:**

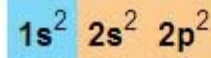
Carbono orgânico:  $1,1 \times 10^{21}$  mols

Carbonatos:  $5,2 \times 10^{21}$  mols

**Manto:**  $1,0 \times 10^{24}$  mols

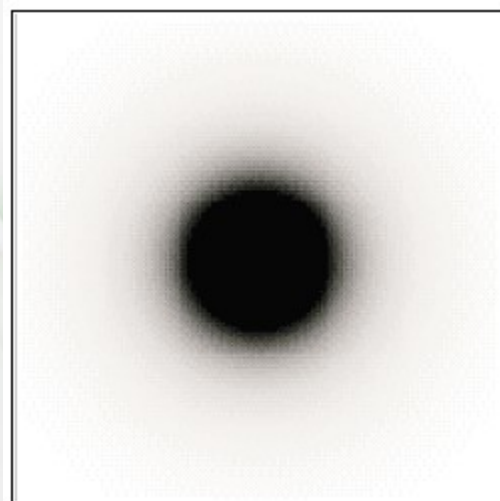
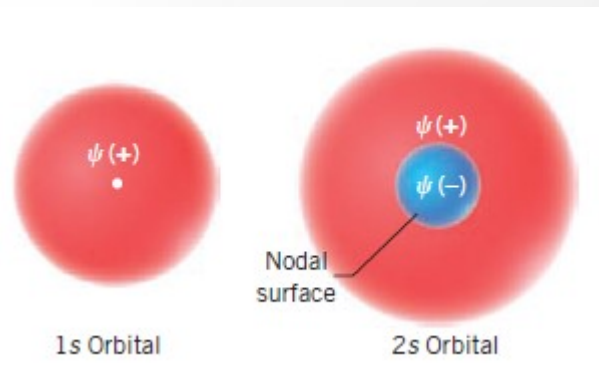


6 - Carbon (C)

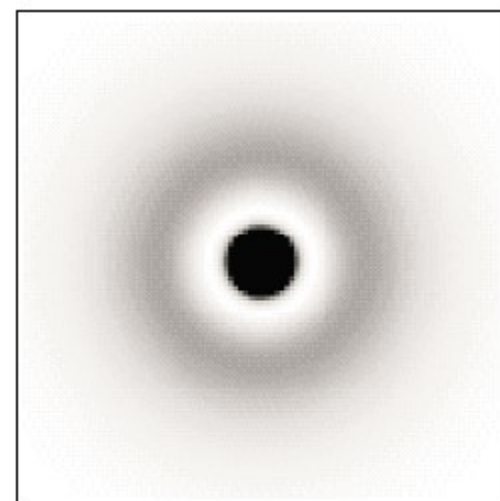


## 2. Orbitais atômicos

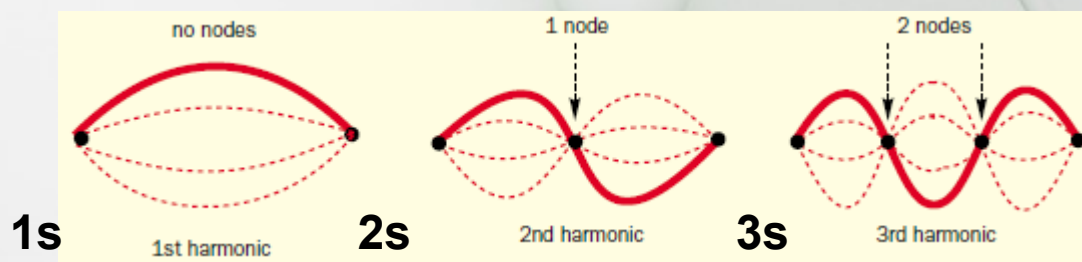
- Definição: o orbital é a região do espaço onde é mais provável encontrar um elétron;
- Os orbitais atômicos são designados pelas letras: **s**, **p** **d** e **f**;
- Orbital **s**:
  - Forma: esférica;



density plot of 1s orbital

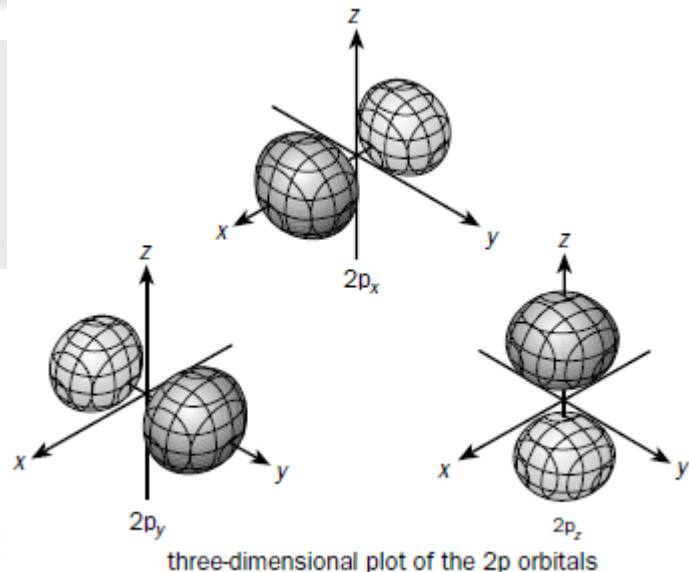
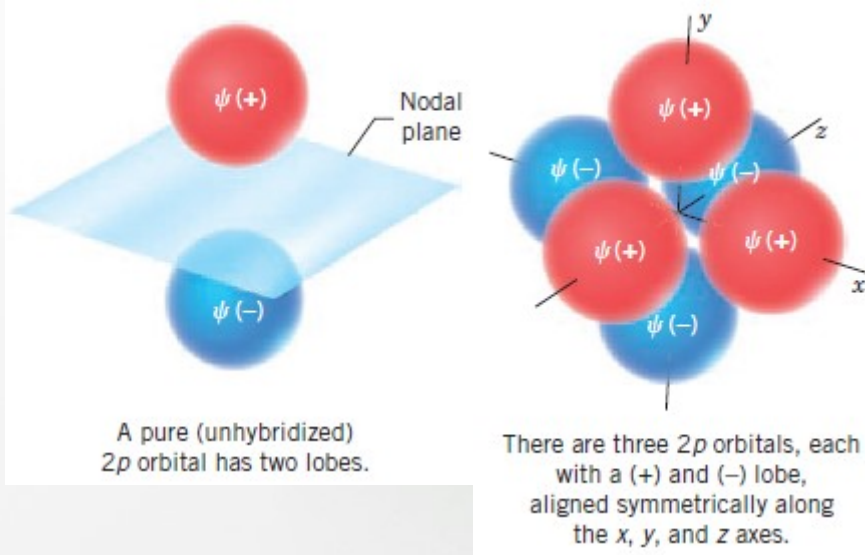


density plot of 2s orbital

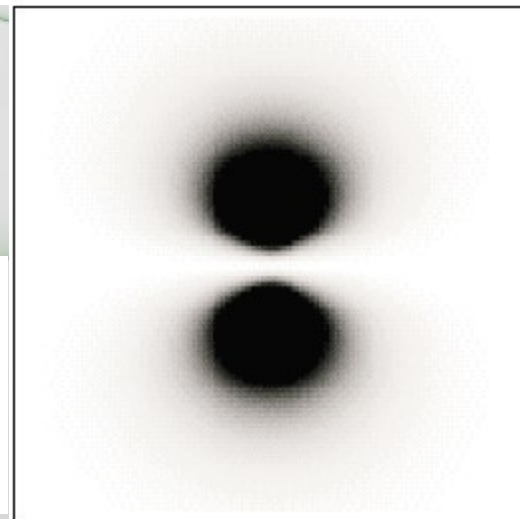
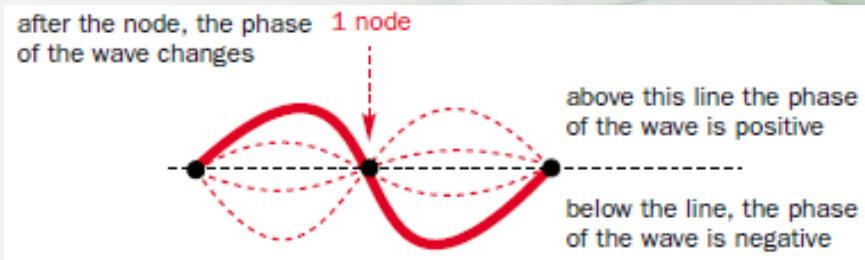


## 2. Orbitais atômicos

- Orbital **p**:
  - Forma: alteres distribuídos sobre os três eixos cartesianos:



- $\Psi_{(+)}$ : Fase (+)
- $\Psi_{(-)}$ : Fase (-)



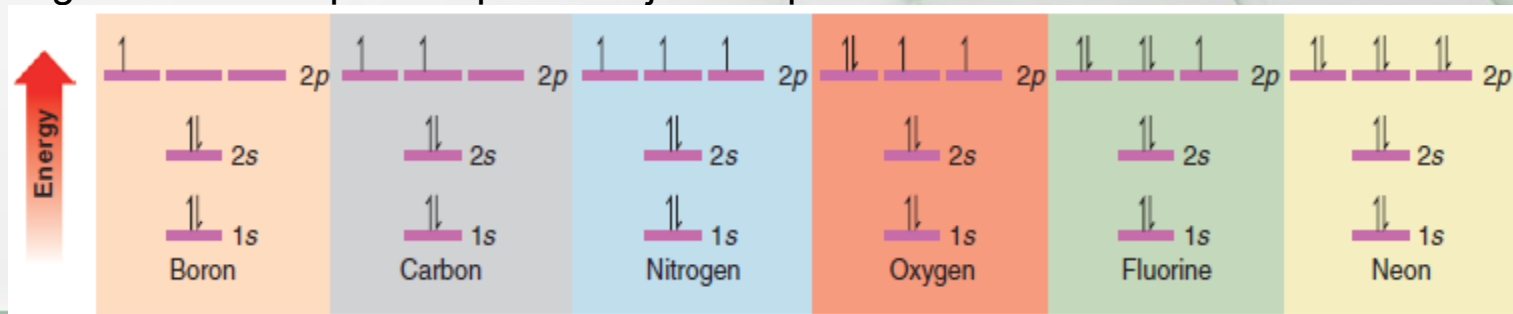
## 2. Orbitais atômicos: Configuração eletrônica

- **Configuração eletrônica: orbitais s e p:**

- Elétrons 1s tem menor energia porque estão mais próximos do núcleo;
- Elétrons 2s são os próximos de menor energia;
- Elétrons dos orbitais 2p tem igual energia\* entre si e possuem maior energia do que os 2s;

- **Preenchimento dos orbitais atômicos (OA):**

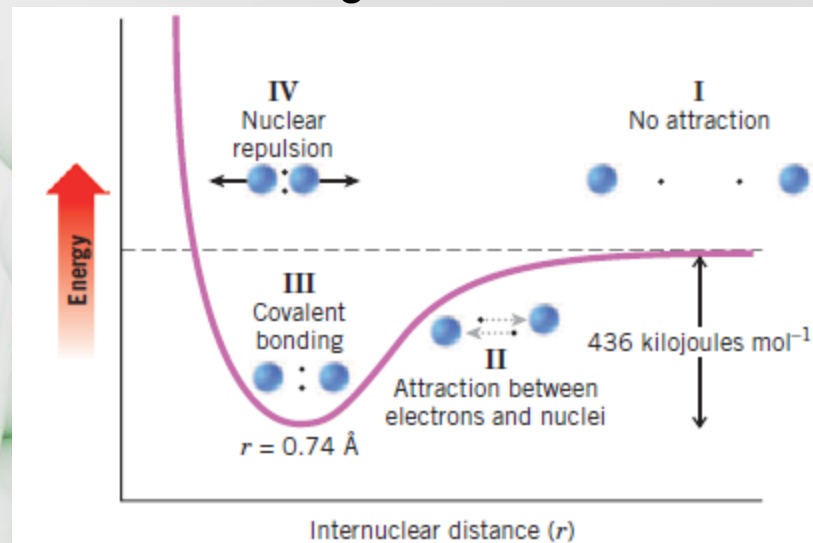
- Os orbitais são preenchidos de forma que os orbitais de menor energia são preenchidos primeiro (Princípio de Aufbau);
- Princípio da exclusão de Pauli: um máximo de dois elétrons pode ser colocado em cada orbital, mas somente quando os spins dos elétrons estão emparelhados ( $+1/2; -1/2$ );
- Regra de Hund: para os orbitais de igual energia (degenerados), o preenchimento é feito elétron por elétron para cada orbital,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ , até cada orbital degenerado conter um elétron. Então inicia-se o preenchimento do segundo elétron a cada orbital degenerado até que os spins estejam emparelhados.



\* Orbitais de igual energia, como os 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ) são chamados orbitais degenerados.

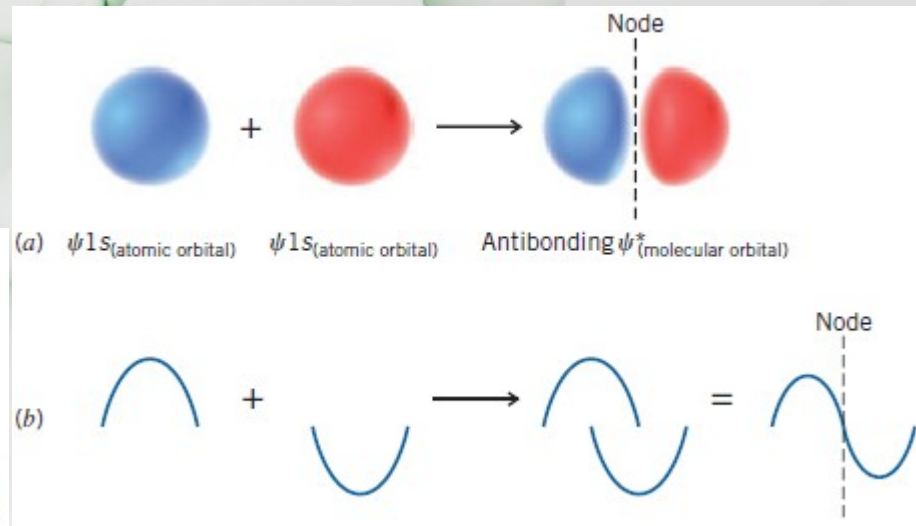
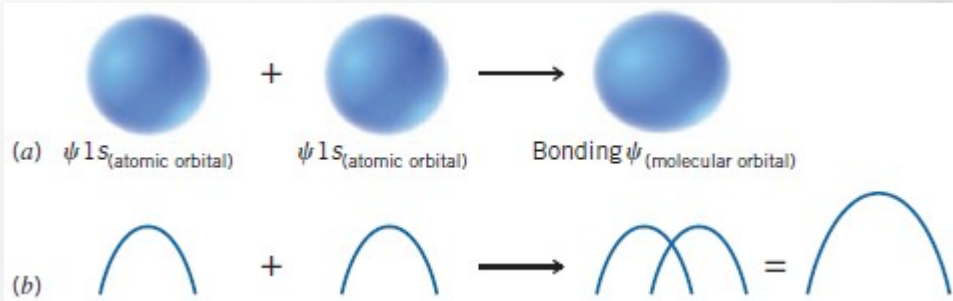
## 2.1. Formação de uma ligação: molécula de H<sub>2</sub>

- Orbitais atômicos proveem um meio para entender como os átomos formam as ligações covalentes.
  - Consideremos um caso muito simples – a formação de uma ligação entre dois átomos de hidrogênio para formar uma molécula de hidrogênio:
    - **I**: Os dois átomos de hidrogênio estão tão separados que a energia total é simplesmente aquela dos dois átomos isolados;
    - **II**: A formação da ligação covalente reduz a energia geral do sistema. Cada núcleo aumentando a atração pelo elétron do outro;
    - **III**: Ligação covalente. Tal distância internuclear é um balanço ideal que permite que os elétrons possam ser compartilhados entre ambos os átomos;
    - **IV**: Se os núcleos são movidos para uma distância inferior a 0,74Å, a repulsão predomina.



# 3. Orbitais Moleculares

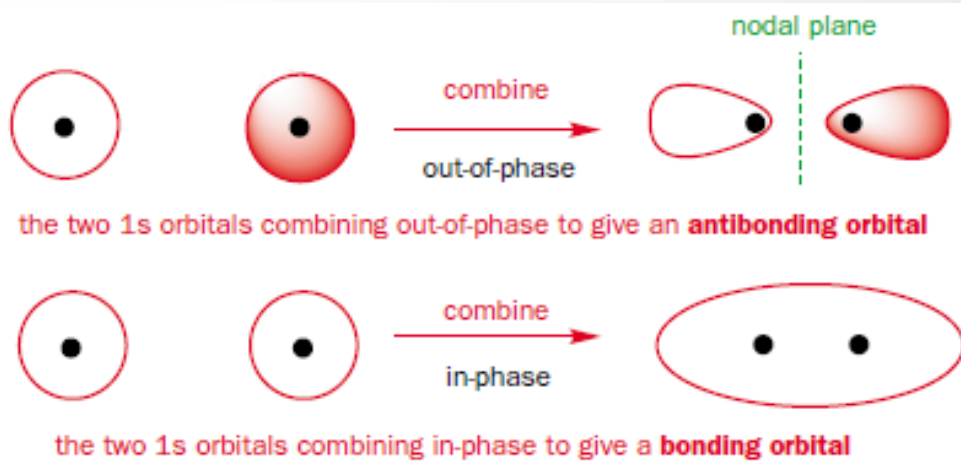
- Definição: um orbital molecular (OM) representa uma região do espaço onde um ou mais elétrons de uma molécula são mais prováveis de serem encontrados.
- Formação de OM: ocorre pela combinação de orbitais atômicos. O número de orbitais moleculares que resulta da combinação é sempre igual ao número de orbitais atômicos que se combinam.
  - Orbital molecular ligante ( $\Psi_{(+)}$ ): resulta da sobreposição de orbitais de mesma fase;
  - Orbital molecular antiligante ( $\Psi_{(-)}$ ): resulta da sobreposição de orbitais de fase oposta.
- Exemplo: formação da molécula de  $H_2$ :**



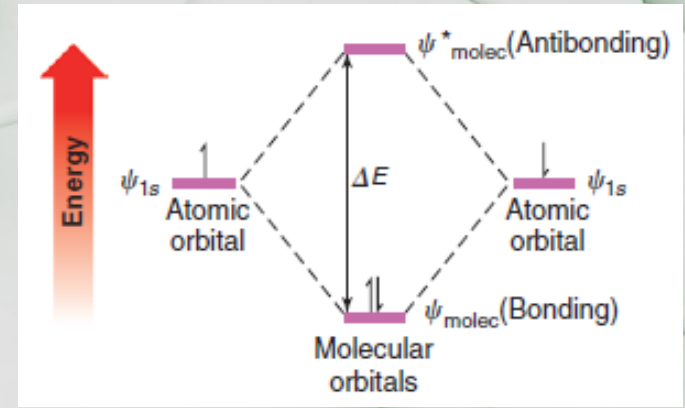
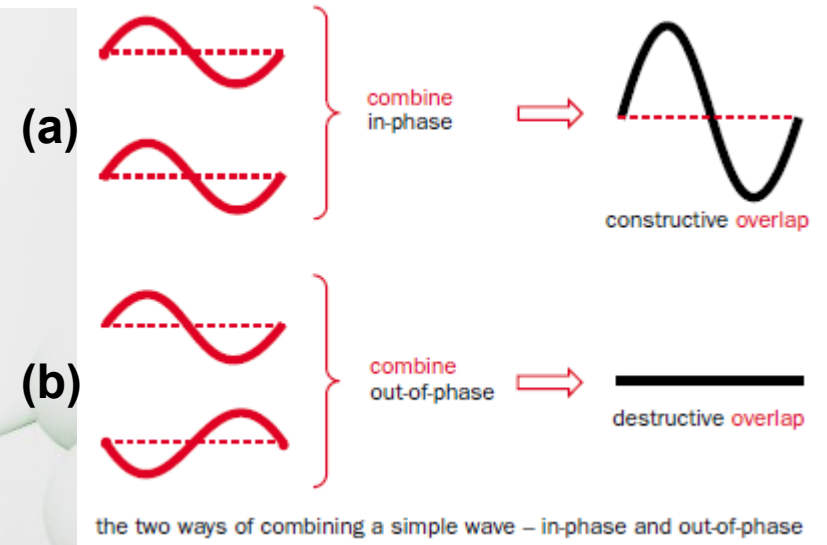


# 3. Orbitais Moleculares: molécula de H<sub>2</sub>

- Sobreposição de orbitais atômicos:
  - Interferência construtiva (a);
  - Interferência destrutiva (b).

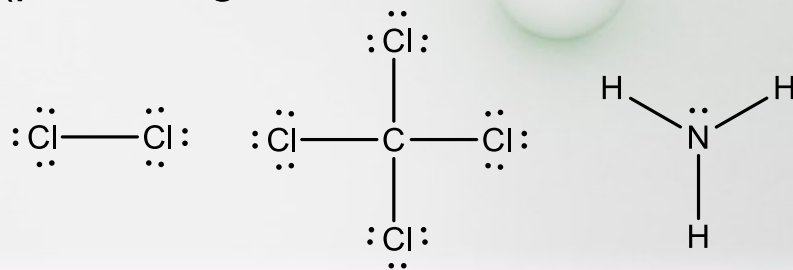


- Diagrama de energia para a molécula de Hidrogênio. Combinação de dois orbitais atômicos,  $\Psi_{1s}$ , resultando em dois orbitais moleculares,  $\Psi_{\text{molec lig}}$  e um  $\Psi_{\text{molec antilig}}$ . A energia de um  $\Psi_{\text{molec lig}}$  é menor do o que a dos orbitais atômicos separados, e este orbital contém dois elétrons



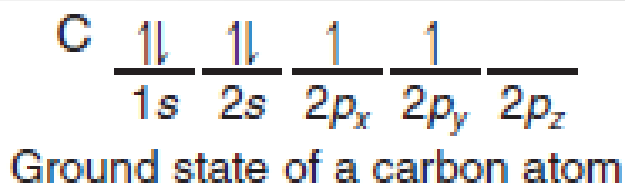
## 4. A Ligação Covalente

- Uma ligação é denominada covalente quando os átomos envolvidos compartilham um ou mais pares de elétrons. Normalmente, a diferença de eletronegatividade entre os átomos que formam uma ligação covalente é pequena ou nula;
- Exemplos de moléculas formadas por ligações covalentes:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ;
  - $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}$ :  $1s^2; 2s^2; 2p^5$  :  $7e^-$  na camada de valência. O átomo de cloro precisa de  $1e^-$  apenas para adquirir a configuração do gás nobre mais próximo (Argônio,  $\text{Ar}$ :  $1s^2; 2s^2; 2p^6; 3s^2; 3p^6$  );
  - $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}$ :  $1s^2; 2s^2; 2p^3$  :  $5e^-$  na camada de valência;  $\text{H}$ :  $1s^1$  :  $1e^-$  na camada de valência.
  - $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}$ :  $1s^2; 2s^2; 2p^2$  :  $4e^-$  na camada de valência;  $\text{H}$ :  $1s^1$  :  $1e^-$  na camada de valência. (próximo gás nobre Neônio,  $\text{Ne}$ :  $1s^2; 2s^2; 2p^6$  );

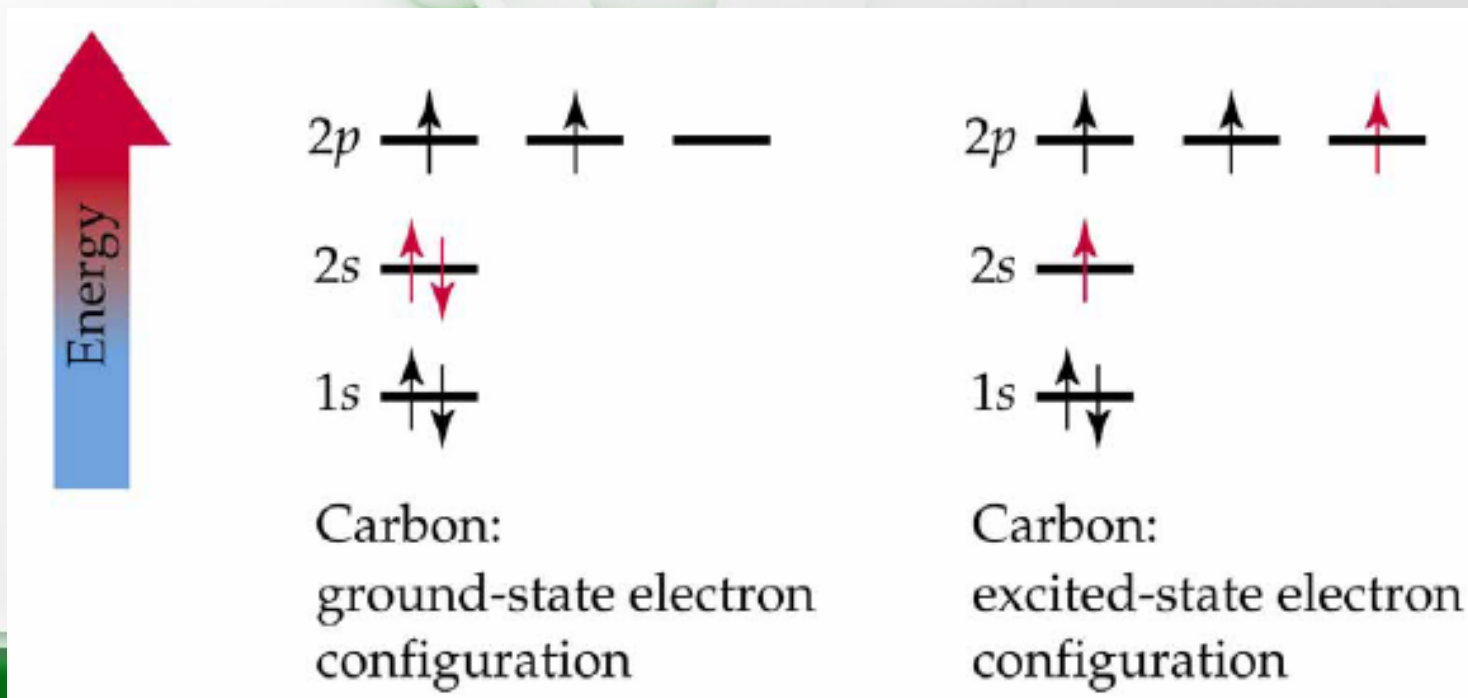


## 4. O Átomo de Carbono: hibridização

- O carbono, um dos elementos mais abundantes na natureza, pertence ao Grupo 14 e possui **número atômico 6** e **massa atômica 12,011**.
- Abaixo temos a distribuição eletrônica do átomo de Carbono no estado fundamental: **C:  $1s^2; 2s^2; 2p^2$**

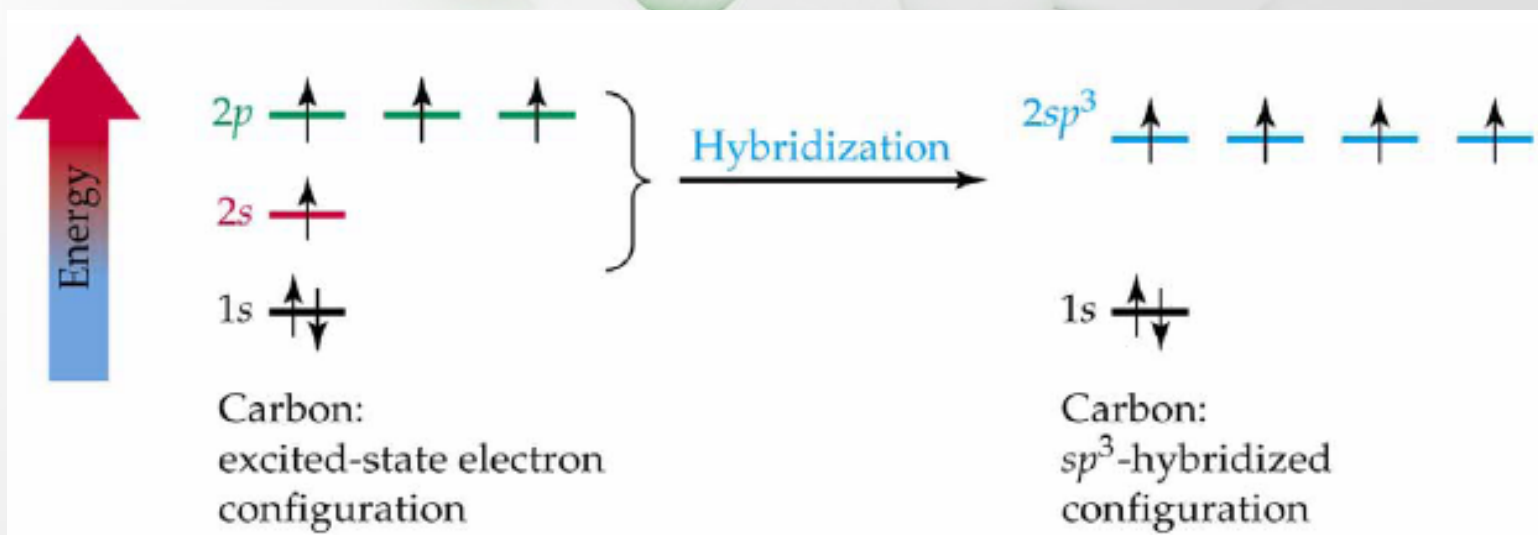


- Configurações eletrônicas do Carbono no estado fundamental e excitado:



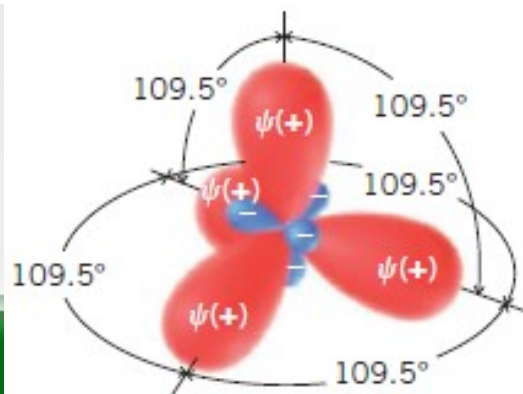
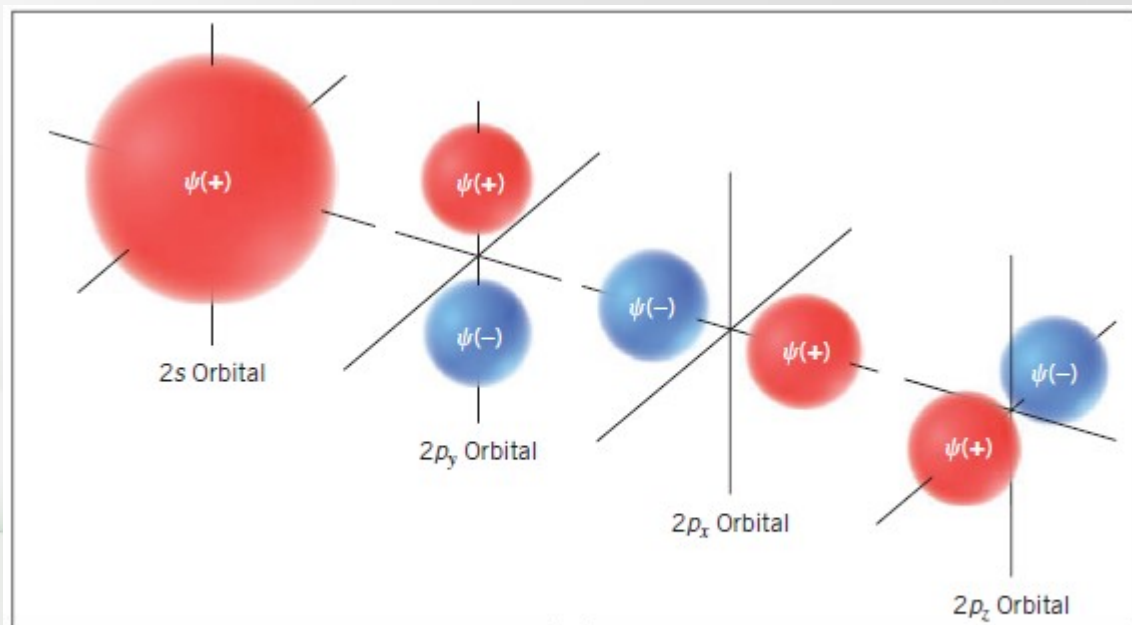
## 4. O Átomo de Carbono: hibridização

- No Carbono, a hibridização orbital, em termos simples, é nada mais que uma aproximação matemática que envolve a combinação individual de funções de onda para os orbitais **s** e **p** para obter funções de onda para novos orbitais. Estes novos orbitais tem, em proporções variadas, as propriedades dos orbitais originais tomados separadamente. Estes novos orbitais são chamados **orbitais híbridos**.
- Hibridização do carbono: promoção de um elétron do nível **2s** para **2p<sub>z</sub>**



## 4.1. O Átomo de Carbono: hibridização : $sp^3$

- No Carbono as funções de onda para os orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  do estado fundamental do carbono são misturadas para formar quatro novos orbitais equivalentes  $2sp^3$ ;
- A designação  $sp^3$  significa que o orbital híbrido tem **uma parte do caráter do orbital s e três partes do caráter do orbital p** (25% de **s** e 75% de **p**);
- O resultado matemático é que para os quatro orbitais  $2sp^3$  os ângulos de orientação com respeito um ao outro são  $109,5^\circ$ .

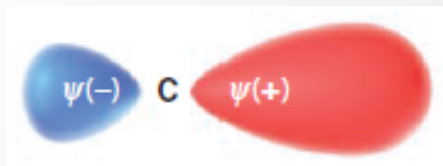


Four  $sp^3$  hybrid orbitals.

## 4.1.1. Formação do metano

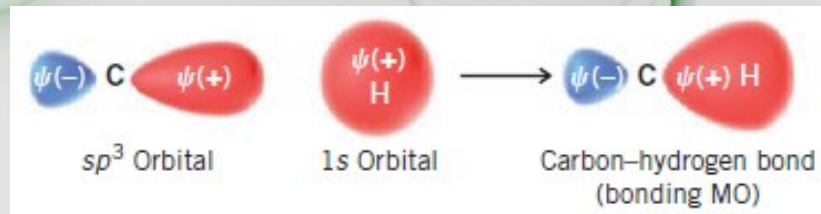
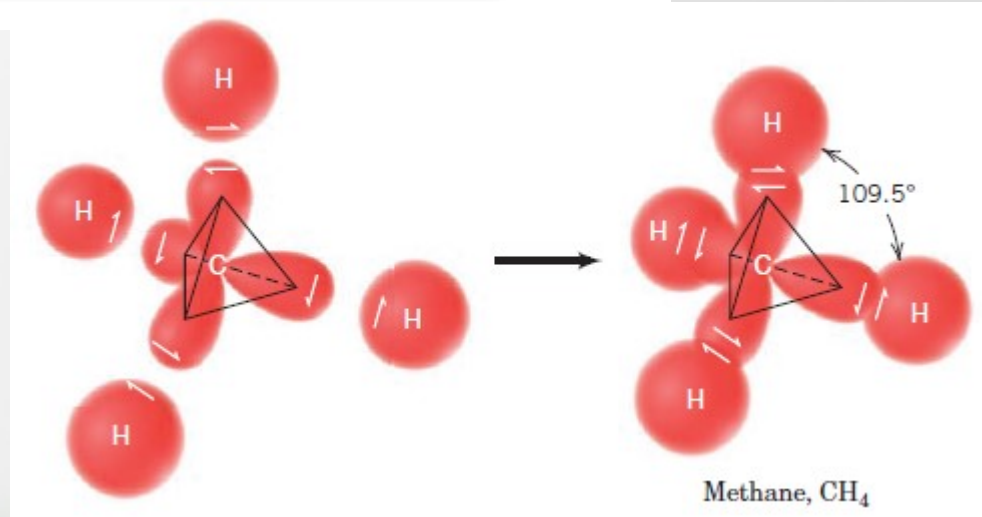
- Formação hipotética do metano através dos átomos de carbono hibridizados em  $sp^3$  e quatro átomos de hidrogênio:

- A forma de um orbital  $sp^3$ :



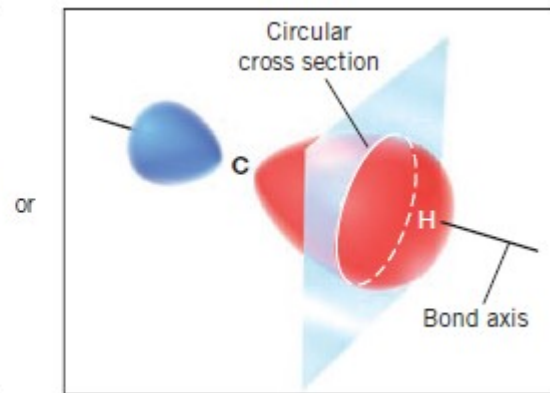
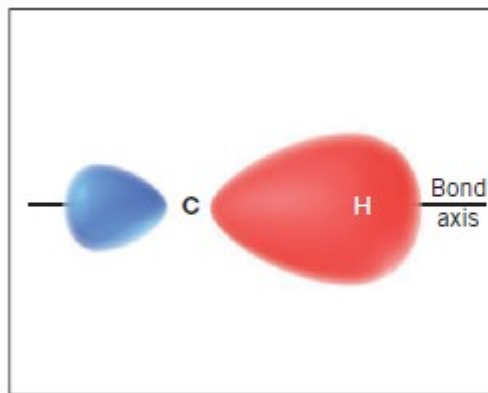
- Devido a um orbital  $sp^3$  ter mais caráter de um orbital  $p$ , o lobo positivo de um orbital  $sp^3$  é grande e se estende relativamente longe do núcleo do carbono. É o lobo positivo de um orbital  $sp^3$  que se sobrepõe com o orbital  $1s$  positivo de um hidrogênio para formar o orbital molecular ligante de uma ligação carbono-hidrogênio:

- Resulta em uma ligação bastante forte, devido a este tipo de sobreposição.

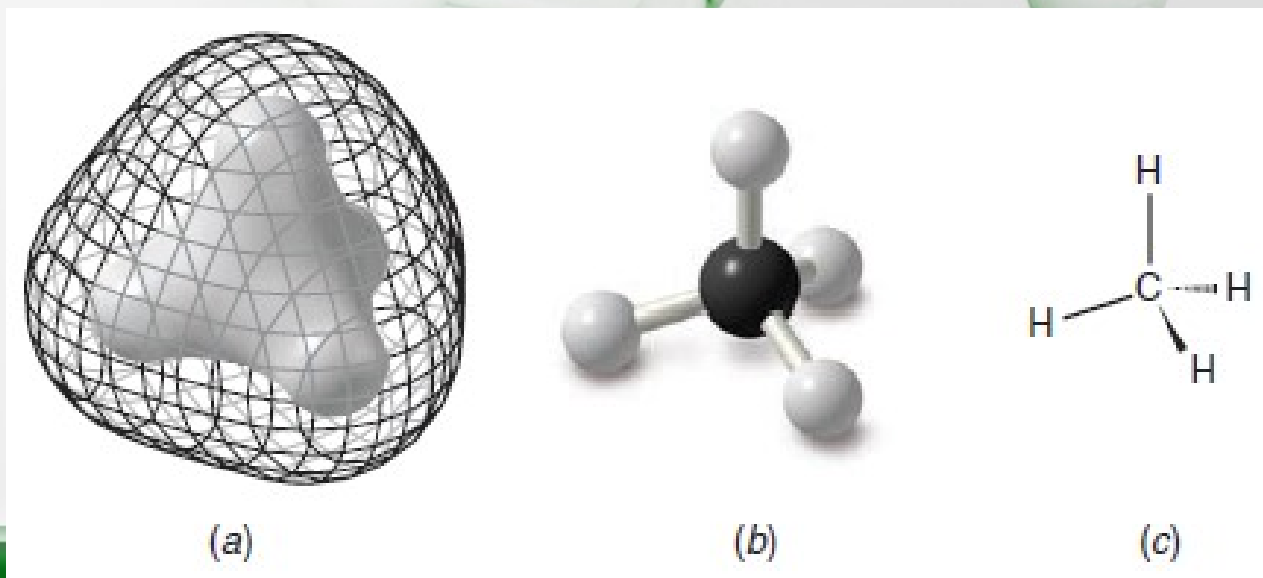


## 4.1.1. Formação do metano e do etano

- A ligação formada através da sobreposição de um orbital  $sp^3$  e um orbital  $1s$  é um exemplo de ligação sigma ( $\sigma$ ). Todas as ligações simples são do tipo Sigma.

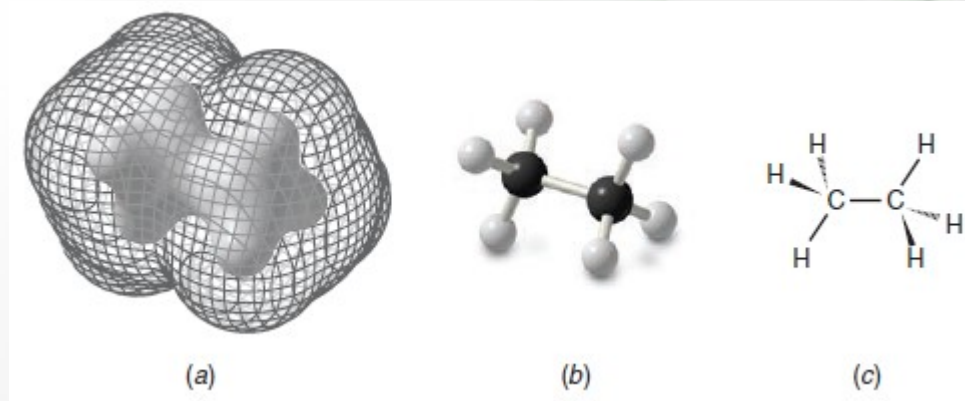


- Estrutura do metanol, baseada em cálculos de mecânica quântica. A superfície interna sólida representa uma região de alta densidade de elétrons.

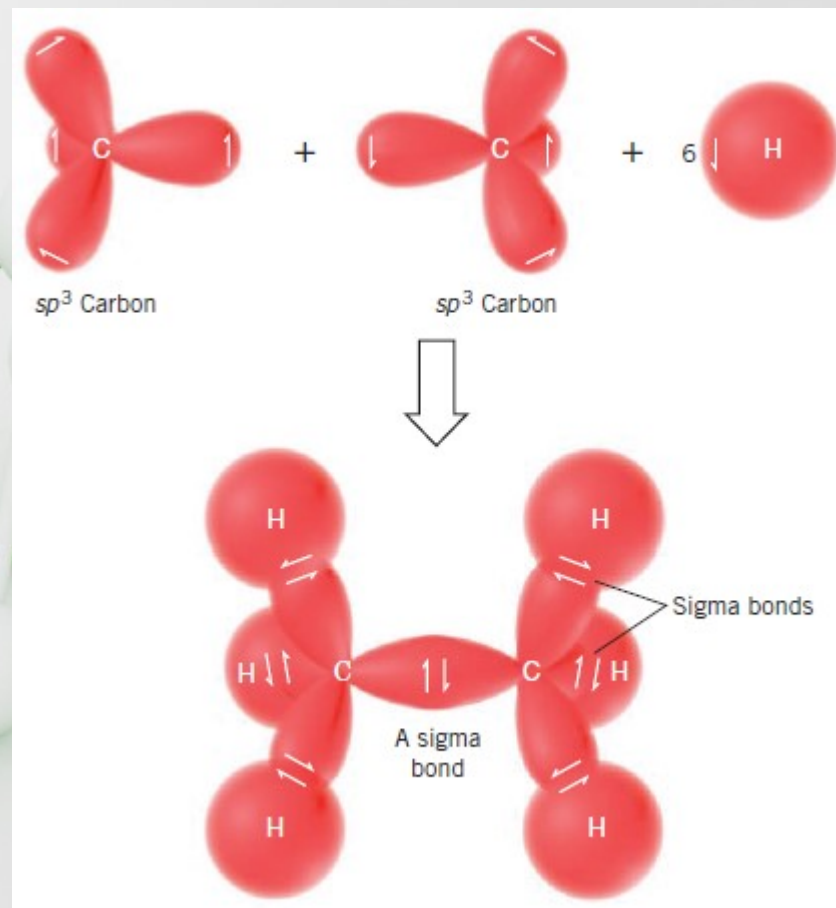


## 4.1.1. Formação do etano

- A formação hipotética dos orbitais moleculares ligantes do etano através de dois átomos de carbonos hibridizados em  $2sp^3$  e seis átomos de Hidrogênio  $1s$ . Todas as ligações são do tipo sigma ( $\sigma$ ).
- A estrutura do etano, baseada em Cálculos de mecânica quântica:



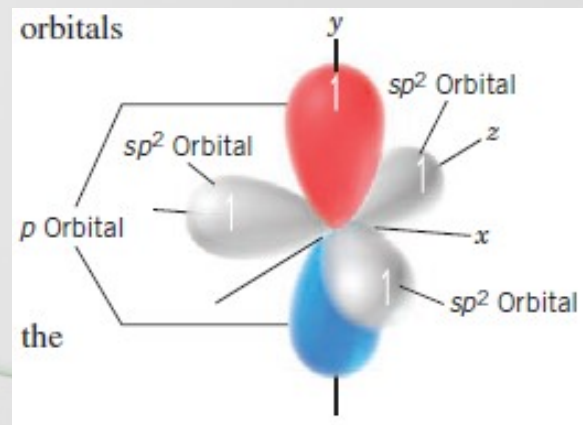
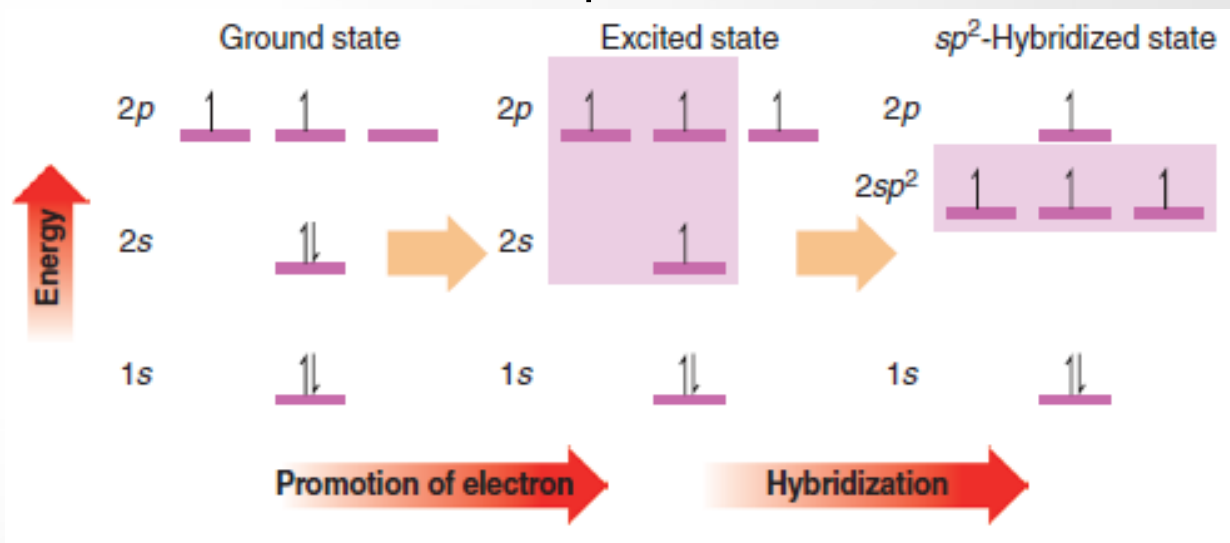
- Mapa de potencial eletrostático do etano:





## 4.2. O Átomo de Carbono: hibridização em $sp^2$

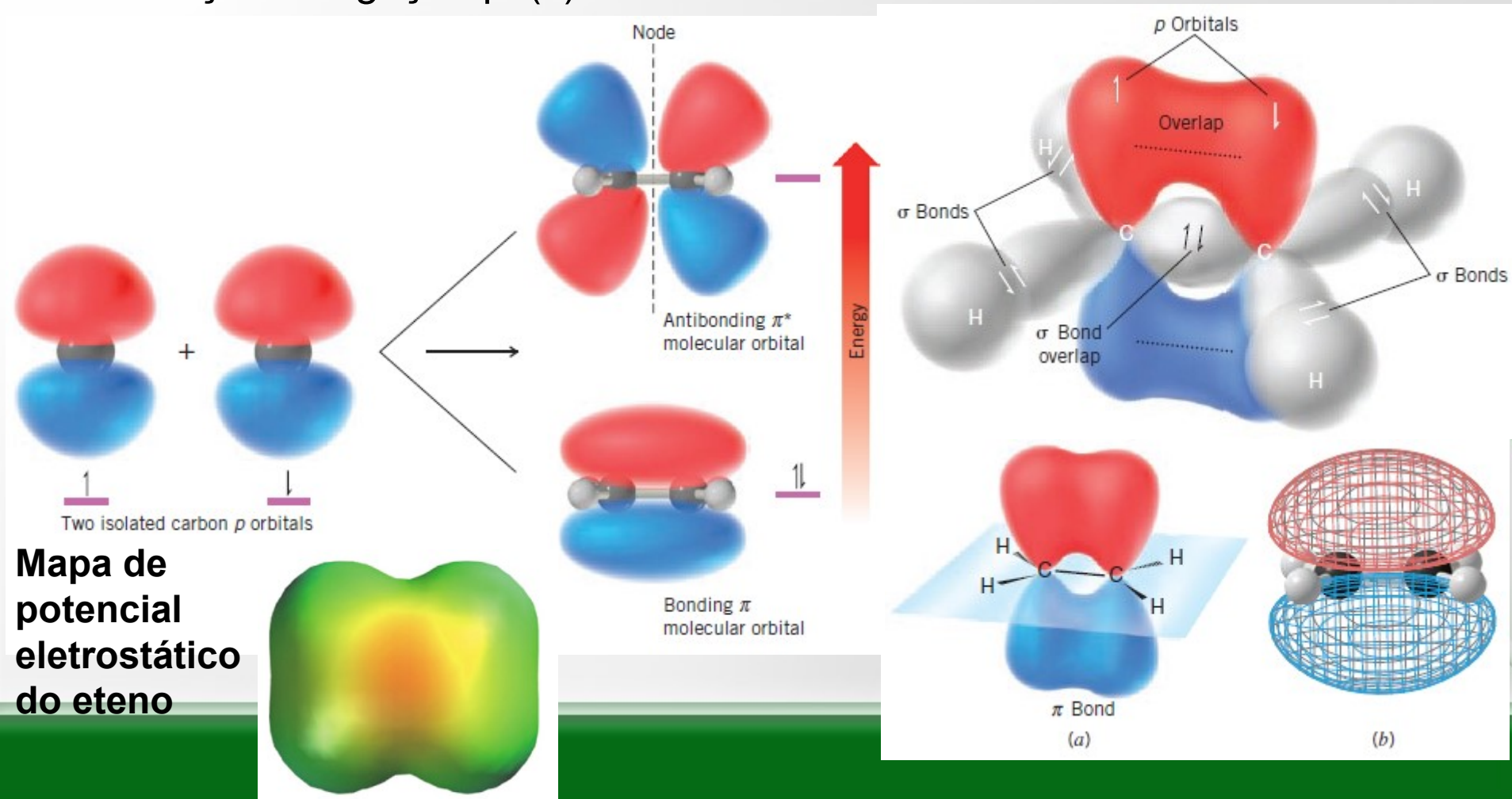
- Matematicamente, a mistura de orbitais que fornece os orbitais  $sp^2$  pode ser visualizada no esquema abaixo:



- O orbital **2s** é misturado ou hibridizado com dois orbitais **2p** (**2p<sub>x</sub>** e **2p<sub>y</sub>**). Um orbital 2p (**2p<sub>z</sub>**) é deixado fora da mistura ou não hibridizado;
- Os três orbitais hibridizados que resultam da hibridização são direcionados para os vértices de um triângulo (com ângulos de  $120^\circ$  entre eles). O orbital 2p do carbono que não é hibridizado é perpendicular ao plano do triângulo formado;
- Os orbitais  $2sp^2$  tem uma contribuição de 33% de 2s e 66% de 2p.

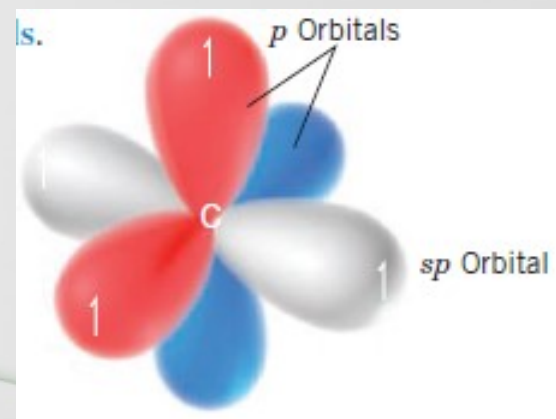
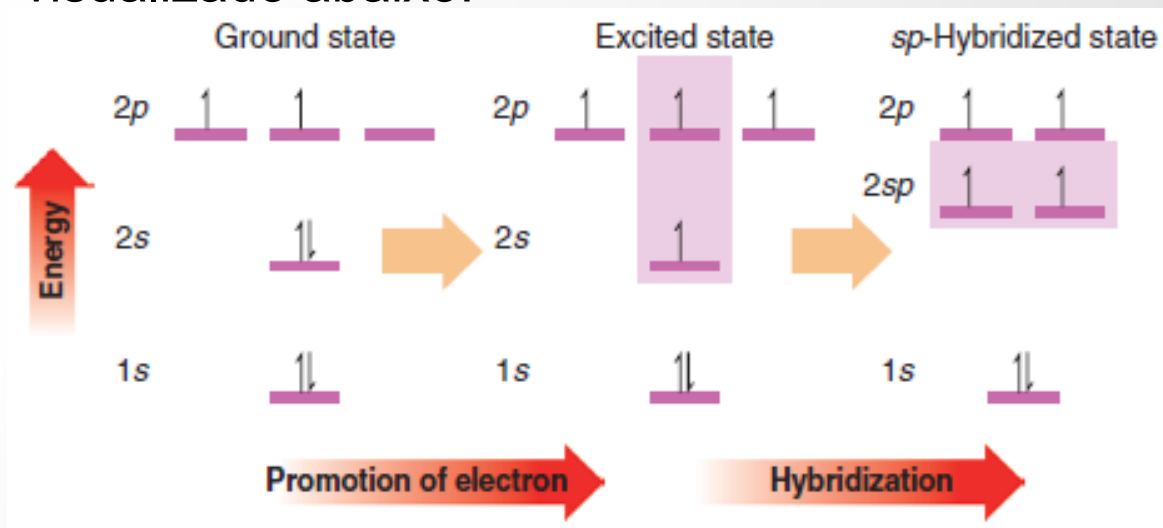
## 4.2. O Átomo de Carbono: hibridização em $sp^2$

- Os dois elétrons restantes estão localizados nos orbitais  $2p$  não hibridizados de cada átomo de carbono. Uma sobreposição lateral destes orbitais  $2p$  e o compartilhamento de dois elétrons entre os carbonos leva a formação da ligação  $\pi$  ( $\pi$ ) como mostrado abaixo:



## 4.3. O Átomo de Carbono: hibridização em $sp$

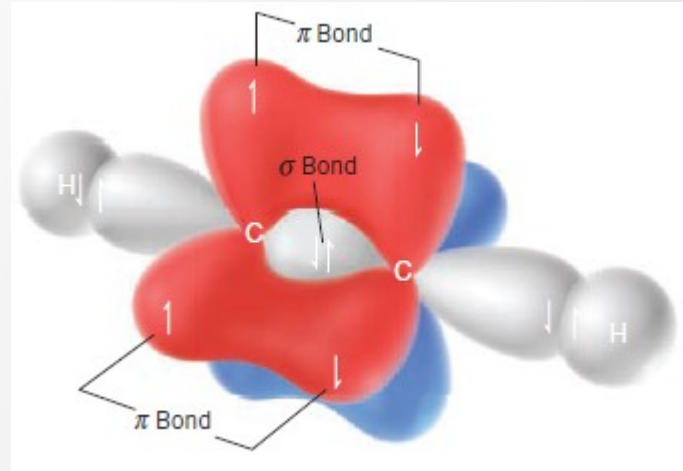
- O processo matemático para obter os orbitais híbridos  $sp$  pode ser visualizado abaixo:



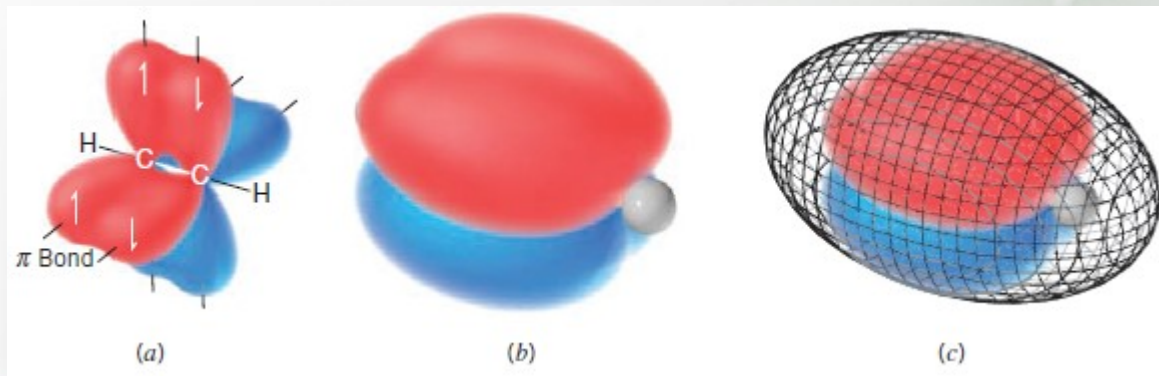
- O orbital  $2s$  e um  $2p$  ( $2p_x$ ) do carbono são hibridizados para formar dois orbitais  $2sp$ . Os dois orbitais  $2p$  ( $2p_y$  e  $2p_z$ ) restantes não são hibridizados;
- Cálculos mostram que os orbitais  $2sp$  híbridos tem seus grandes lobos positivos orientados em um ângulo de  $180^\circ$  com respeito um ao outro. Os dois orbitais  $2p$  que não estão hibridizados estão cada um perpendicular ao eixo que passa através do centro de dois orbitais  $2sp$ .

## 4.3. O Átomo de Carbono: hibridização em $sp$

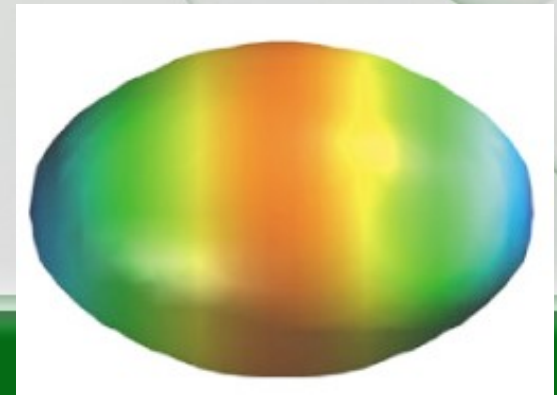
- Formação dos orbitais moleculares ligantes do etino através de átomos de carbono hibridizados em  $2sp$  e dois átomos de hidrogênio:



- Os orbitais híbridos  $sp$  tem um caráter de 50% de  $s$  e 50% de  $p$



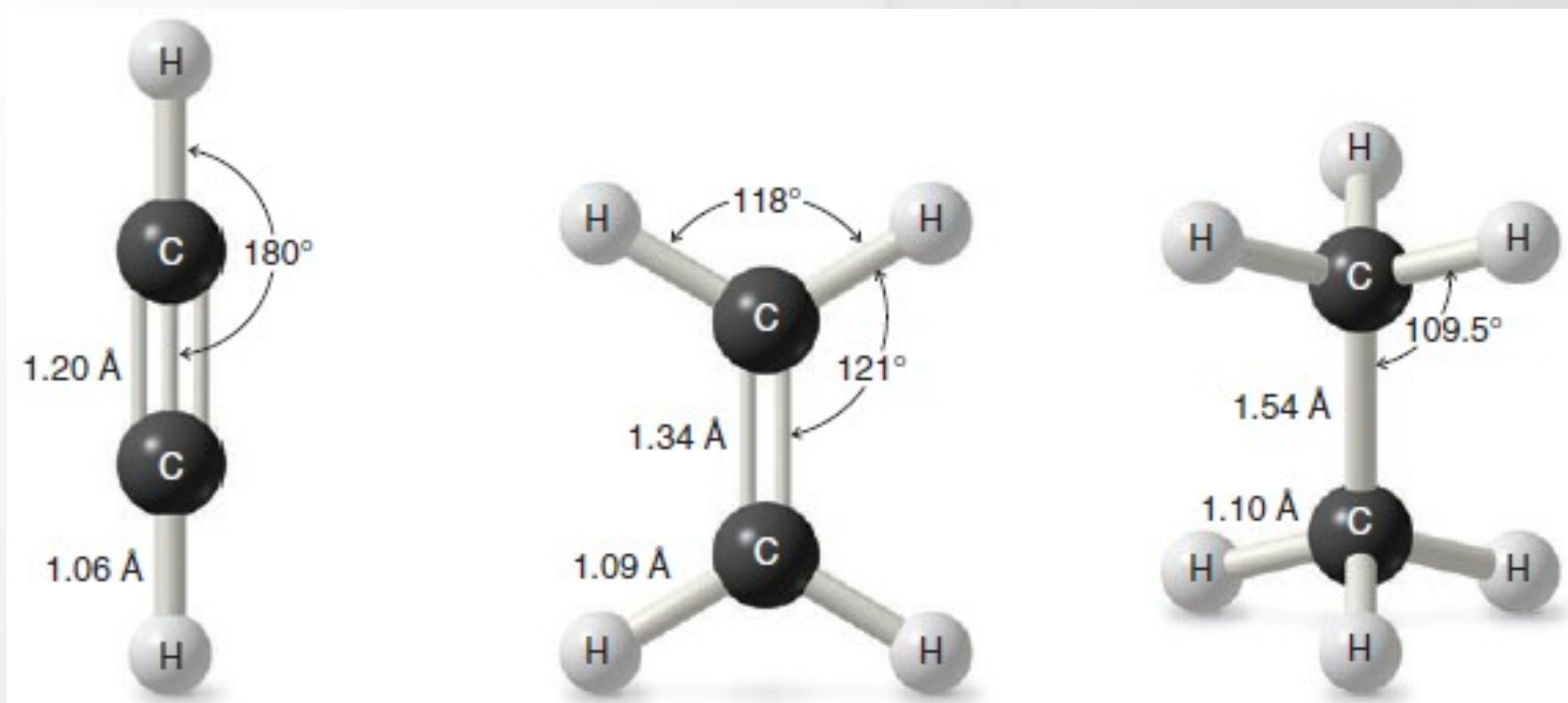
Potencial eletrostático do etino



## 4.4. Comprimento de ligação do etano, eteno e etino

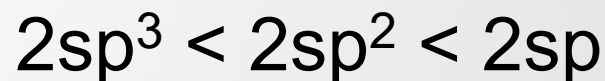
- Pontos importantes:

- 1) Quanto maior o caráter de orbital **s**, menor é o comprimento da ligação;
- 2) Quanto maior o caráter de orbital **p**, maior é o comprimento da ligação;
- 3) **2sp<sup>3</sup>**: 25% de 2s e 75% de 2p (2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> e 2p<sub>z</sub>); **2sp<sup>2</sup>**: 33% de 2s e 66% de 2p (2p<sub>x</sub> e 2p<sub>y</sub>); **2sp**: 50% de 2s e 50% de 2p (2p<sub>x</sub>).



## 4.5. Efeitos da diferença de eletronegatividade

- Como o orbital **2s** está mais próximo do núcleo em relação ao orbital **2p**, é possível concluir que quanto maior o percentual de **2s** presente no carbono híbrido, maior a sua eletronegatividade:



Eletronegatividade

- O efeito da diferença de eletronegatividade entre os carbonos com hibridização  $2sp^3$ ,  $2sp^2$  e  $2sp$  é percebido no comprimento de ligação, pois quanto maior é a eletronegatividade, menor é o comprimento de ligação, inclusive na ligação C-H:

– $Csp^3-Csp^3$ : 1,54Å	$Csp^3-H$ : 1,10Å
– $Csp^2-Csp^2$ : 1,34Å	$Csp^2-H$ : 1,09Å
– $Csp-Csp$ : 1,20Å	$Csp-H$ : 1,06Å

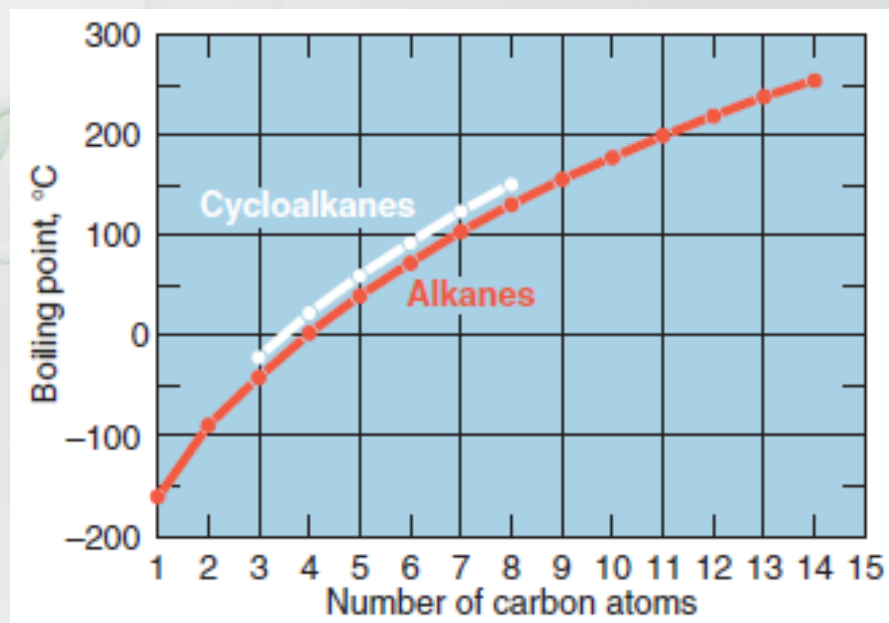
## 4.6. Efeitos nas propriedades físicas

- O ponto de ebulição dos hidrocarbonetos aumenta na seguinte ordem:

$Csp^3$  (alcanos) ;  $Csp^2$  (alcenos) ;  $Csp$  (alcinos)

—————→  
Ponto de ebulição aumenta

- Eteno:  $-103,7^{\circ}C$      $H_2C=CH_2$
- Etino:  $-84^{\circ}C$      $HC\equiv CH$



Relação nº de carbonos e pontos de ebulição de alcanos não ramificados