



UNIDADE 1

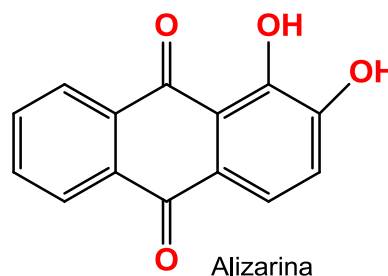
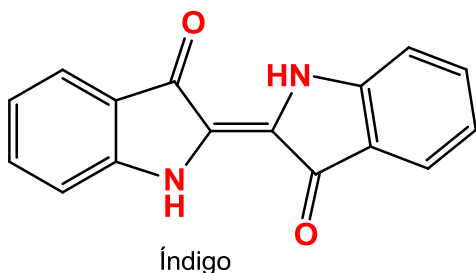
1 INTRODUÇÃO A QUÍMICA ORGÂNICA

1.1 DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA ORGÂNICA

A química orgânica aborda o estudo dos compostos de carbono, formados na sua grande maioria por: carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Esses compostos são formadores de macromoléculas importantes, como as proteínas, gorduras e açúcares que são fundamentais para a vida.

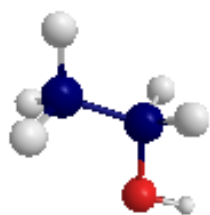
Encontra-se presente na composição de roupas, móveis, sabonetes, desodorantes, utensílios de cozinha, alimentos e tantos outros artigos. A química orgânica estuda basicamente a estrutura das moléculas e as regras que governam suas interações.

A química orgânica acompanha o homem por milhares de anos. A primeira reação orgânica ocorreu com a descoberta do fogo. Sabe-se que os egípcios tingiam roupas com os compostos orgânicos índigo e alizarina.

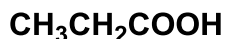


Lavoisier, em 1784 descobriu através da combustão, que os compostos orgânicos, possuíam em sua estrutura: carbono e hidrogênio. Mais tarde, foi descoberto que outros elementos podiam estar presentes como: nitrogênio e oxigênio. Observe alguns exemplos de estruturas orgânicas que apresentam na sua estrutura **C**(carbono), **H** (hidrogênio), **N** (nitrogênio) e **O** (oxigênio).

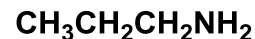
Introdução a Química Orgânica



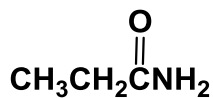
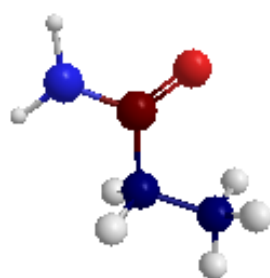
Álcool: etanol



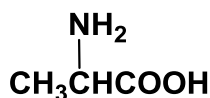
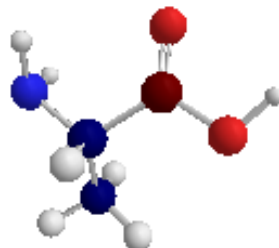
Ácido carboxílico:
Ácido propanóico



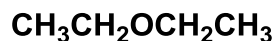
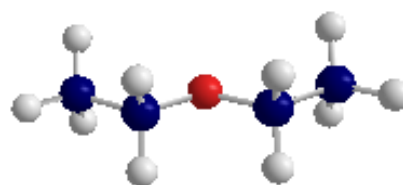
Amina: propilamina



Amida: Propanamida

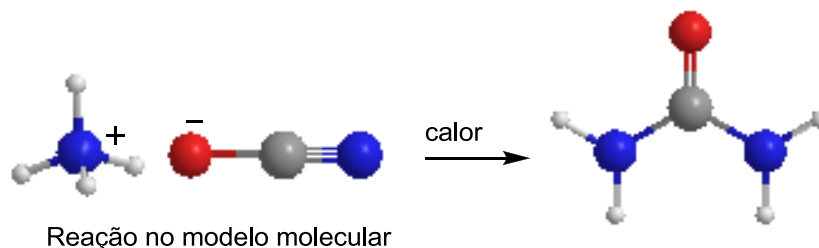
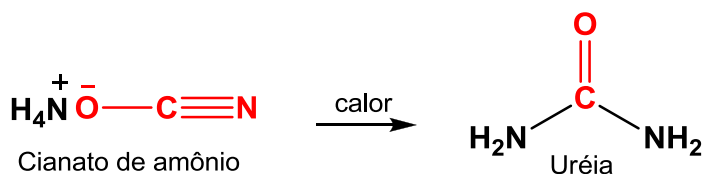


Aminoácido alanina
Ácido 2-aminopropanóico



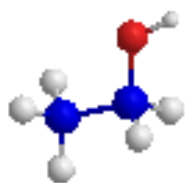
Éter: Etóxi-etano

Em 1807, Berzelius de origem sueca, denominou de compostos orgânicos os compostos presentes em organismos vivos (animais e vegetais). Berzelius acreditava que os compostos extraídos de organismos vivos eram portadores da “força vital” e que seria impossível à síntese desses compostos a partir de um composto inorgânico. Em 1828, a teoria da força vital entrou em decadência com a descoberta de Wohler, que obteve uréia através do aquecimento do cianato de amônio.

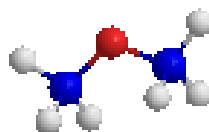


A transformação do cianato de amônio em uréia aconteceu sem a interferência da força vital. Esta descoberta marca uma nova era para a ciência, pois apresenta a síntese orgânica como sendo a arte de fabricar moléculas.

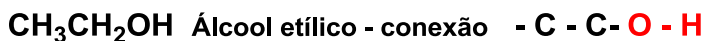
Na metade do século XIX os químicos tinham serias dificuldades de entender as estruturas das moléculas orgânicas e desta forma, não conseguiam explicar o fato do álcool etílico e o éter dimetílico serem tão diferentes apesar de possuírem a mesma fórmula molecular, C_2H_6O . Mais tarde com o desenvolvimento da química orgânica, ficou esclarecido que se tratavam de substâncias isômeras, que por definição, são substâncias de mesma fórmula molecular que se tornam diferentes por permitirem diferentes conexões entre os átomos.



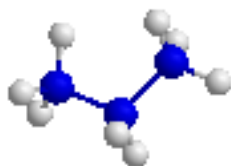
Modelo molecular do álcool etílico



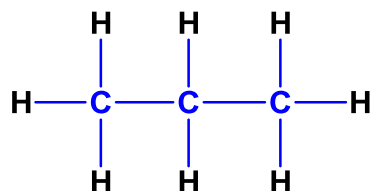
Modelo molecular do éter dimetílico



Em 1858 Kekulé e Couper, introduziram as regras básicas das ligações de valência, ao anunciar que o carbono teria a capacidade de formar quatro ligações. Desta forma foi possível escrever a fórmula estrutural dos compostos orgânicos. Na fórmula estrutural do propano, mostrada a seguir, é possível visualizar o carbono formando quatro ligações em seu encadeamento.



Modelo molecular do propano



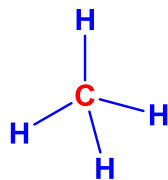
Propano

Nos dias de hoje, a química que isola e analisa compostos oriundos de organismos vivos (animais e vegetais) é chamada de química de produtos naturais.

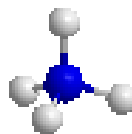
1.1.1 Postulados de Kekulé e Couper

Vejam os postulados propostos por estes grandes cientistas.

1º Postulado: O átomo de carbono é tetravalente. Sendo assim, o carbono pode formar quatro ligações, isto permite que o carbono forme uma série de compostos.

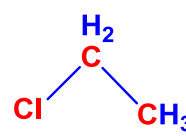
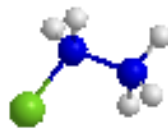
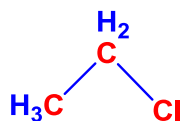


Estrutura do metano.
O carbono forma quatro ligações.



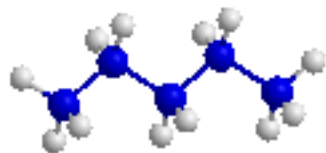
Modelo molecular do metano

2º postulado: As quatro valências do carbono são iguais. Isso explica por que existe, por exemplo, somente uma estrutura para o cloroetano.

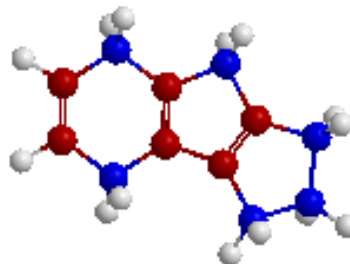


As duas estruturas para o cloroetano (cloreto de etila) são idênticas

3º postulado: O carbono forma ligações em sequência, isto é, ligam-se diretamente entre si, formando grandes encadeamentos denominados de cadeias carbônicas.



Encadeamento de cinco carbonos.
Cadeia carbônica aberta.



Encadeamento de doze carbonos.
Cadeia carbônica fechada.

1.2 FORMAÇÃO DA MATÉRIA

A formação de uma ligação química entre dois átomos ocorre com decréscimo de energia do sistema, sendo assim, a união entre átomos ocorre com liberação de energia.

Para explicar a natureza das ligações interatômicas, Kossel e Lewis postularam que as ligações entre átomos podem ocorrer pela transferência de elétrons de um átomo para outro ou pelo compartilhamento de elétrons.

Esse movimento eletrônico resultaria em um número de oito elétrons na camada mais externa. Desta forma, seria atingida uma estabilidade semelhante à de um gás nobre.

A estabilidade dos gases nobres é garantida pela presença sempre de oito elétrons na camada de valência, como mostra a tabela 01.. Aparece como exceção o Hélio, que apresenta apenas dois elétrons, distribuídos no orbital s.

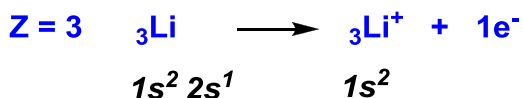
Tabela 1.01. Distribuição eletrônica dos gases nobres.

Gases nobres	Nível quântico	Distribuição dos elétrons					
He	n = 1	2					
Ne	n = 2	2	8				
Ar	n = 3	2	8	8			
Kr	n = 4	2	8	18	8		
Xe	n = 5	2	8	18	18	8	
Rn	n = 6	2	8	18	32	18	8

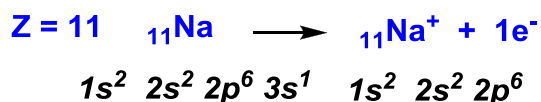
1.2.1 Regra do Octeto

A tendência do átomo em ceder ou receber elétrons para atingir oito elétrons na camada de valência recebe o nome de **regra do octeto** e depende da posição do elemento químico na tabela periódica.

Os metais alcalinos necessitam perder 1 elétron para se tornarem átomos isoeletrônicos dos gases nobres.



O cátion lítio tem distribuição eletrônica semelhante ao gás nobre hélio.



O cátion sódio tem distribuição eletrônica semelhante ao gás nobre neônio.

A energia necessária, para remover um elétron do átomo do elemento no estado gasoso (no seu estado fundamental), transformando-o em cátion monopositivo gasoso, é chamada de **energia de ionização**.

Quanto mais afastado o elétron estiver do núcleo do átomo, mais facilmente será removido da camada de valência, devido à força de atração eletrostática coulombiana entre as cargas ser menor.

Os elementos localizados no grupo 17 da tabela periódica, são os halogênios, e possuem propriedades diferentes das apresentadas pelos metais alcalinos, localizados no grupo 1 da tabela periódica.

A Configuração eletrônica da camada de valência dos halogênios é $ns^2 np^5$, de acordo com esta configuração eletrônica, estes átomos terão afinidade por elétrons, pois precisam, justo de um elétron, para completar oito elétrons na camada de valência. Já o metal alcalino, precisa ceder um elétron para ficar com oito elétrons na camada de valência.

A energia liberada, quando um elétron é adicionado a um átomo do elemento gasoso, transformando-o em ânion gasoso mononegativo, chama-se **afinidade eletrônica ou eletroafinidade**.



1.2.2 Ligação Iônica

Nas ligações iônicas o octeto dos átomos envolvidos se formam por **transferência de elétrons**.

A ligação química entre **metais alcalinos** ns^1 e **halogênios** $ns^2 np^5$ será iônica, pelo fato de se tratar de um metal alcalino que cede um elétron ao ametal (halogênio) que recebe um elétron.

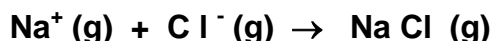
Metais alcalinos ns^1



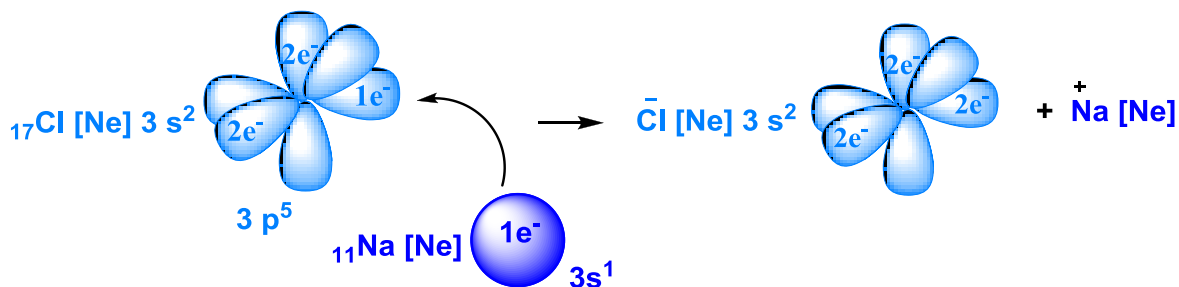
O Na^+ se tornou um átomo isoeletrônico do neônio



O Cl^{-1} se tornou um átomo isoeletrônico do argônio.



Observe no esquema a seguir, a transferência eletrônica através dos orbitais. O sódio transfere seu elétron do orbital $3s$ para um dos orbitais $3p$ do cloro, formando a ligação iônica.



1.2.3 Ligação Covalente

Na ligação covalente, cada átomo consegue a configuração do octeto pelo **compartilhamento de elétrons**.

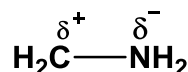
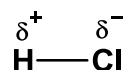
As ligações covalentes, são chamadas de **apolares**, quando o compartilhamento do par de elétrons é efetuado por átomos de mesma eletronegatividade.

O conceito de eletronegatividade, mostra a tendência que um átomo tem de atrair para si, o par de elétrons que está sendo compartilhado, na formação da ligação. Quando o compartilhamento é realizado com átomos de eletronegatividades diferentes, a nuvem do par de elétrons compartilhado, se desloca para o átomo mais eletronegativo, gerando um dipolo elétrico na molécula. Desta forma o átomo mais eletronegativo fica com carga parcial negativa enquanto que o menos eletronegativo fica com carga parcial positiva. A ligação covalente dativa, ocorre quando o par de elétrons compartilhado, é doado por um dos átomos envolvidos na formação da ligação.

Ligações covalentes apolares



Ligações covalentes polares



Modelo molecular das estruturas.



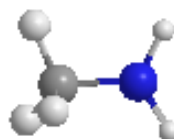
H_2



Br_2



HCl



CH_3NH_2

1.3 LIGAÇÃO COVALENTE: VISÃO QUÂNTICA

Um sistema de muitos elétrons (átomos e moléculas) é descrito pela equação de **Schrodinger** ($E\Psi = H\Psi$).

Esta equação pode ser resolvida por pelo menos dois métodos a saber: **teoria de ligação de valência (TLV)** e **teoria dos orbitais moleculares (TOM)**.

Os aspectos matemáticos da resolução da equação de Schrodinger não serão abordados, no entanto, será tratada a interpretação das soluções desta equação, assim como os aspectos relevantes para a química.

1.3.1 Teoria da Ligação de Valência

A teoria da ligação de valência, mostra a ligação covalente através da superposição de orbitais, tendo cada um, apenas um elétron desemparelhado.

Esta teoria, não considera o caráter iônico de uma ligação covalente, que está presente no compartilhamento de elétrons com eletronegatividades diferentes.

A teoria da ligação de valência, também fornece naturalmente estruturas de Lewis para as moléculas, pelo fato de utilizar o compartilhamento de elétrons na formação da ligação.

Na ligação covalente cada átomo consegue a configuração do octeto pelo compartilhamento de elétrons.

A ligação covalente pode ser efetuada entre o hidrogênio e um halogênio, entre dois ametais e também entre carbono e hidrogênio na formação dos hidrocarbonetos e muitos outros compostos orgânicos, como os representantes de funções oxigenadas e nitrogenadas.

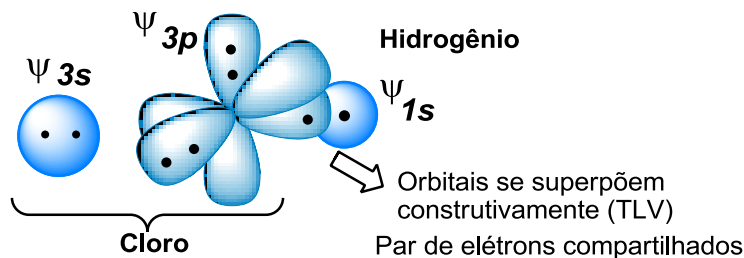
$\text{H} \cdot$ Hidrogênio tem um elétron na camada de valência

$\begin{array}{c} \text{xx} \\ \text{xx} \text{Cl} \text{x} \\ \text{xx} \end{array}$ Cloro tem sete elétrons na camada de valência, podendo utilizar apenas um elétron no compartilhamento com o hidrogênio.

$\begin{array}{c} \text{xx} \\ \text{xx} \text{Cl} \text{x} \\ \text{xx} \end{array} \text{H}$ Dois elétrons compartilhado, formando a ligação covalente. Como o cloro tem maior eletronegatividade que o hidrogênio, puxa o par de elétron para si, gerando um dipolo elétrico na ligação. Quando isto acontece forma-se uma ligação covalente polar.

Outra forma de visualizar o compartilhamento do par de elétrons, na formação da molécula de H-Cl , é através da sobreposição dos orbitais., .

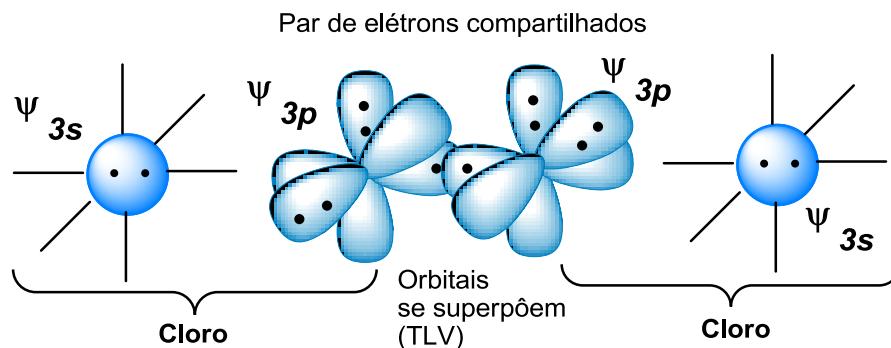
Compartilhamento do elétron da camada de valência do hidrogênio com o elétron da camada de valência do cloro



Compartilhamento do par de elétrons e a sobreposição de orbitais p na formação da molécula de Cl_2 .

$\begin{array}{c} \text{xx} \\ \text{xx} \text{Cl} \text{x} \\ \text{xx} \end{array} \begin{array}{c} \text{xx} \\ \text{x} \text{x} \\ \text{xx} \end{array} \begin{array}{c} \text{xx} \\ \text{Cl} \text{xx} \\ \text{xx} \end{array}$ Compartilhamento de dois elétrons, formando a ligação covalente. Como os átomos possuem a mesma eletronegatividade, a ligação química é denominada de covalente apolar

Compartilhamento do elétrons da camada de valência na formação da molécula de Cl_2



1.3.2 Teoria do Orbital Molecular

Em 1926, surgiu no mundo da química, uma nova teoria de estrutura atômica e molecular desenvolvida independentemente por três cientistas: Erwin Schrodinger, Werner Heisenberg e Paul Dirac.

Essa teoria que foi chamada de mecânica ondulatória por Schrodinger e de mecânica quântica por Heisenberg, se tornou a base de todo entendimento moderno para as ligações químicas.

Para Schrodinger, a movimentação dos elétrons é de natureza ondulatória. A proposta, de que o elétron tem propriedades de uma onda, bem como de uma partícula, foi colocada por Louis de Broglie em 1923.

Schrodinger desenvolveu a mecânica ondulatória levando em conta que os movimentos eletrônicos podiam ser tratados como ondas; considerou que os estados estacionários em um átomo ou molécula eram comparáveis a ondas estacionárias, e que a equação de ondas que descreve o movimento de um elétron preso dentro de um átomo ou molécula, deveria ser uma equação análoga a que se emprega para descrever um sistema de ondas estacionárias, ou seja, com condições de contorno.

Werner Heisenberg, independentemente e um pouco antes, obteve os mesmos resultados que Schrodinger por outra formulação, chamada de mecânica de matrizes.

O formalismo que se utiliza em química é o de Schrodinger.

A equação de Schrodinger independente do tempo para estados estacionários descreve o movimento do elétron em função de sua energia, e é representada pela igualdade matemática.

$$H \Psi = E \Psi$$

Psi, Ψ , é a função de onda que caracteriza o orbital, que seria uma distribuição possível do elétron no espaço.

E, é a energia associada a cada orbital

H é o operador **hamiltoniano**, o mais importante da mecânica quântica. Este operador está previsto no **segundo postulada da mecânica quântica**, que diz: a cada propriedade física do sistema, corresponde um operador hermitiano linear, que deve ser obtido das expressões clássicas.

O hamiltoniano (**H**) geral para uma molécula de M núcleos e N elétrons, na ausência de campos externos e desprezando os efeitos não coulombianos, é representado por:

H = Energia cinética dos núcleos + energia cinética dos elétrons + repulsão entre núcleos + repulsão entre elétrons + atração entre núcleos e elétrons.

Para um sistema em que a energia potencial é zero, o hamiltoniano seria.

$$H = - \hbar^2/2m \nabla^2 \text{ sendo } \hbar = h/2\pi$$

$$\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$$

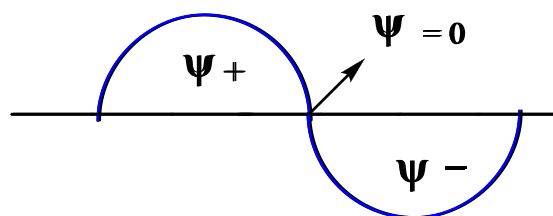
\hbar é chamado de h cortado e representa a razão entre a constante de Planck e 2π ($h/2\pi$).

∇^2 é o laplaciano expresso pelo somatório das segundas derivadas em x, y e z. A função de onda psi quando elevada a potencia dois, Ψ^2 , representa a probabilidade de se encontrar um elétron em uma determinada região do espaço.

Gráfico em três dimensões de Ψ^2 geram as formas dos orbitais.

O comportamento do elétron como onda pode ser visualizado como o de uma corda de violão. A parte superior da onda representa o sinal positivo da função de onda psi, o toque da curva no eixo horizontal é denominado de plano nodal, neste ponto a função de onda psi adquire valor nulo.

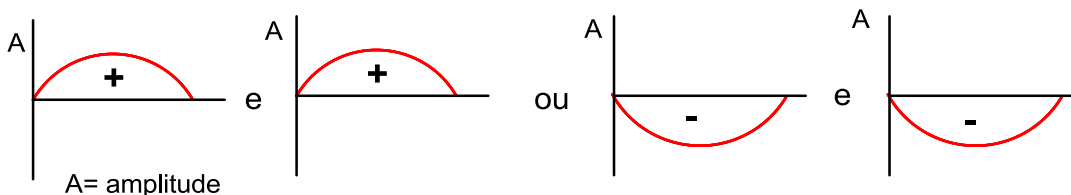
A parte inferior da onda representa o sinal negativo da função de onda psi.



Comportamento do elétron como uma onda

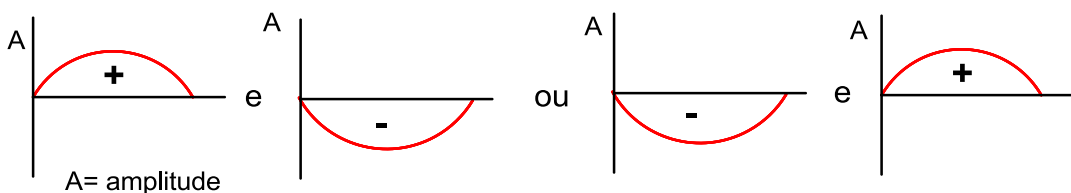
O deslocamento para cima ou para baixo corresponde à fase da onda. Combinando-se duas ondas de mesma fase, que pode ser realizado pela sobreposição de psi positivo com psi positivo, ou ainda sobreposição de psi negativo com psi negativo, as amplitudes se somam e dizemos que estamos diante de uma **interferência construtiva da função de onda** (funções de onda em fase).

Em fase



Efetuada-se a combinação de ondas de fases diferentes, que pode ser efetuado pela combinação de psi positivo com psi negativo, efetuamos a formação de uma amplitude positiva e outra negativa, nesta situação as amplitudes não se somam e forma-se o nodo. O nodo é descrito pelo momento em que a onda corta o eixo horizontal, nesta situação, forma-se o que chamamos de **interferência destrutiva da função de onda**.

Fora de fase



1.3.2.1 Orbital Molecular Ligante e antiligante

Quando as funções de onda referente a cada elétron, estão em fase, ocorre a sobreposição dos orbitais atômicos. Assim as amplitudes se somam e a interferência recebe a denominação de **interferência construtiva dos orbitais atômicos**, e forma-se o orbital molecular ligante. A função de onda que representa o orbital molecular ligante é representada matematicamente pela equação.

$$\Psi_{\text{OML}} = N (\Psi_A + \Psi_B)$$

Ψ_{OML} é a função de onda que representa o orbital molecular ligante.

Ψ_A , é a função de onda que representa o orbital atômico A.

Ψ_B , é a função de onda que representa o orbital atômico B.

N , é o fator de normalização da função Ψ , decorrente do fato da função psi obedecer a equação

$$\int_{\text{todo o espaço}} \Psi \Psi^* d\tau = 1 \quad \text{e ser portanto uma função normalizada.}$$

Toda a informação acerca das propriedades do sistema está contida na função Ψ . Se a função psi não depende explicitamente do tempo, diz-se que o sistema se encontra num estado estacionário. Para que a função psi possa dar origem a uma probabilidade, ela deve ser continua, assim como suas derivadas, e deve ser mono-valorada, isto é, deve ter um só valor. Quando as funções de onda psi, referente a cada elétron, estão fora de fase as amplitudes passam a ter sinais contrários e, portanto não se somam, para esta situação aparece a formação do

nodo ou nó e a interferência recebe a denominação de **interferência destrutiva dos orbitais atômicos**, e forma-se o orbital molecular antiligante. A função de onda que representa o orbital molecular antiligante é representada matematicamente pela equação.

$$\Psi_{\text{OMAL}} = N (\Psi_A - \Psi_B)$$

Ψ_{OMAL} é a função de onda que representa o orbital molecular antiligante.

Ψ_A , é a função de onda que representa o orbital atômico A.

Ψ_B , é a função de onda que representa o orbital atômico B.

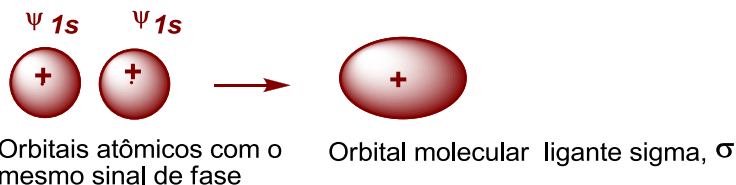
O número de orbitais moleculares resultantes é sempre igual ao número de orbitais atômicos que se combinaram.

Formação da molécula do hidrogênio: ligação sigma

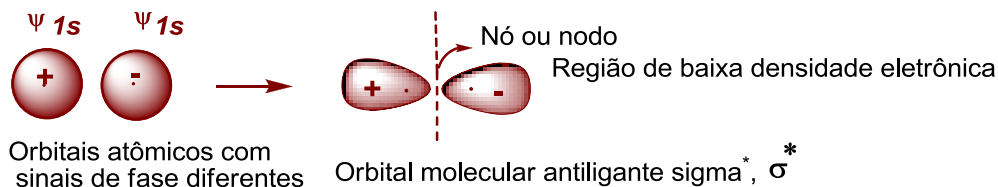
Na formação da molécula do hidrogênio, pode ser utilizado dois orbitais atômicos com o mesmo sinal de fase, e nesta situação, forma-se o orbital molecular ligante sigma.

Pode também ser utilizado, dois orbitais atômicos com o sinal de fase diferente, e formar o orbital molecular antiligante sigma*.

Interferência construtiva, menor energia



Interferência destrutiva, maior energia

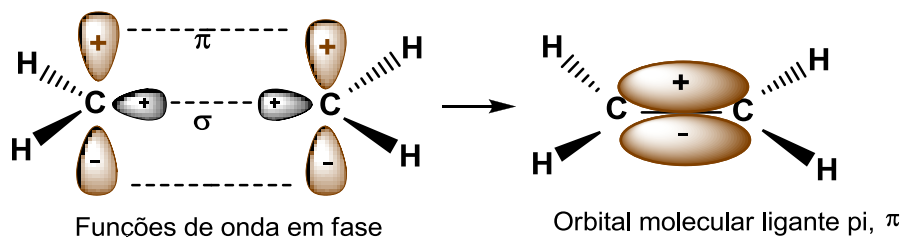


Na formação da ligação pi (π), será utilizada a molécula do eteno, pois nessa estrutura, encontramos a ligação π .

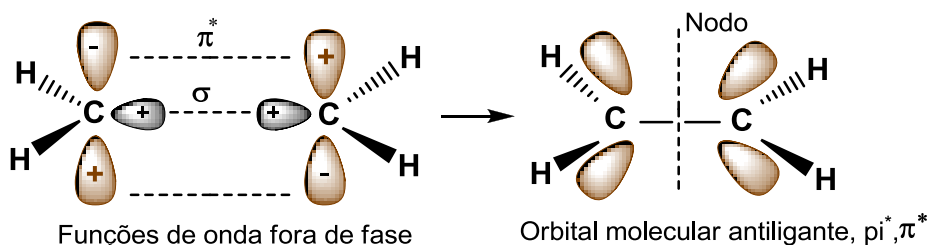
Essa ligação, é formada através dos orbitais p . Quando os **dois orbitais atômicos p** , se encontram com o mesmo sinal de fase, a **interferência é construtiva** e forma-se o **orbital molecular ligante π** , de menor energia e portanto, mais estável.

É possível também ser utilizado, dois **orbitais atômicos p** com o **sinal de fase diferente**, nessa situação temos uma **interferência destrutiva** e forma-se o **orbital molecular antiligante π^*** de maior energia.

Interferência construtiva dos orbitais atômicos

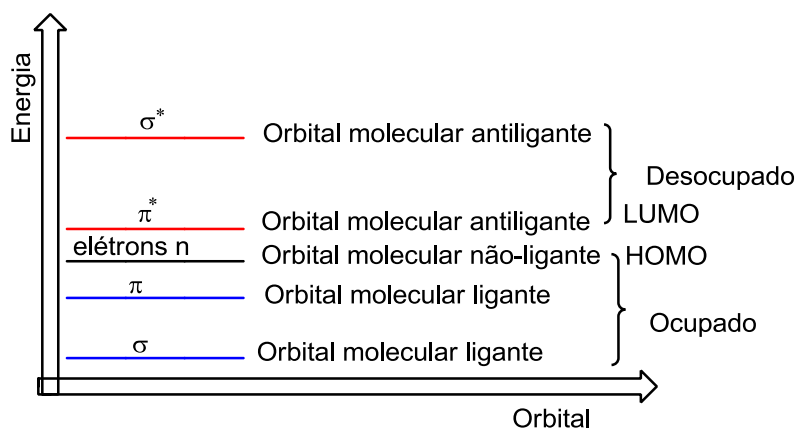


Interferência destrutiva dos orbitais atômicos



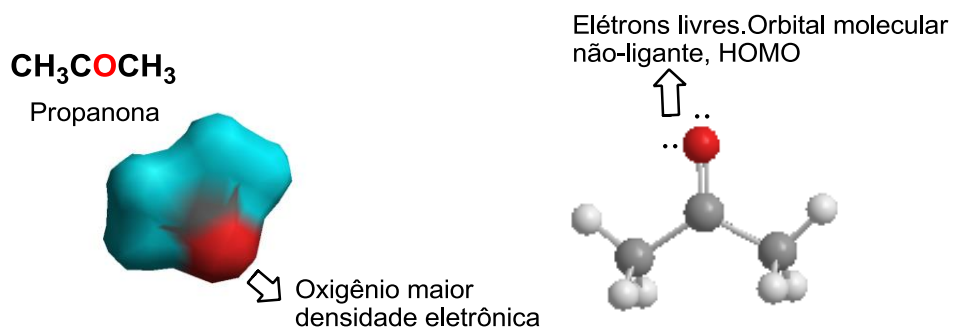
Em um diagrama de energia, foram colocadas as energias relativas dos **orbitais ligante** (orbitais moleculares ocupados de baixa energia); **Não-ligante** (orbitais moleculares ocupados de alta energia) ; **Antiligante** (orbitais moleculares desocupados de baixa energia), são mostradas a seguir.

O orbital molecular ligante sigma é o que mostra a menor energia quando comparado com o orbital molecular ligante pi, por esta razão, as ligações pi são consideradas mais fracas que a ligação sigma.



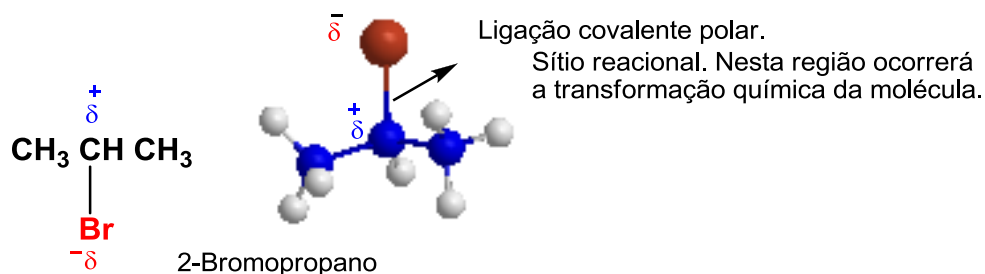
O diagrama de energia, indica o orbital ocupado de maior energia como sendo o não ligante. **O orbital molecular ocupado de maior energia é conhecido pela sigla, HOMO.** O orbital molecular **desocupado de mais baixa energia** é o π^* e é conhecido pela **sigla LUMO**. HOMO e LUMO são as abreviaturas dos nomes em inglês.

Na estrutura da propanona o orbital molecular ocupado de maior energia, é preenchido pelos elétrons não ligantes, (**HOMO**). O orbital molecular desocupado de mais baixa energia é o π^* (**LUMO**).



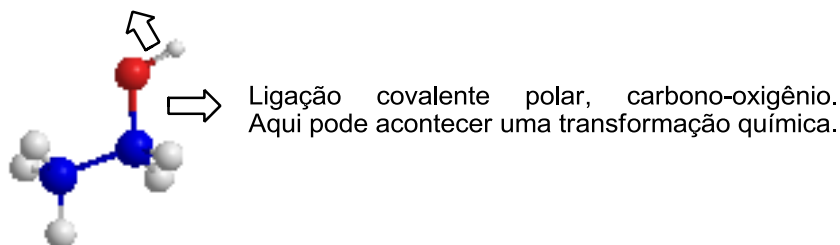
1.4 LIGAÇÃO COVALENTE: SÍTIO REACIONAL

As moléculas orgânicas, em sua grande maioria, apresentam em suas estruturas ligações covalentes polares. É na ligação covalente polar, que ocorre às transformações químicas, por este motivo, nesta região se localiza o sítio ativo da molécula. Na molécula de um haloalcano, R – X, a ligação covalente polar se encontra entre o carbono e o halogênio, sendo assim, o sítio reacional ou sítio ativo da molécula será nesta ligação, e é exatamente neste local que ocorrerá a transformação química.



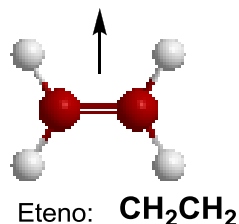
Na estrutura do álcool encontramos duas ligações covalentes: a primeira se localiza entre o carbono e o oxigênio, enquanto que a segunda ocorre entre o oxigênio e o hidrogênio. Desta forma, a estrutura do álcool apresenta duas regiões possíveis para uma transformação química (dois sítios ativos), neste caso, o agente transformador é quem vai determinar em qual região ocorrerá a transformação.

Ligação covalente polar, oxigênio - hidrogênio.
Aqui pode acontecer uma transformação química.



Introdução a Química Orgânica

Na ligação pi se encontra o sítio reacional.
Nessa ligação ocorre a adição do reagente.

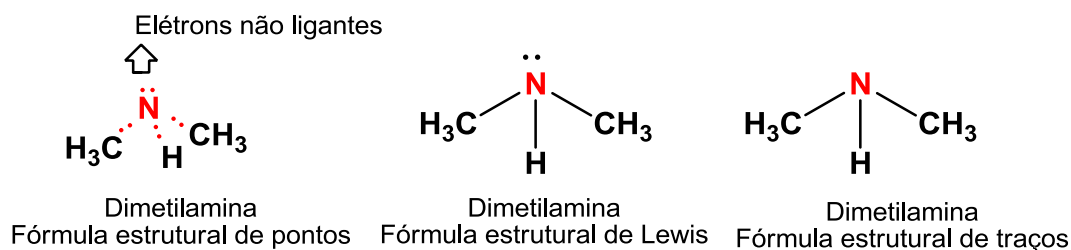


1.5 ESTRUTURAS DE LEWIS

Na estrutura de Lewis os elétrons de valência dos átomos envolvidos na ligação covalente são representados por pontos.

Sendo assim, o nitrogênio aparece na estrutura de Lewis com cinco pontos, o oxigênio com seis, o carbono com quatro e assim por diante.

Os elétrons de valência **não** utilizados na ligação são chamados de elétrons não ligantes, elétrons *n* ou ainda par de elétrons isolado.

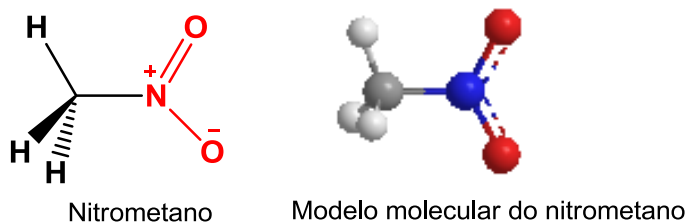


1.6 CARGA FORMAL

A carga formal é a carga atribuída a um átomo específico, envolvido na formação da molécula.

Estrutura como a do nitrometano (CH_3NO_2) apresenta o átomo de nitrogênio com carga formal +1, em decorrência da formação de quatro ligações na estrutura.

O átomo de oxigênio aparece formando uma única ligação e com carga formal -1.



A descoberta da carga formal de um átomo em uma molécula, é realizada através da fórmula.

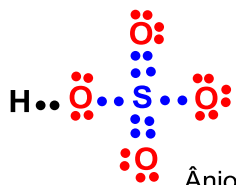
$$CF = NEV - 1/2 NEL - NENL, \text{ onde:}$$

CF	Carga formal
NEV	Número de elétrons de valência do átomo
NEL	Número de elétrons de ligação
NENL	Número de elétrons não ligantes

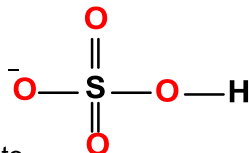
A seguir, serão mostradas algumas estruturas e o cálculo da carga formal de cada átomo formador da estrutura. A primeira estrutura analisada é a do ânion hidrogeno sulfato, que é formado através da primeira ionização do ácido sulfúrico.

Fórmula estrutural de Lewis

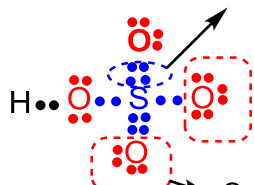
Fórmula estrutural de traço



Ânion hidrogenosulfato



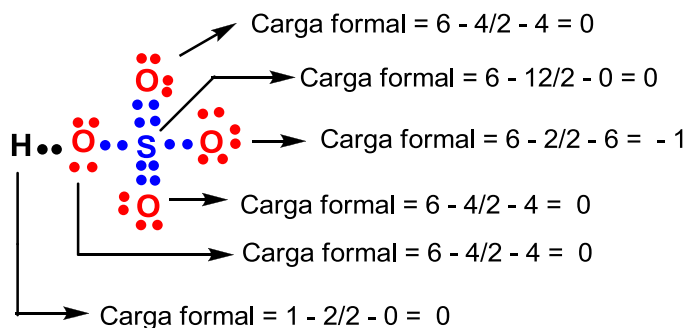
Elétrons ligantes. O enxofre tem um total de **doze elétrons ligantes**.



Oxigênio com **seis elétrons não ligantes e dois elétrons ligantes**.

Oxigênio com **quatro elétrons não ligantes e quatro elétrons ligantes**.

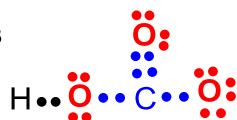
Carga formal = Elétrons de valência - metade dos elétrons ligantes - elétrons não ligantes



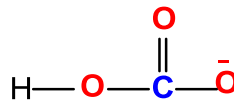
$$Carga\ formal\ do\ íon = H + 4\ O + S = 0 + 3 \times 0 + (-1) + 0 = -1$$

O ácido carbônico, H_2CO_3 , quando se ioniza, perde um hidrogênio ionizável e se transforma no íon HCO_3^- . Vamos calcular a carga formal do íon.

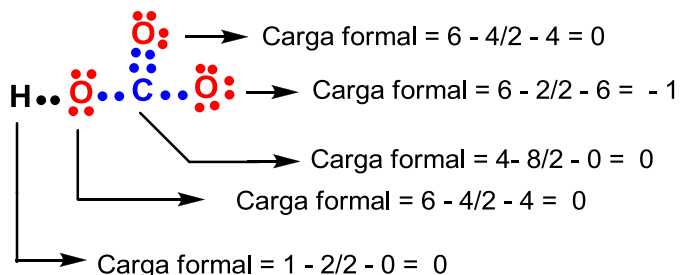
Introdução a Química Orgânica



Forma estrutural de Lewis



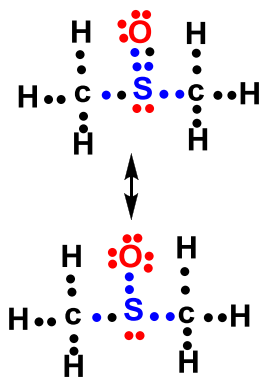
Forma estrutural de traço



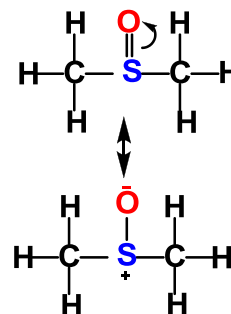
$$\text{Carga formal do íon} = \text{H} + 3 \text{O} + \text{C} = 0 + 2 \times 0 + (-1) + 0 = -1$$

Dando prosseguimento, vamos calcular a carga formal do oxigênio e do enxofre, presentes na estrutura do dimetilsulfóxido, composto químico utilizado como solvente em reações de substituição nucleofílica bimolecular.

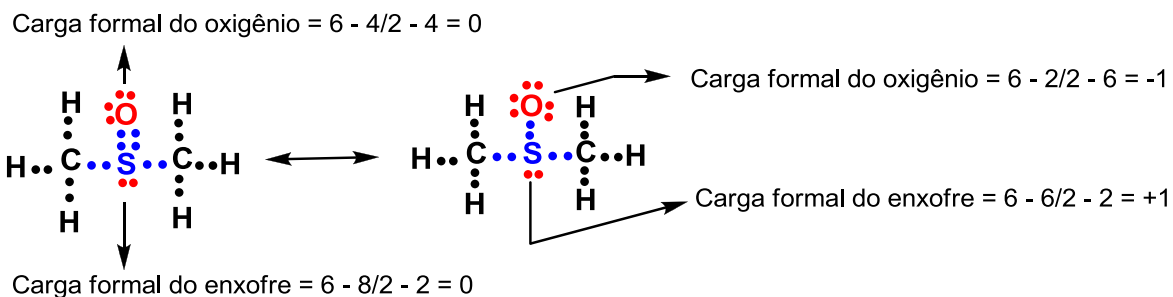
Fórmula estrutural de Lewis



Fórmula estrutural de traço

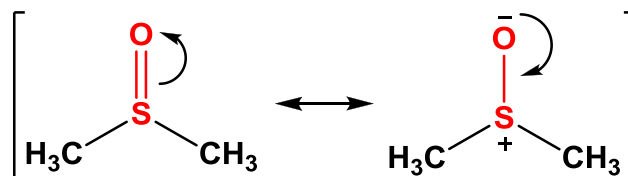


Cálculo da carga formal.



1.7 RESSONÂNCIA

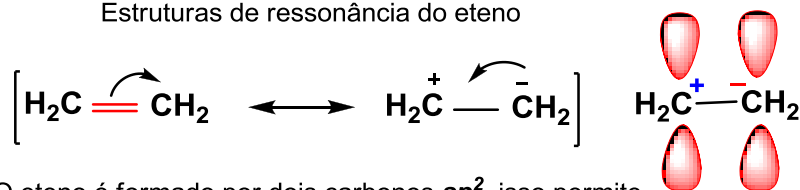
As duas estruturas de Lewis mostradas para o dimetilsulfóxido são denominadas de formas de ressonância, a relação entre as formas de ressonância é indicada por uma seta de duas pontas.



Dimetilsulfóxido

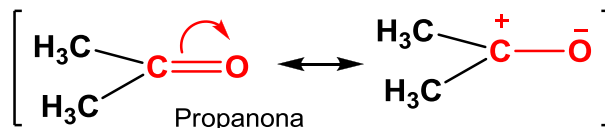
As estruturas que apresentam ligações duplas (sigma e pi) mostram este comportamento, pois nestas estruturas é possível deslocar os elétrons π de um átomo para o outro. Esse movimento ocorre ao longo dos orbitais p . As estruturas de ressonância são colocadas entre colchetes.

Estruturas de ressonância do eteno



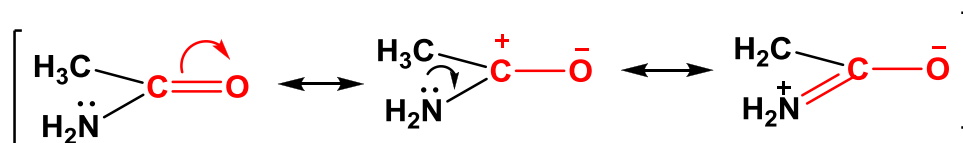
O eteno é formado por dois carbonos sp^2 , isso permite aos os elétrons que ocupam os orbitais p , se movimentarem de um orbital p para o outro.

Na estrutura da propanona, tanto o carbono da carbonila, quanto o oxigênio, estão com hibridação sp^2 . Como o oxigênio é mais eletronegativo que o carbono, o deslocamento do par de elétrons é direcionado para o orbital p do oxigênio.



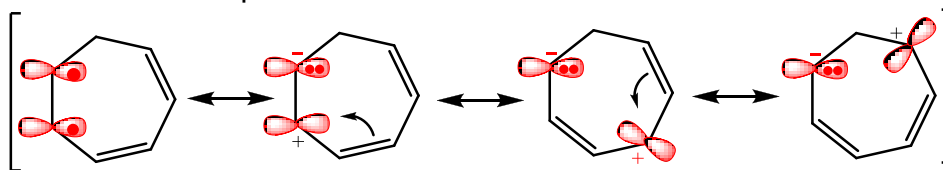
Propanona

Na etanamida, existem três contribuintes de ressonância. O processo é semelhante, no que diz respeito a ressonância da carbonila. No entanto, o nitrogênio vicinal ao carbono da carbonila, desloca o seu par de elétrons e fornece mais uma forma contribuinte de ressonância.



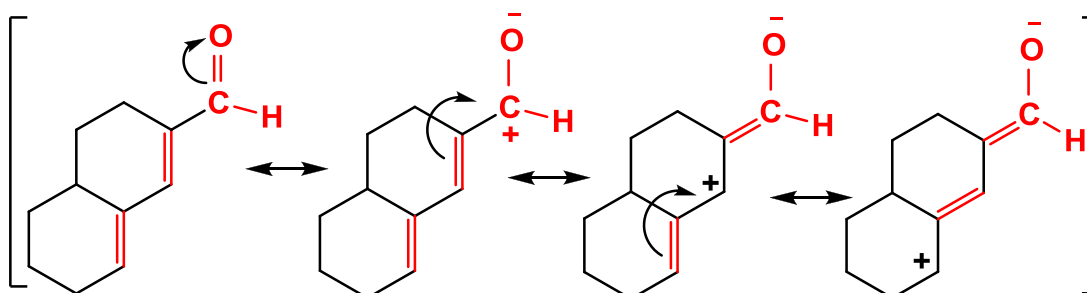
Função amida: etanamida

Ressonância no cicloheptatrienila.



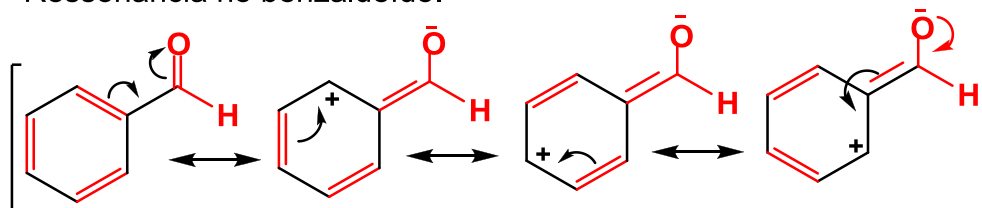
Esse anel com sete carbonos, contém seis elétrons π responsáveis pela formação de três ligações π , que se encontram em movimento de ressonância. Esse movimento, forma uma carga positiva (orbital p vazio) e uma carga negativa (orbital p com dois elétrons) dentro do anel.

Ressonância em aldeído insaturado. Esse aldeído, mostra na sua estrutura uma sequência de seis orbitais p . A ressonância começa no grupo carbonila, que fornece uma carga positiva no carbono da carbonila. Essa carga, atrai os elétrons π para fora do anel, e assim, forma-se uma carga positiva dentro do anel, que posteriormente é deslocada pelos carbonos sp^2 .



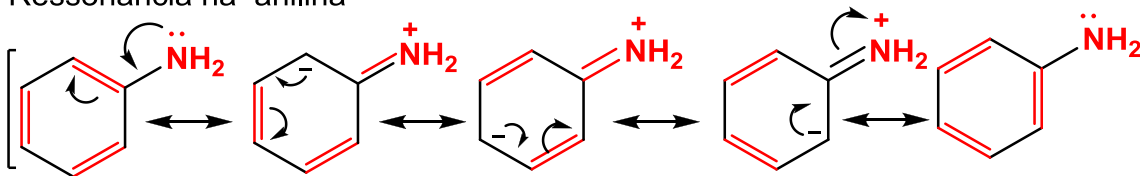
A ressonância do benzaldeído, começa com o deslocamento do par de elétrons π da ligação para o oxigênio, por ser este eletronegativo. Esse movimento eletrônico favorece a formação de uma carga positiva fora do anel, que por atração eletrostática, puxa elétrons para fora do anel.

Ressonância no benzaldeído.



Esse procedimento gera uma carga positiva dentro do anel, que é deslocada no anel através do efeito de ressonância.

Ressonância na anilina



Na anilina, o par de elétrons não ligantes do nitrogênio, é deslocado para dentro do anel, gerando uma carga negativa dentro do anel. Essa carga é deslocada através do efeito de ressonância. Esse procedimento, deixa o anel com sete elétrons, se tornando um anel ativado.

1.8 QUESTÕES RESOLVIDAS

1.8.1. Analisar os elétrons da camada de valência do enxofre e indicar as ligações químicas que estão presentes nos compostos abaixo.

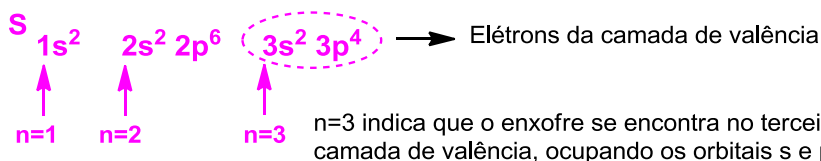
**Na₂S**

O composto é o sulfeto de sódio. A ligação química é realizada entre o metal alcalino sódio e o ametal enxofre. O enxofre mostra seis elétrons na camada de valência e precisa receber dois elétrons, para completar oito elétrons na camada de valência e se tornar isoeletrônico do gás nobre argônio. O sódio é um metal alcalino que apresenta um elétron na camada de valência e precisa doar um elétron para se tornar isoeletrônico do gás nobre neônio.

A conexão química entre um metal e um ametal ocorre com transferência de elétrons do metal para o ametal, neste processo o metal se transforma em um cátion e o ametal se transforma em um ânion. Atração eletrostática que mantém o cation unido ao ânion é denominada de ligação iônica.

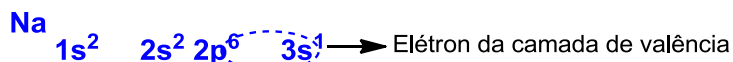
Distribuição eletrônica para o enxofre - Número atômico 16.

O enxofre se encontra na família 6A(16), no terceiro período, com seis elétrons na camada de valência.



Distribuição eletrônica para o sódio- Número atômico 11.

O sódio se encontra na família 1A(1), no terceiro período, com um elétron na camada de valência.

**Formação da ligação iônica.**

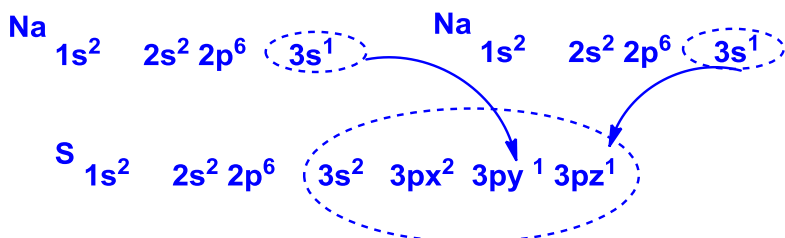
O enxofre ao receber dois elétrons direcionados ao orbital p, que pode acomodar até 6 elétrons se transforma em um ânion, mostrando 18 elétrons na sua configuração eletrônica. O átomo na forma de ânion apresenta mais elétrons que prótons. No caso do ânion enxofre bivalente (S²⁻), o número de elétrons é 18 e o número de prótons é 16. O S²⁻ tem 18 elétrons e se torna isoeletrônico do gás nobre argônio que também tem 18 elétrons.

Introdução a Química Orgânica

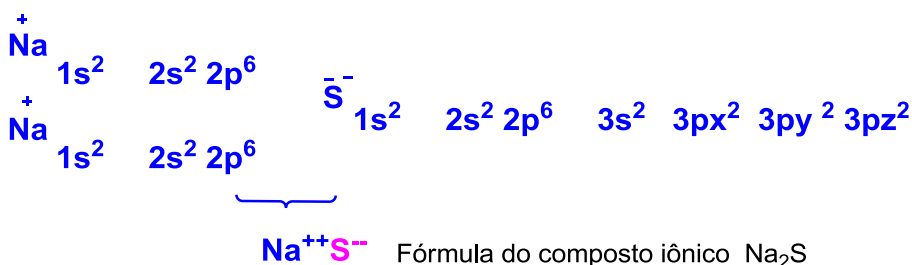
O sódio ao doar o elétron da camada de valência se transforma em um cátion, ficando com excesso de prótons

O cátion sódio Na^+ apresenta 11 prótons e dez elétrons, se torna isoeletrônico do gás nobre hélio que apresenta também dez elétrons. Como o ânion enxofre (S^{2-}) é bivalente, será necessário dois cátions sódio, para que o composto se torne eletricamente neutro.

Esquema para a formação da ligação iônica - transferência de elétrons de metal para um ametal.



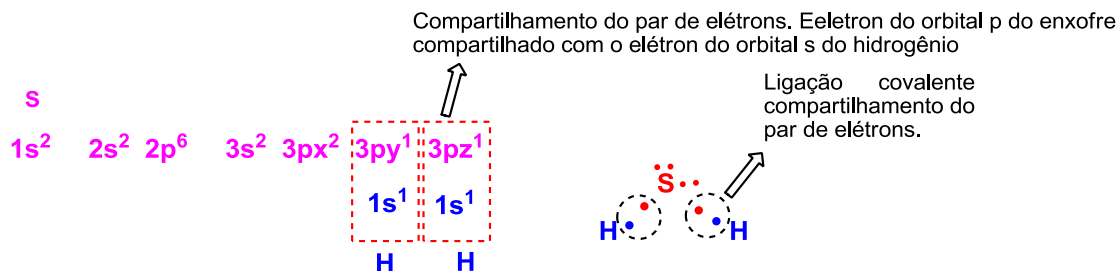
Cada metal alcalino sódio, transfere um elétron para o ametal enxofre.

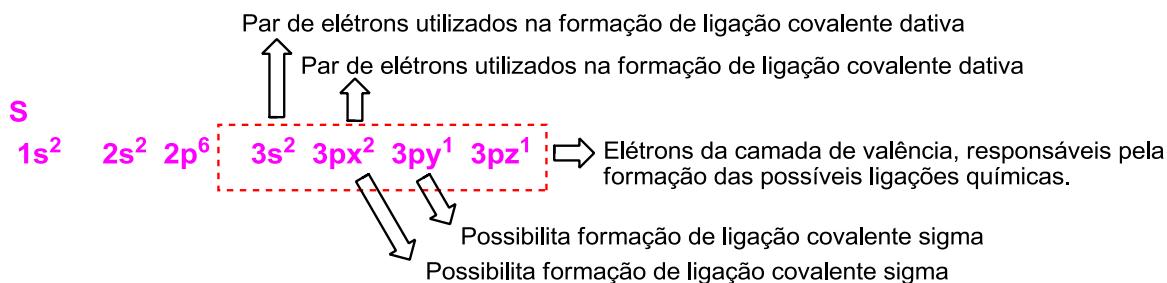


A ligação química realizada entre o hidrogênio e o ametal é covalente, feita pelo compartilhamento de elétrons do hidrogênio e do enxofre. Os elétrons da camada de valência do enxofre, permitem a realização da ligação covalente, através dos elétrons desempalhados, que ocupam os orbitais p_y e p_z . O enxofre também pode formar, a ligação covalente e ligação covalente dativa, que pode ser efetuada com os elétrons que ocupam o orbital $3s$ ($3s^2$) e com elétrons que ocupam o orbital $3p_x$ ($3p_x^2$).

Formação do H_2S

As duas ligações covalentes são realizadas entre os elétrons que ocupam os orbitais $3p_y^1$ e $3p_z^1$, com um elétron localizado no orbital $1s^1$ de cada hidrogênio.



Formação da molécula do H_2SO_4 **Distribuição eletrônica para o enxofre****Distribuição eletrônica para o oxigênio**

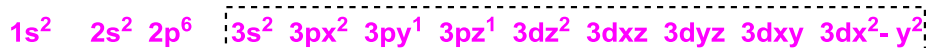
A fórmula do ácido sulfúrico contém quatro oxigênios, dois serão utilizados na formação de ligações covalentes com o enxofre e com o hidrogênio, os outros dois restantes receberão par de elétrons do enxofre na formação de ligação covalente dativa. Nesta estrutura serão utilizados todos os elétrons da camada de valência do enxofre.

SF₆ A fórmula indica que o enxofre forma seis ligações covalentes sigma com o flúor.

A distribuição eletrônica do enxofre permite a formação de apenas quatro ligações, distribuídas na forma de duas covalentes dativas e duas covalentes sigma. Para que o enxofre seja capaz de formar seis ligações é necessário a ocorrência de hibridação dos orbitais s, p e d. O orbital d pertence ao nível quântico n=3, sendo que na distribuição dos seis elétrons da camada de valência do enxofre ele se encontra vazio.



O subnível d contém cinco orbitais onde pode ser distribuídos até 10 elétrons



Nos orbitais da camada de valência ocorre a hibridação

O estado excitado será formado pela transferência de elétrons de orbitais da camada de valência que estejam cheio para orbitais que se encontrem vazios. Então será transferido elétrons do orbital $3s^2$ para o orbital $3d_z^2$ que se encontra vazio. Será também transferido elétron do orbital $3p_x^2$ que se encontra preenchido para o orbital $3d_{xz}$ que se encontra vazio.

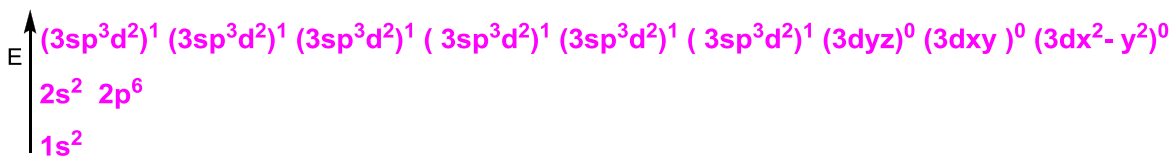
Formação do estado excitado ou ativado

Estado excitado ou ativado

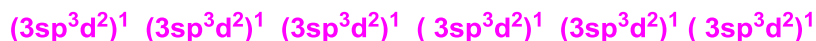


A hibridação será efetuada com um orbital s, três orbitais p e dois orbitais d. O orbital formado no processo de hibridação será sp^3d^2 . Os novos seis orbitais sp^3d^2 gerados formarão seis ligações sigmas com o flúor.

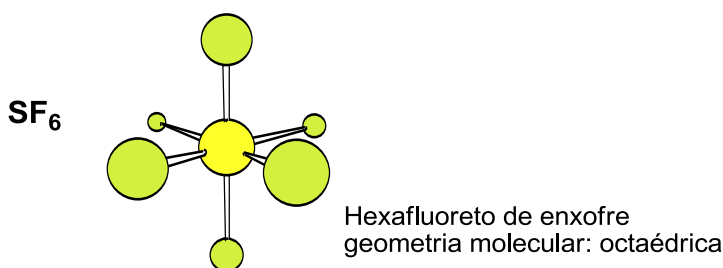
Distribuição eletrônica do enxofre com os orbitais hibridados sp^3d^2 .



Os seis elétrons contidos nos seis orbitais hibridados sp^3d^2 no enxofre serão compartilhados com o elétron do orbital p de cada fluor.



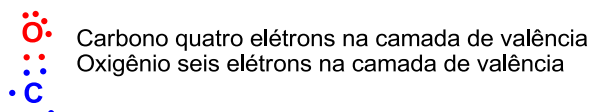
Distribuição eletrônica para cada fluor:



1.8.2. A fórmula CH_2O_2 , contém uma ligação pi entre o oxigênio e o carbono. Desenhar as estruturas de Lewis e a fórmula estrutural de traços para o ácido metanoico.

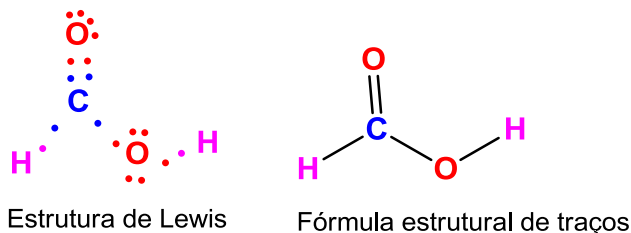
CH₂O₂

Segundo Kekulé o carbono forma quatro ligações. Já foi dito na questão que o carbono forma uma ligação pi com o oxigênio. A ligação pi pode ser formada com carbono sp^2 e com carbono sp. O carbono sp^2 forma uma ligação pi enquanto que o carbono sp forma duas ligações pi. Os dados da questão indicam a presença de carbono sp^2 .

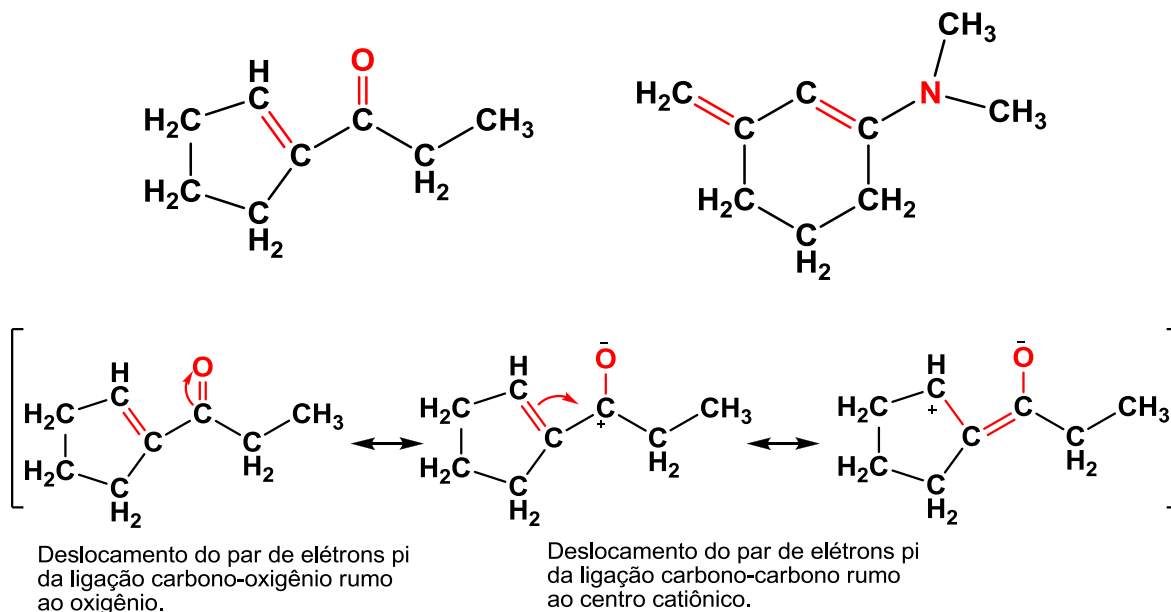


Da fórmula molecular já foram utilizados um carbono e um oxigênio, falta conectar um hidrogênio no carbono, e para fechar a tetravalência do carbono falta conectar o outro oxigênio.

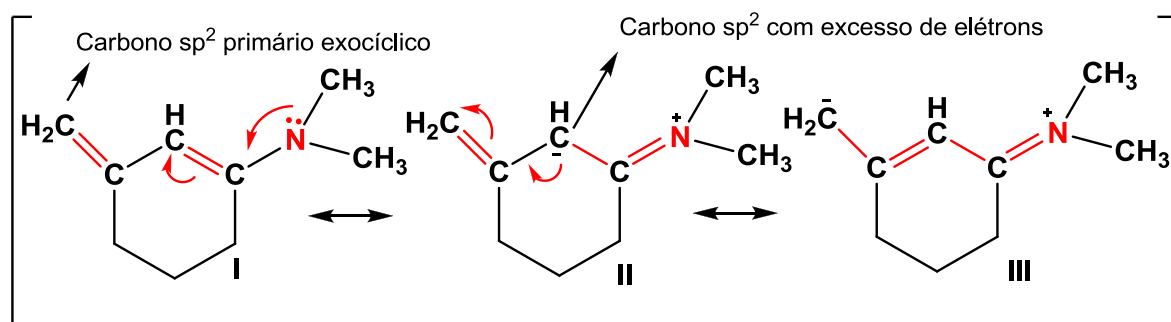
O hidrogênio que restou será conectado no oxigênio.



1.8.3. Mostrar as estruturas contribuintes de ressonância para as substâncias a seguir.



Contribuintes de ressonância para a segunda molécula.



Estruturas I e II

O par de elétrons não ligantes localizado no nitrogênio é deslocado rumo ao anel, no mesmo momento os elétrons pi da ligação carbono-carbono se movimentam e ocupam o orbital p do carbono sp^2 do anel.

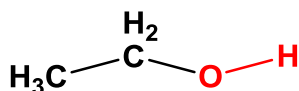
Estruturas II e III

Os elétrons ocupantes do orbital p são deslocados e formam a ligação pi entre os carbonos sp^2 do anel, no mesmo instante os elétrons da ligação pi exocíclica ao anel se deslocam para o orbital p do carbono sp^2 primário exocíclico ao anel.

1.8.4 Identifique as ligações covalentes polares na molécula do etanol, do cloreto de etila e da propanona.

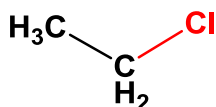
Introdução a Química Orgânica

Sítio reacional é a parte da estrutura química que permite transformações químicas, geralmente se localiza no grupo funcional da molécula, onde estão presentes ligações covalentes polares.



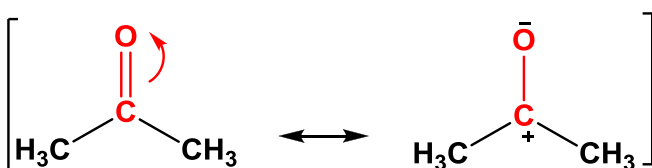
Ligação covalente polar, efetuada entre átomos de eletronegatividade diferentes.

Esta estrutura permite cisão heterolítica na ligação covalente polar realizada entre o carbono-oxigênio e na ligação covalente polar realizada entre o oxigênio-hidrogênio



Sítio reacional: ligação carbono-cloro

A ligação covalente polar carbono-cloro, é o local onde ocorre a transformação química da molécula.



Na ligação covalente polar carbono-oxigênio, se localiza o sítio reacional da molécula, neste local ocorre a transformação química da estrutura.

1.8.5 Faça a fórmula estrutural de Lewis para as estruturas da metilamina, do etanol e do metóxietano..



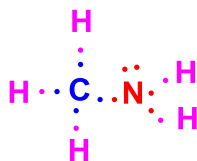
Carbono quatro elétrons na camada de valência



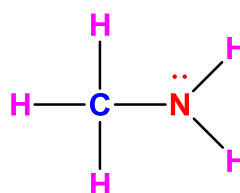
Hidrogênio um elétron na camada de valência



Nitrogênio cinco elétrons na camada de valência



Estrutura em forma de pontos



Estrutura de Lewis



Carbono quatro elétrons na camada de valência



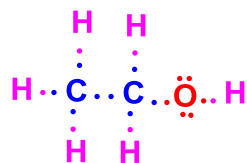
Hidrogênio um elétron na camada de valência



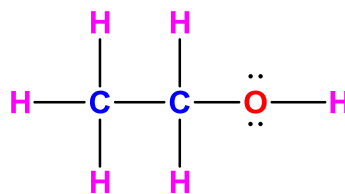
Oxigênio seis elétrons na camada de valência



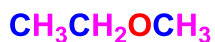
Introdução a Química Orgânica



Estrutura em forma de pontos



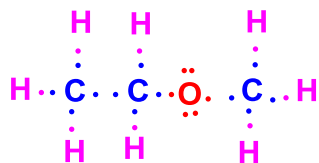
Estrutura de Lewis



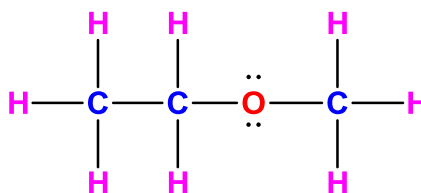
Carbono quatro elétrons na camada de valência $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot$

Hidrogênio um elétron na camada de valência $\text{H}\cdot$

Oxigênio seis elétrons na camada de valência $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}\cdot$



Estrutura em forma de pontos



Estrutura de Lewis

Sugestão de Leitura

Carbono. Química Nova na Escola, No.5, Maio 1997

Ligação Química: Abordagem Clássica ou Quântica? Química Nova na Escola, No. 6, Novembro 1997

BRUICE, Paula. **Química Orgânica.** Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica.** Tradução da 10ª edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p