Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada
e
Lic. em Eng. Química e Bioquímica

Aula 20

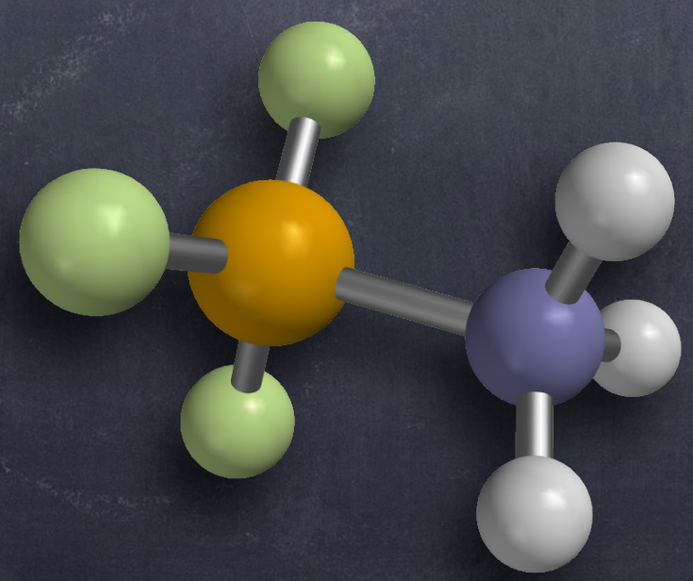
A. Gil Santos FCT/UNL

Reactividade Química

Reactividade Química

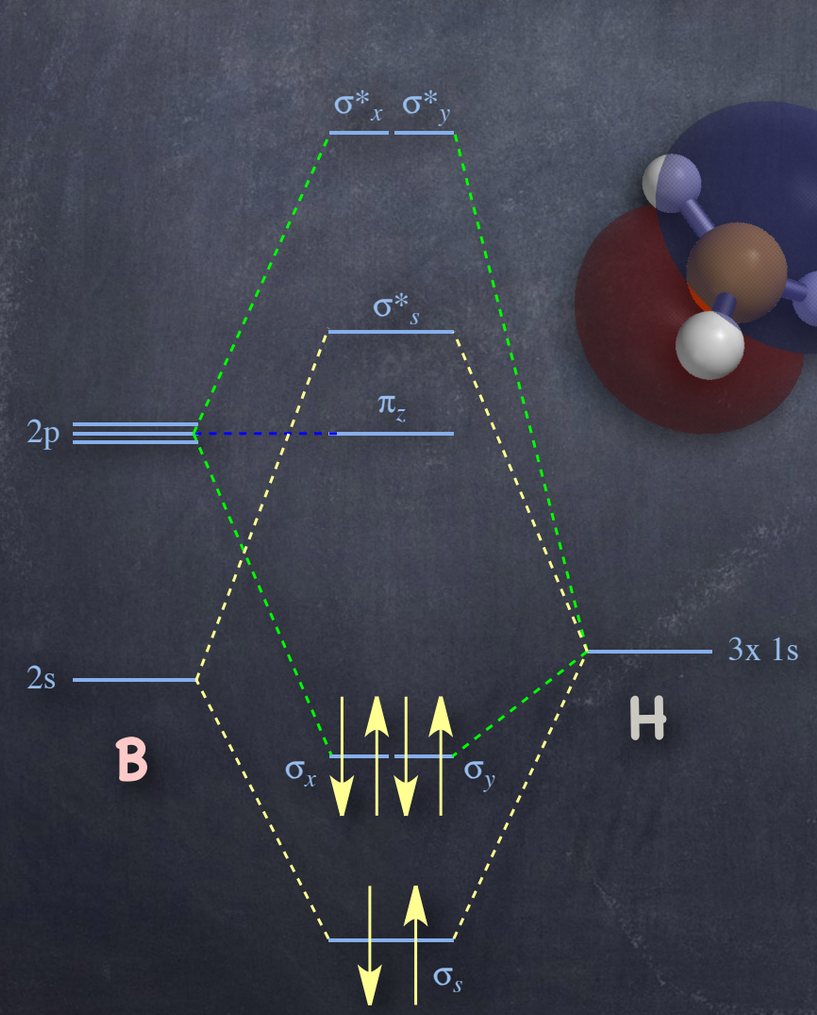
- Reactividade química segundo a TOM.

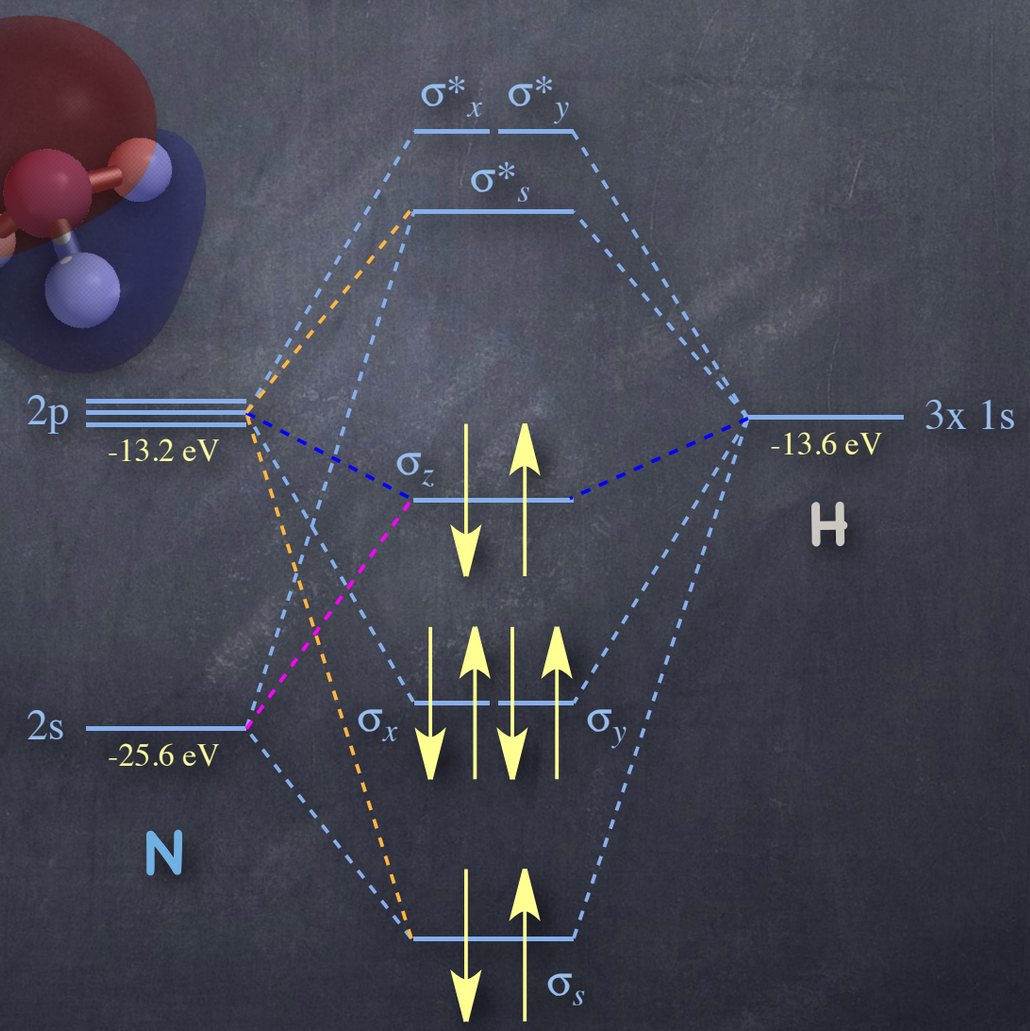
- Quando estudámos o amoníaco (NH_3)e o trifluoreto de boro (BF_3) pela TEV, concluímos que as duas moléculas são complementares e deverão reagir entre si, para formarem o aduto abaixo apresentado. O borano (BH_3) tem um comportamento análogo ao do BF_3. Ou seja, pode também reagir com o amoníaco para originar um aduto semelhante
- Vejamos como a TOM descreve o comportamento das duas moléculas e a reatividade entre elas.



Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.
- Comparemos os diagramas de energias para o BH_3 e para o NH_3.

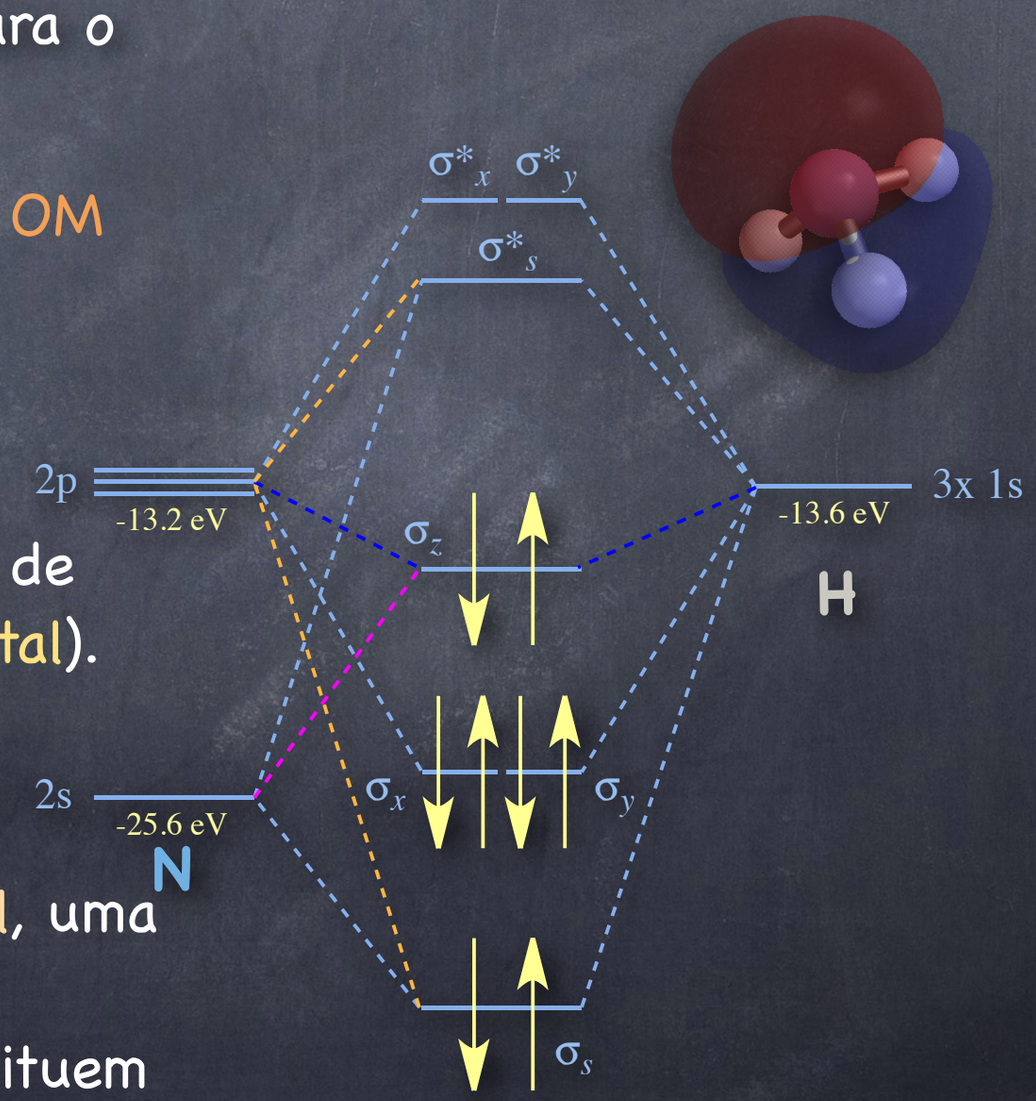




Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

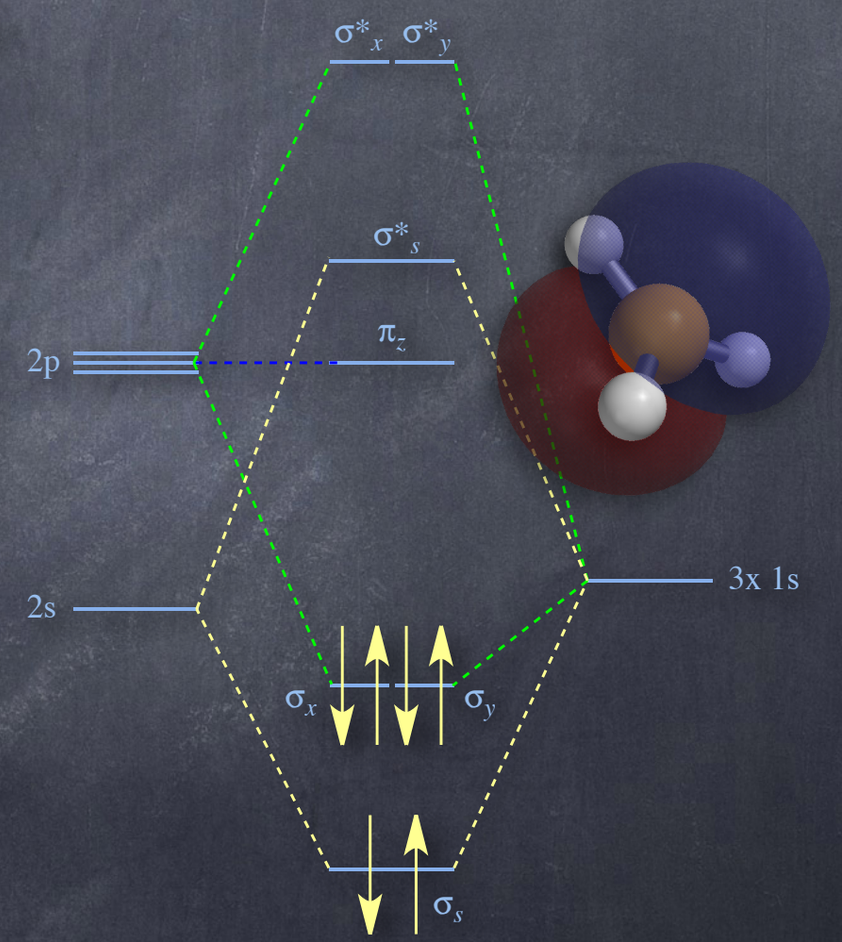
- Comparemos os diagramas de energias para o BH_3 e para o NH_3.
- Como podemos ver, no amoníaco a última OM ocupada (σ_z) é de energia semelhante à energia das orbitais *1s* dos átomos de hidrogénio.
- A esta OM ocupada, damos a designação de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital).
- Se o NH_3 reagir doando eletrões para estabelecer uma ligação química, esses eletrões deverão ter origem nesta orbital, uma vez que são os eletrões mais fracamente ligados aos núcleos dos átomos que constituem a molécula.



Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

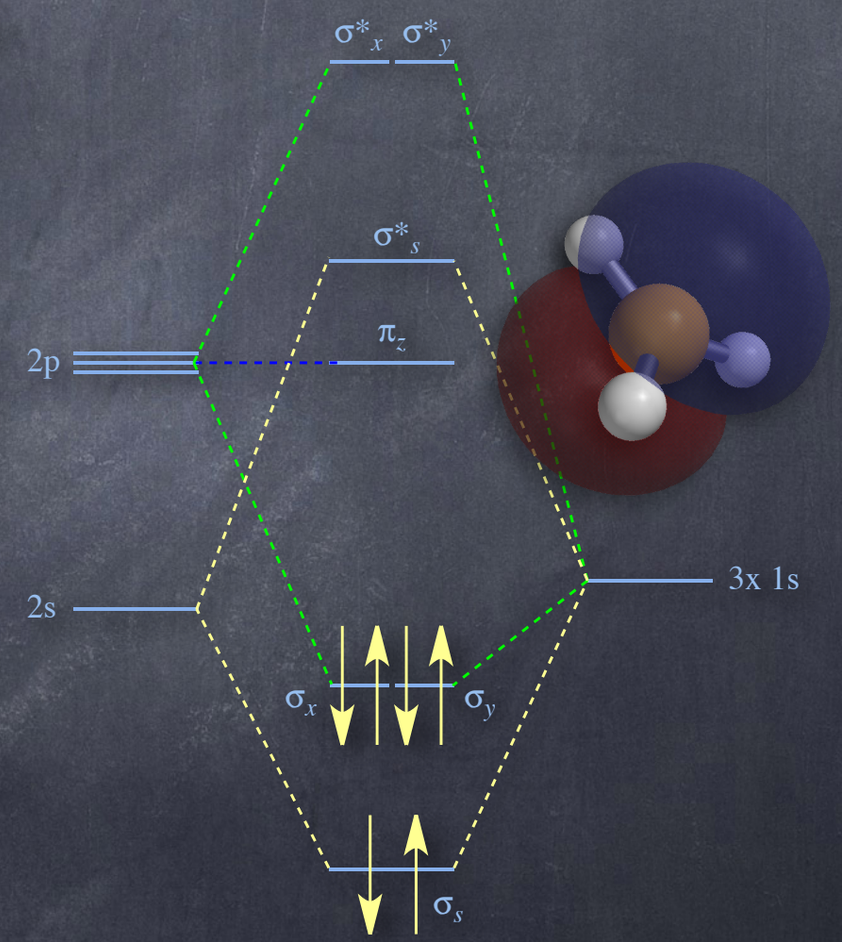
- Comparemos os diagramas de energias para o BH_3 e para o NH_3.
- Por outro lado, no borano a primeira OM livre (π_z)é de energia não muito elevada.
- De facto, esta OM é uma orbital não-ligante, possuindo energia semelhante às orbitais *p* no átomo de boro.



Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

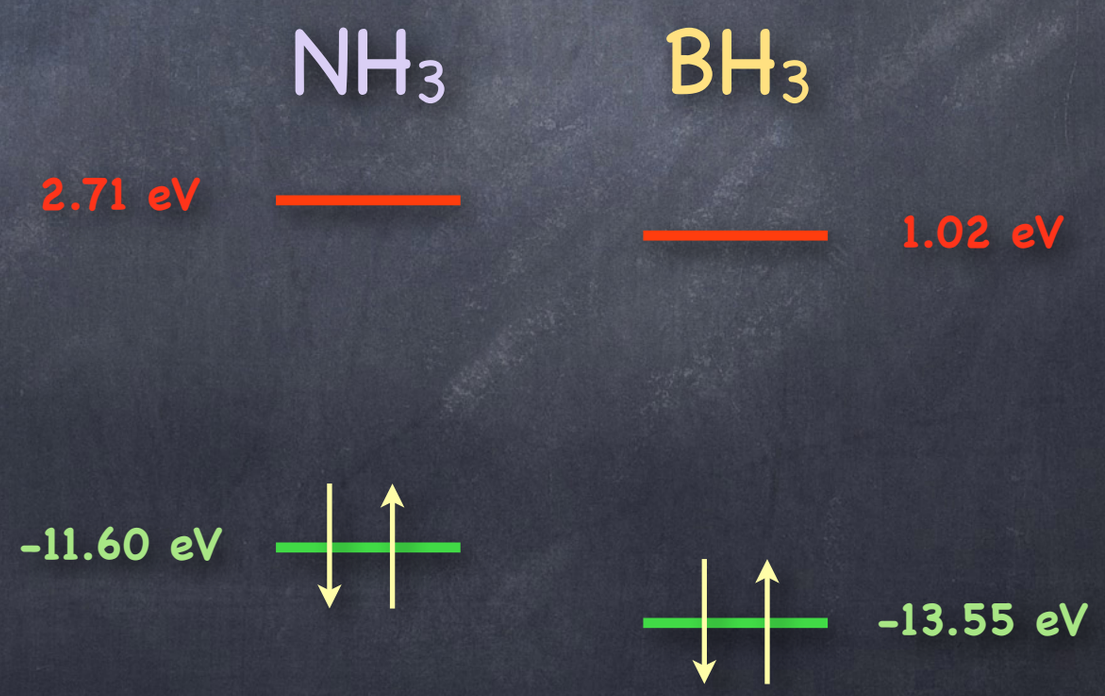
- Comparemos os diagramas de energias para o BH_3 e para o NH_3.
- Por outro lado, no borano a primeira OM livre (π_z)é de energia não muito elevada.
- A esta OM desocupada, damos a designação de LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).
- Se o BH_3 reagir aceitando eletrões para estabelecer uma ligação química, esses eletrões deverão acomodar-se nesta orbital, uma vez que será nela que terão a energia mais baixa possível.



Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

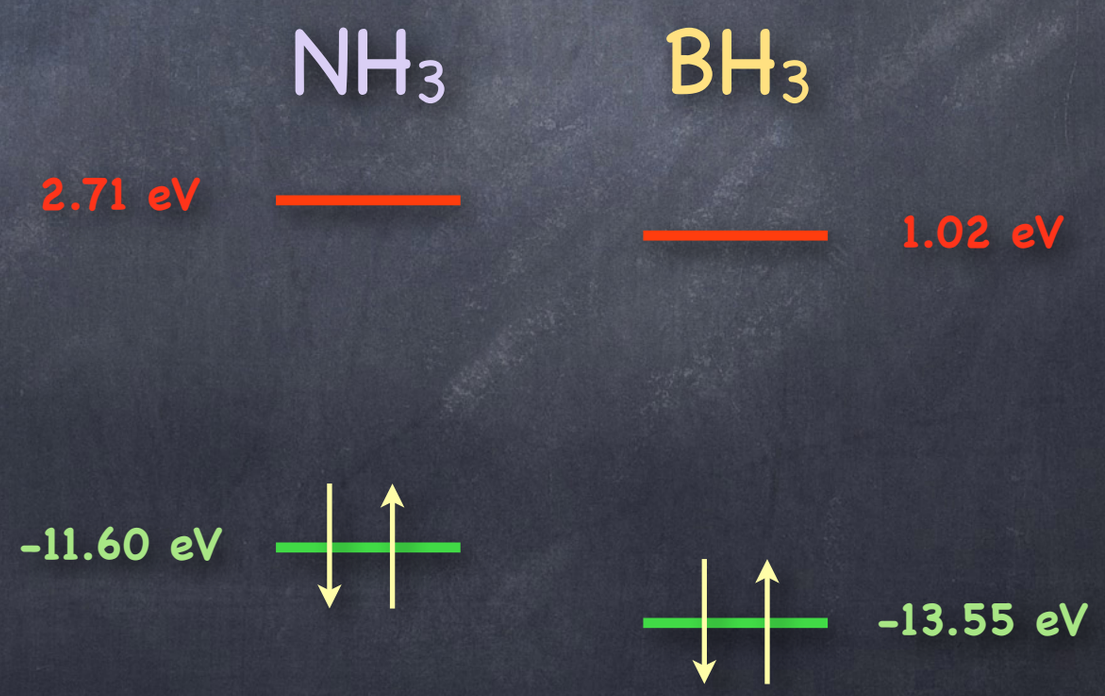
- Comparemos os diagramas de energias para o BH_3 e para o NH_3.
- Se representarmos num diagrama de níveis energéticos as orbitais HOMO e LUMO dos dois compostos, teremos:
- O que é que será mais provável, mistura da HOMO do BH_3 com a LUMO do NH_3, ou o oposto?



Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

- Comparemos os diagramas de energias para o BH_3 e para o NH_3.
- Se representarmos num diagrama de níveis energéticos as orbitais HOMO e LUMO dos dois compostos, teremos:
- Chegamos à conclusão que é mais provável o movimento de eletrões da HOMO do NH_3 para a LUMO do BH_3, do que o movimento oposto.
- Ou seja, o movimento de eletrões acontecerá entre as orbitais HOMO e LUMO que apresentem a menor diferença de energia.

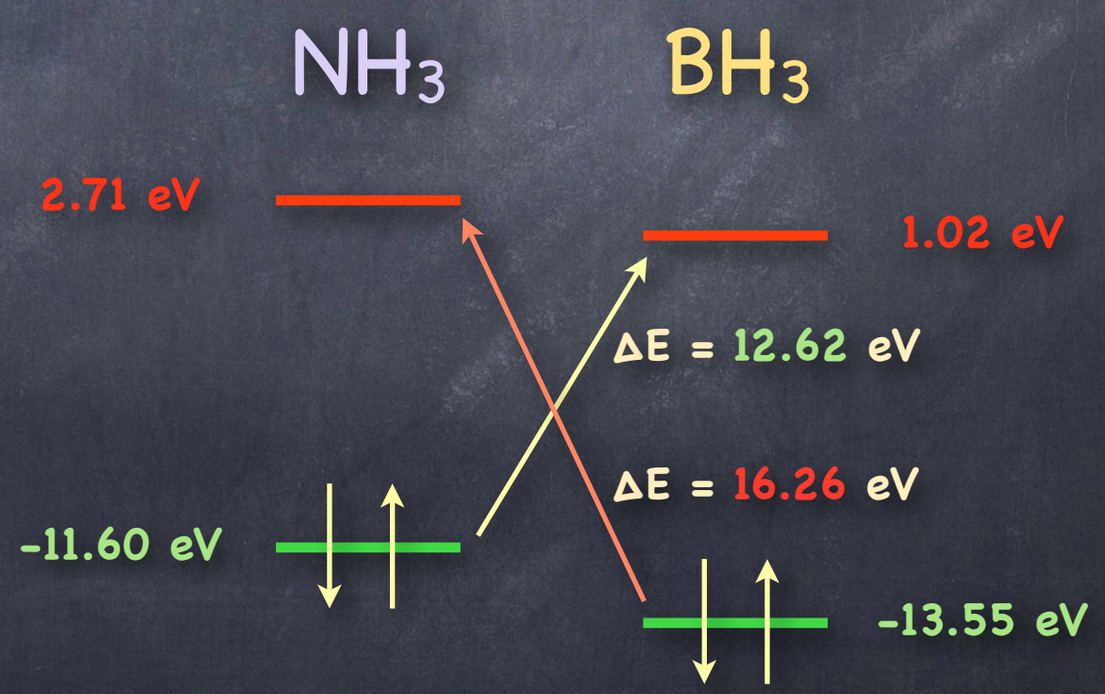


Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

- Comparemos os diagramas de energias para o BH_3 e para o NH_3.
- Se representarmos num diagrama de níveis energéticos as orbitais HOMO e LUMO dos dois compostos, teremos:

- A razão para este movimento eletrónico está unicamente na estabilidade do sistema final, resultante da nova mistura de orbitais.
- Isto é, a partilha de eletrões entre a HOMO e a LUMO com energias mais próximas origina uma configuração eletrónica final mais estável.



Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

- As orbitais moleculares HOMO e LUMO correspondem, em todas as moléculas, à separação entre orbitais ocupadas e orbitais livres. Isto é, entre a HOMO e a LUMO, há uma fronteira de ocupação eletrónica.

- A racionalização da reatividade molecular com base nas energias relativas das orbitais HOMO e LUMO, que são as orbitais de fronteira, é designada genericamente como Teoria de Orbitais de Fronteira (TOF).

- A TOF é apenas uma simplificação da TOM. Isto é, tentamos prever a reatividade molecular com base, unicamente, em duas orbitais de cada molécula reagente.

- Isto simplifica muito o trabalho uma vez que, como vimos, o cálculo de OM usando a TOM não é uma tarefa simples, sendo necessário, na maioria dos casos, a utilização de meios informáticos.

Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

- Vamos comparar, como exemplo, a reatividade do BF_3 com a do BH_3, utilizando o amoníaco como base de Lewis (doador de eletrões).
- Tanto o BH_3 como o BF_3 se comportam como ácidos de Lewis (aceitadores de eletrões).
- Qual deles será o ácido mais forte?
- O ácido mais forte será aquele que formar o aduto mais estável com o amoníaco.
- Em estado gasoso, o aduto $H_3B{:}NH_3$ é 17.8 kcal/mol mais estável do que as duas moléculas (reagentes) separadas.
- Em estado gasoso, o aduto $F_3B{:}NH_3$ é 11.1 kcal/mol mais estável do que as duas moléculas (reagentes) separadas.

Reactividade Química

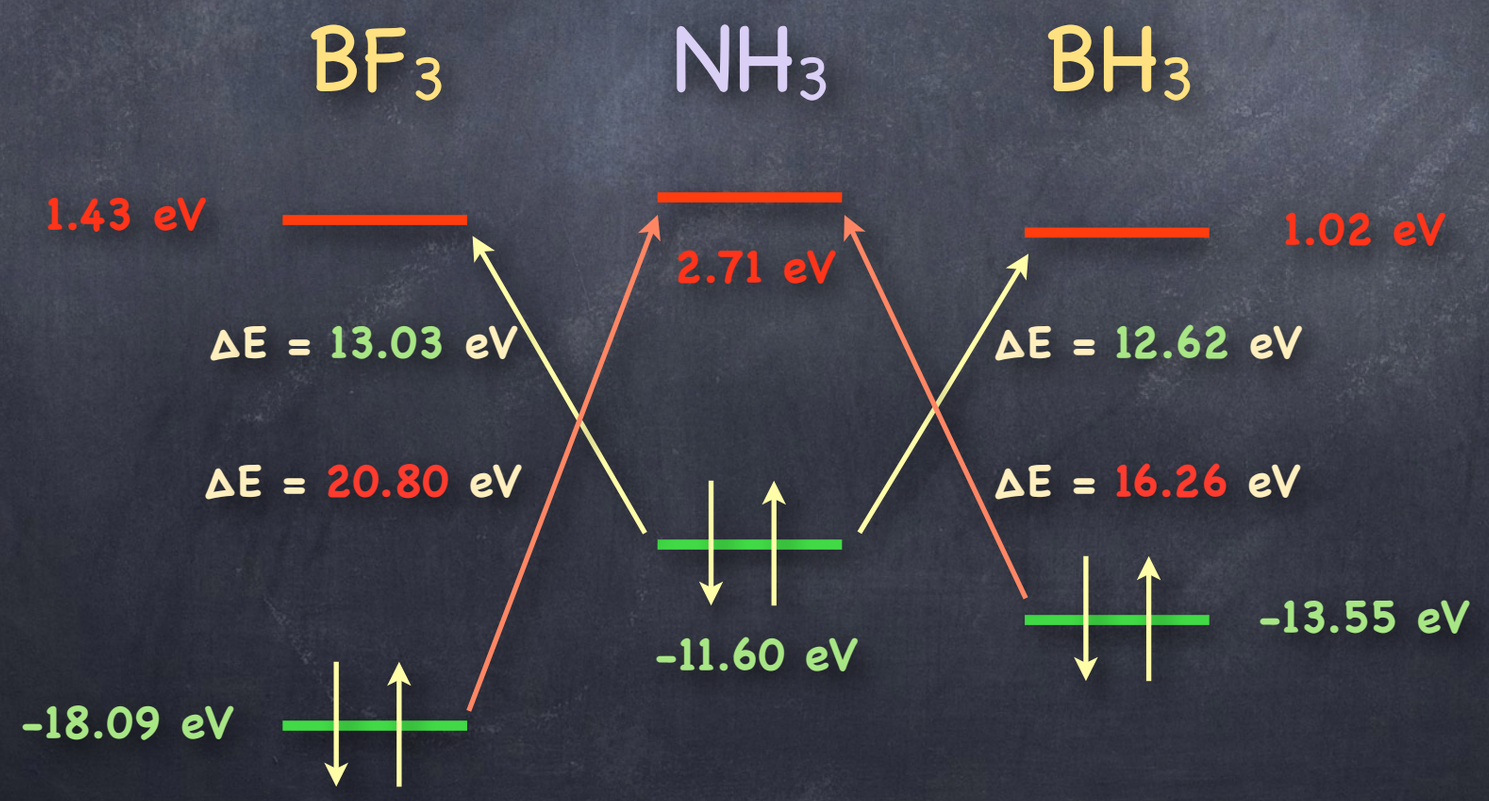
- Reactividade química segundo a TOM.

- Em estado gasoso, o aduto $H_3B{:}NH_3$ é 17.8 kcal/mol mais estável do que as duas moléculas (reagentes) separadas.
- Em estado gasoso, o aduto $F_3B{:}NH_3$ é 11.1 kcal/mol mais estável do que as duas moléculas (reagentes) separadas.
- Será que esta diferença de energias se reflecte nas energias das HOMO e das LUMO dos diferentes compostos?

Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

- Será que esta diferença de energias se reflecte nas energias das HOMO e das LUMO dos diferentes compostos?
- Vejamos os diagramas comparativos:

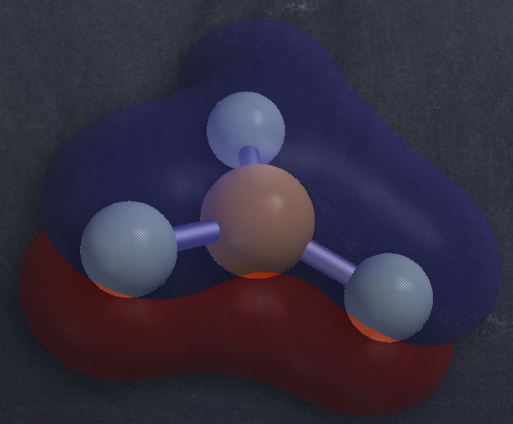


Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

- Será que esta diferença de energias se reflecte nas energias das HOMO e das LUMO dos diferentes compostos?
- Ou seja, a LUMO do BH_3 é de energia ligeiramente mais baixa do que a LUMO do BF_3, o que se traduz numa maior acidez do borano.
- Por outras palavras, o amoníaco tem mais tendência a ceder os eletrões da sua HOMO à LUMO do borano do que à LUMO do BF_3.

- Porque será o borano mais ácido do que o BF_3?



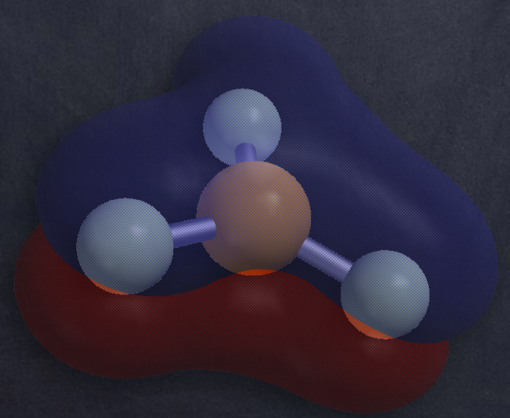
Ligações covalentes dativas do flúor para o boro, segundo a TOM.

Reactividade Química

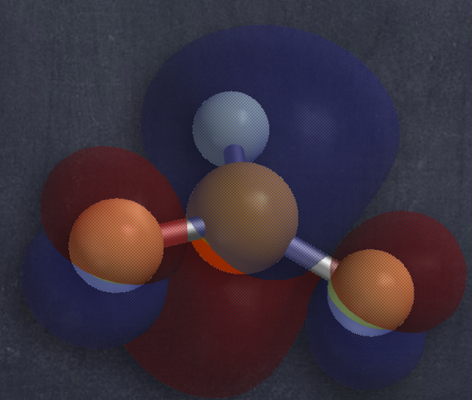
- Reactividade química segundo a TOM.

- Será que esta diferença de energias se reflecte nas energias das HOMO e das LUMO dos diferentes compostos?
- Ou seja, a LUMO do BH_3 é de energia ligeiramente mais baixa do que a LUMO do BF_3, o que se traduz numa maior acidez do borano.
- Por outras palavras, o amoníaco tem mais tendência a ceder os eletrões da sua HOMO à LUMO do borano do que à LUMO do BF_3.

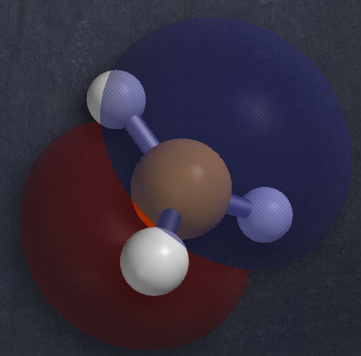
- Porque será o borano mais ácido do que o BF_3?



LUMO do BF_3



LUMO do BH_3



Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

- Uma vez que tanto o borano como o trifluoreto de boro reagem aceitando eletrões, são classificados como ácidos de Lewis.
- Por outro lado, o amoníaco, que reage doando eletrões, é classificado como uma base de Lewis.
- No entanto, o borano e o trifluoreto de boro podem ser classificados pela sua apetência para reagirem com doadores de eletrões. Por isso, são também classificados como eletrófilos (que gostam de eletrões).
- Então, o amoníaco, que reage com substâncias que têm "falta" de eletrões, é também designado como nucleófilo (que gosta de núcleos).
- Os conceitos de ácido de Lewis e eletrófilo e de base de Lewis e de nucleófilo não são sinónimos. De facto, descrevem conceitos químicos diferentes, embora por vezes sejam difíceis de distinguir.

Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

- Utilizámos a TOF para racionalizar a reactividade química que acontece entre duas moléculas, uma delas com capacidade de aceitar eletrões e a outra com a capacidade de doar eletrões.

- Como as diferenças de energia entre as HOMO dos doadores eletrónicos (nucleófilos) e as LUMO dos aceitadores eletrónicos (electrófilos) eram sempre pequenas, o resultado era uma nova molécula, formada por partilha de eletrões entre as moléculas reagentes.

- No entanto, caso a energia da HOMO seja bastante superior à energia da LUMO, o doador eletrónico simplesmente transfere um ou mais eletrões para o aceitador.

- Nesse caso forma-se um par iónico.

Reactividade Química

- Reactividade química segundo a TOM.

- Como as diferenças de energia entre as HOMO dos doadores eletrónicos (nucleófilos) e as LUMO dos aceitadores eletrónicos (electrófilos) eram sempre pequenas, o resultado era uma nova molécula, formada por partilha de eletrões entre as moléculas reagentes.
- No entanto, caso a energia da HOMO seja bastante superior à energia da LUMO, o doador eletrónico simplesmente transfere um ou mais eletrões para o aceitador.
- Nesse caso forma-se um par iónico.
- É isto que acontece quando os metais alcalinos reagem com os halogénios. O metal é o nucleófilo e o halogénio é o electrófilo. Como a "HOMO" do metal alcalino é de energia muito elevada e a "LUMO" do halogénio é de energia muito baixa, o eletrão da "HOMO" do metal alcalino prefere transferir-se para a "LUMO" do halogénio.

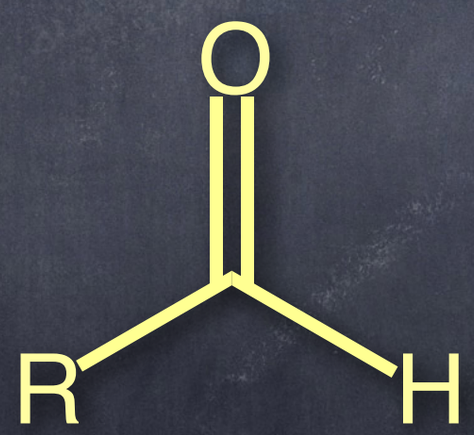
Reactividade Química

- Reactividade do grupo carbonilo.

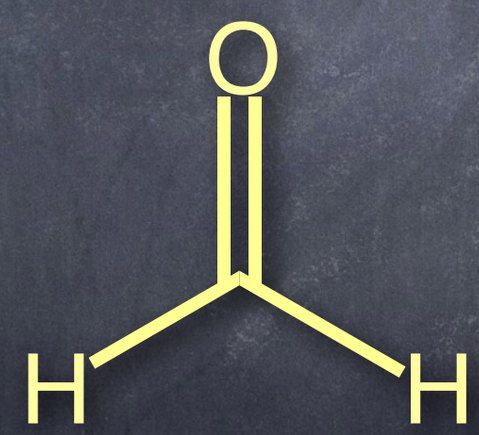
- Os compostos orgânicos fazem parte duma família muito vasta. No entanto, o número de grupos funcionais que os caracterizam é relativamente reduzido, o que simplifica o estudo da sua reatividade química.
- Por outro lado, muitas das reacções características dum determinado grupo funcional, são também comuns a outros grupos funcionais.
- Como, segundo a TOF, a reatividade química pode ser racionalizada conhecendo as orbitais de fronteira associadas a cada grupo funcional, iremos agora utilizar essa teoria para estudarmos a reatividade do grupo carbonilo.
- Os conhecimentos que iremos adquirir poderão ser facilmente extrapolados para outros grupos funcionais.

Reactividade Química

- Reactividade do grupo carbonilo.
- O composto carbonilico mais simples é o formaldeído. Faz parte da família genérica dos aldeídos.



Aldeído



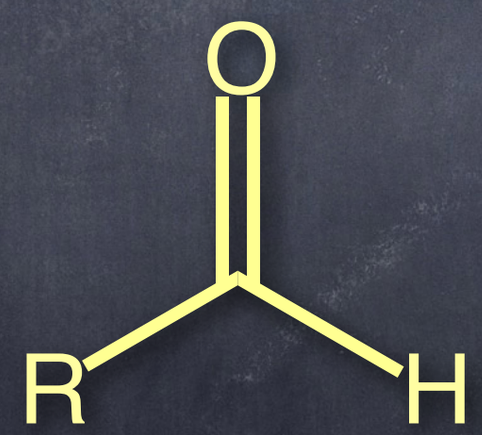
Formaldeído
Metanal

Reactividade Química

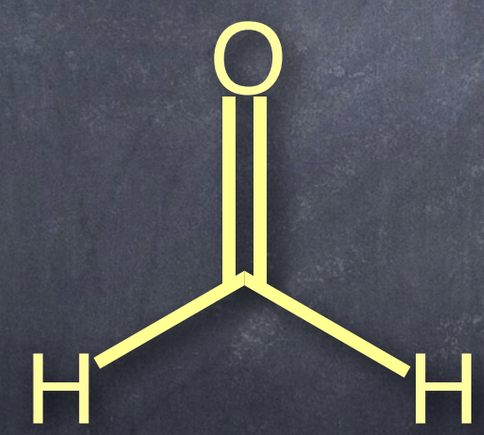
- Reactividade do grupo carbonilo.

- Poderíamos considerar o formaldeído como um derivado do monóxido de carbono (CO). No entanto, a introdução de apenas dois átomos de hidrogénio, modifica fortemente a estrutura eletrónica da molécula.

- Comparemos os dois diagramas de energia na página seguinte.



Aldeído



Formaldeído
Metanal

A. Gil Santos FCT/UNL

Diagrama de energias para o formaldeído

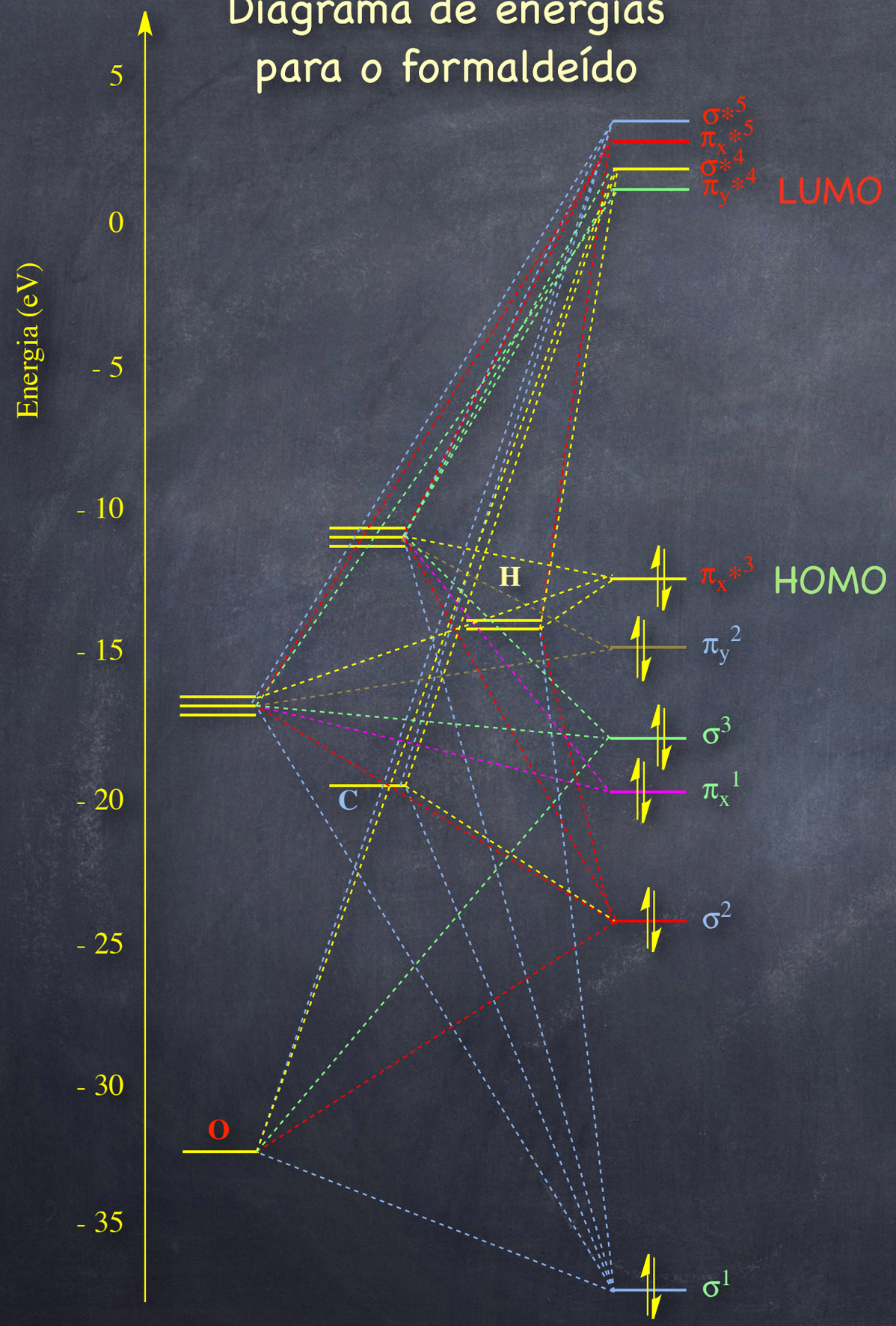
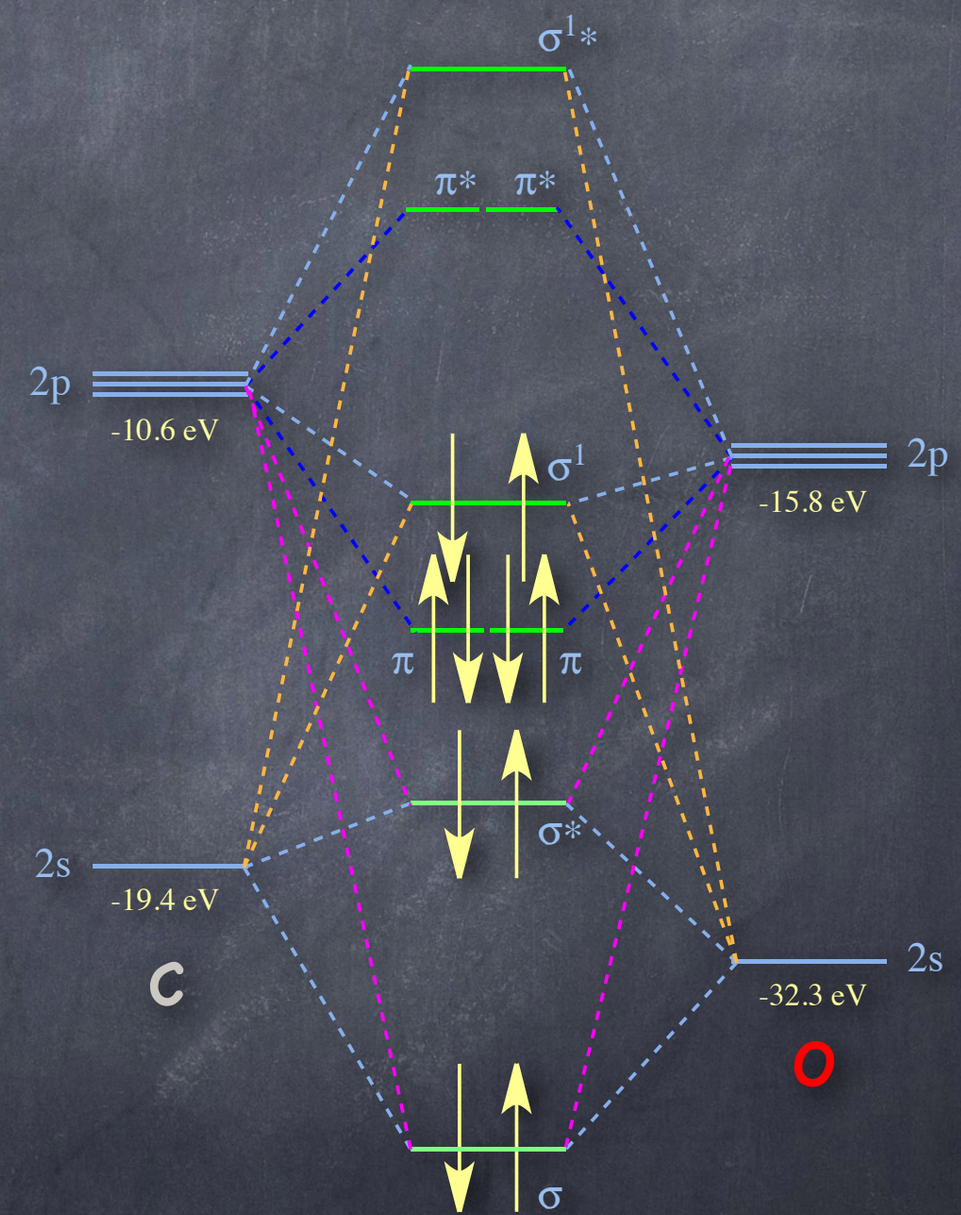


Diagrama de energias para o monóxido de carbono



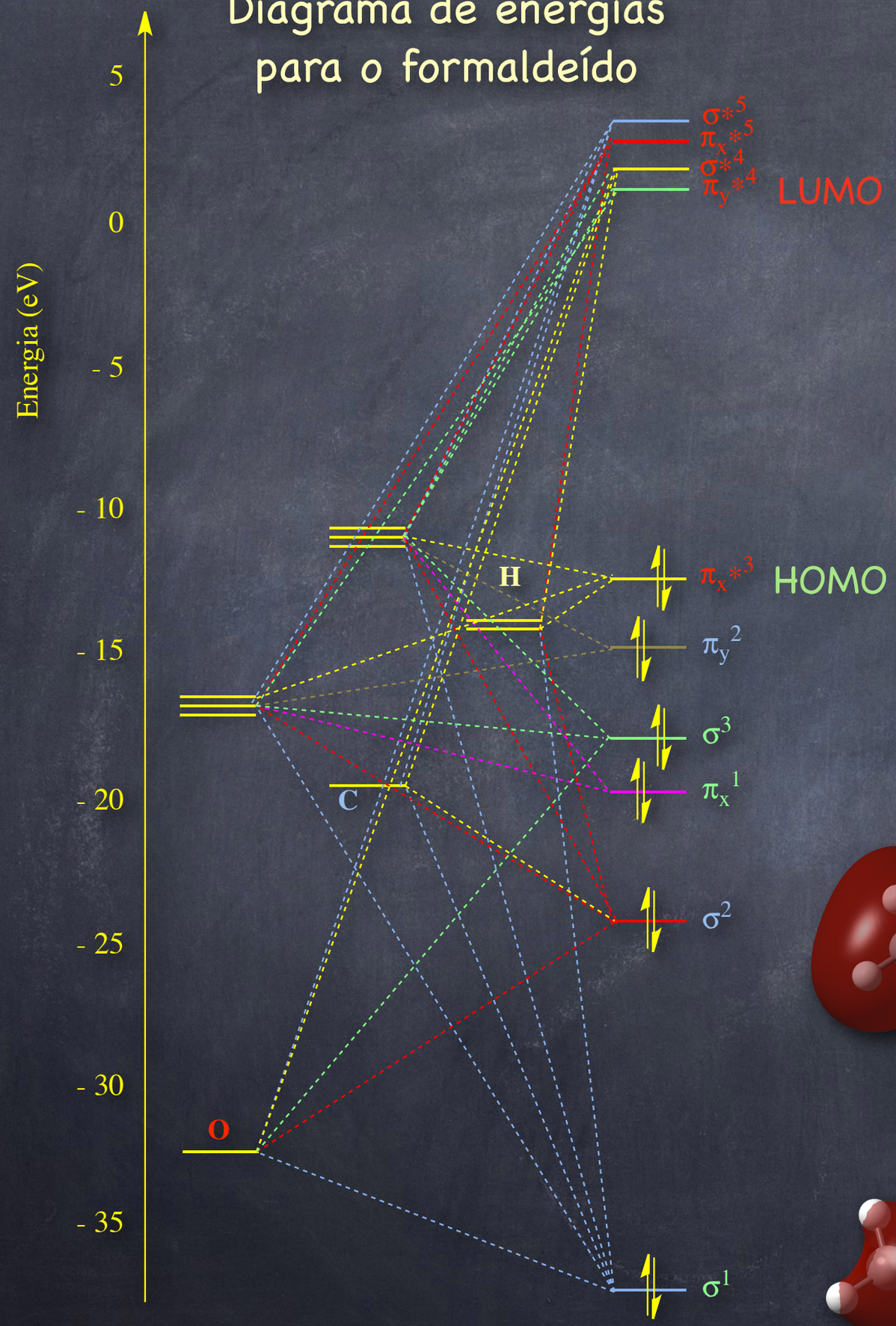
Reactividade Química

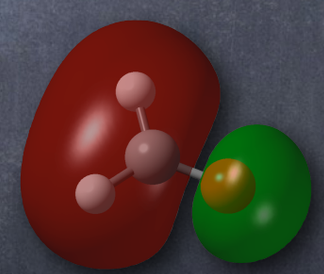
- Reactividade do grupo carbonilo.

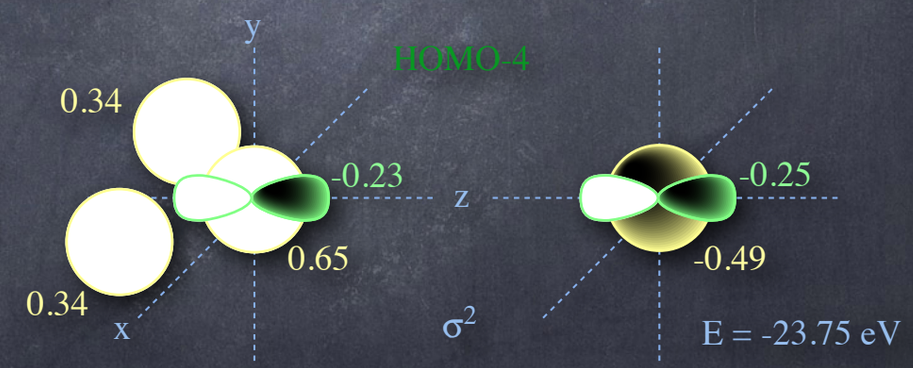
- Como se pode ver, o diagrama de energias para o formaldeído é, *aparentemente*, muito complexo, apesar de a molécula ser muito simples.
- Vamos ver, apenas como exemplo, que todas as orbitais moleculares são obtidas segundo os mesmo princípios que descrevemos para as moléculas previamente estudadas.

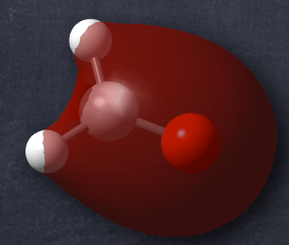
Diagrama de energias para o formaldeído

A. Gil Santos FCT/UNL









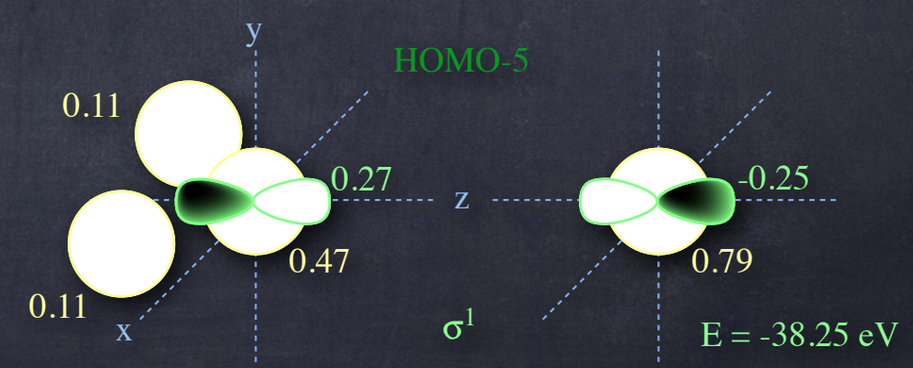
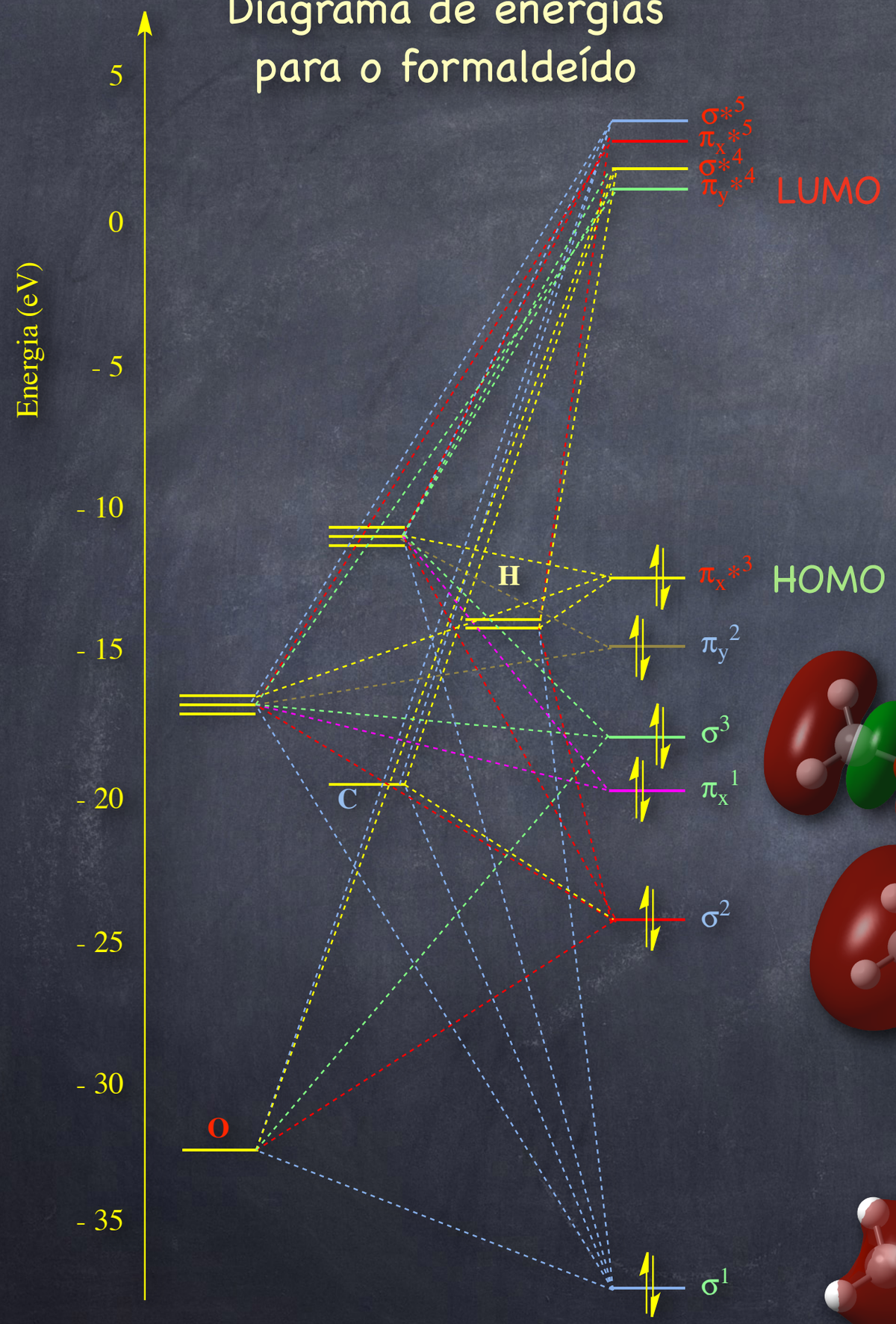
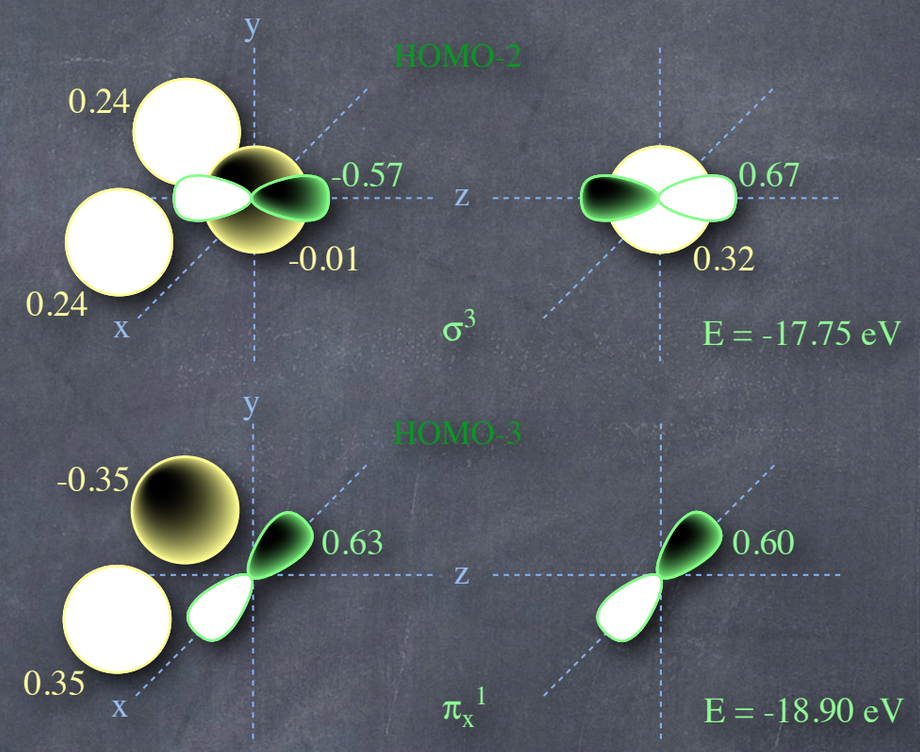
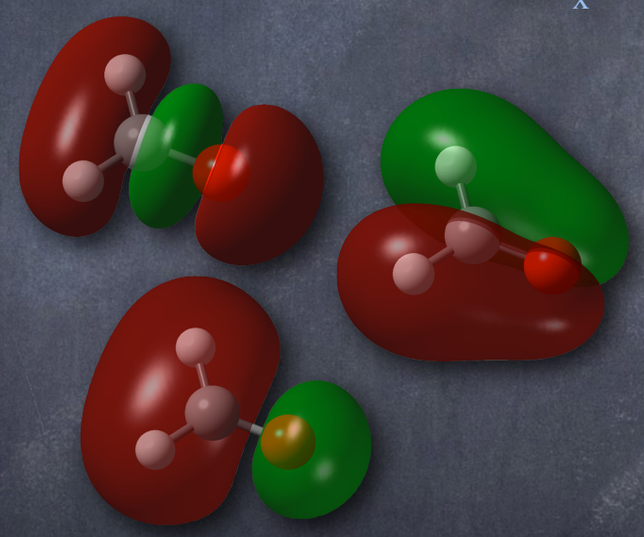


Diagrama de energias para o formaldeído

A. Gil Santos FCT/UNL







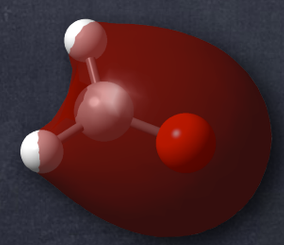
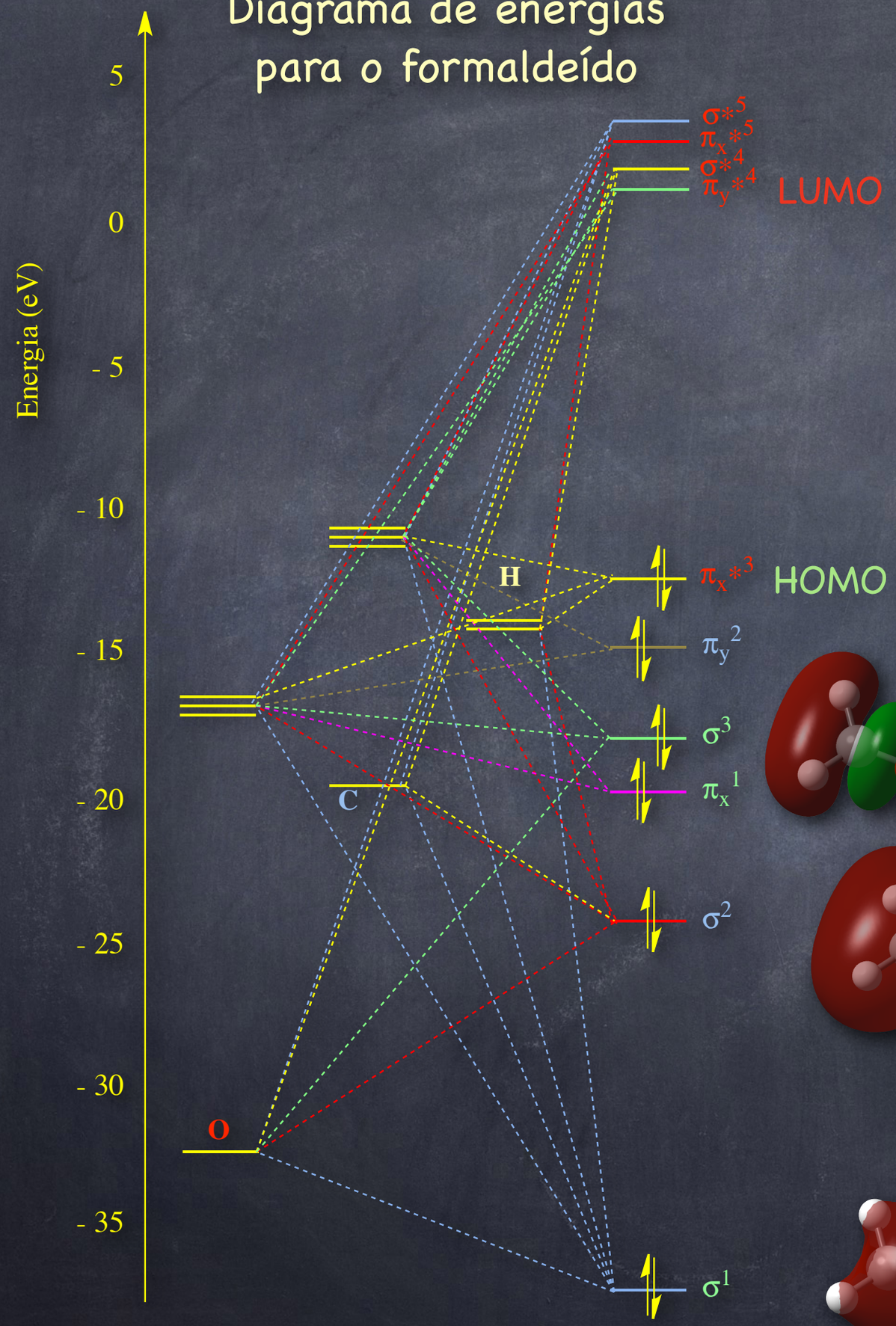
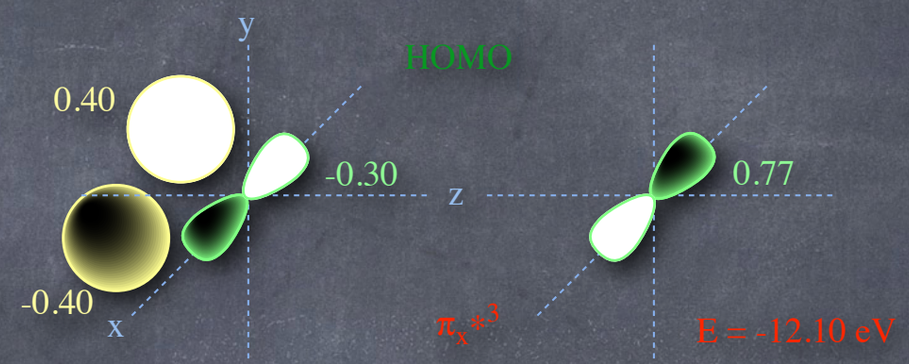
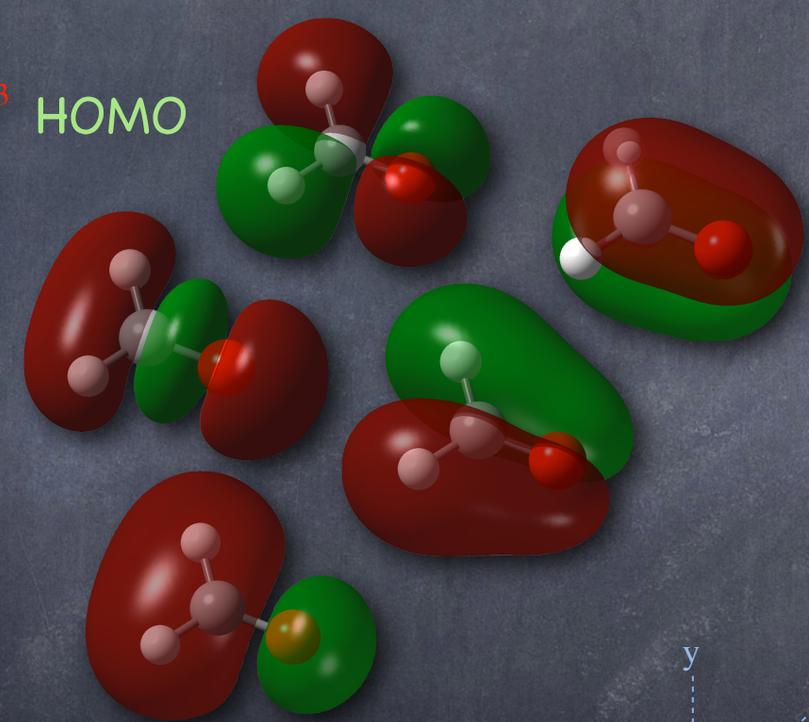


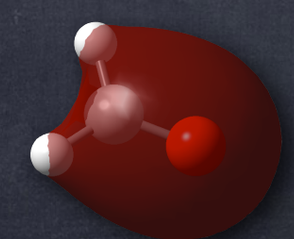
Diagrama de energias para o formaldeído

A. Gil Santos FCT/UNL









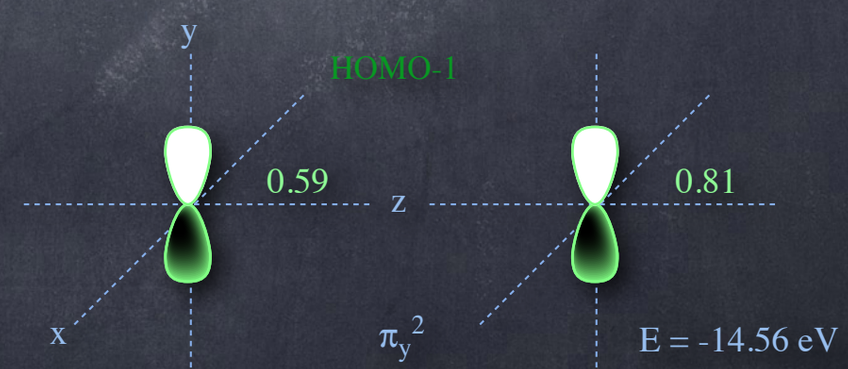


Diagrama de energias para o formaldeído

A. Gil Santos FCT/UNL

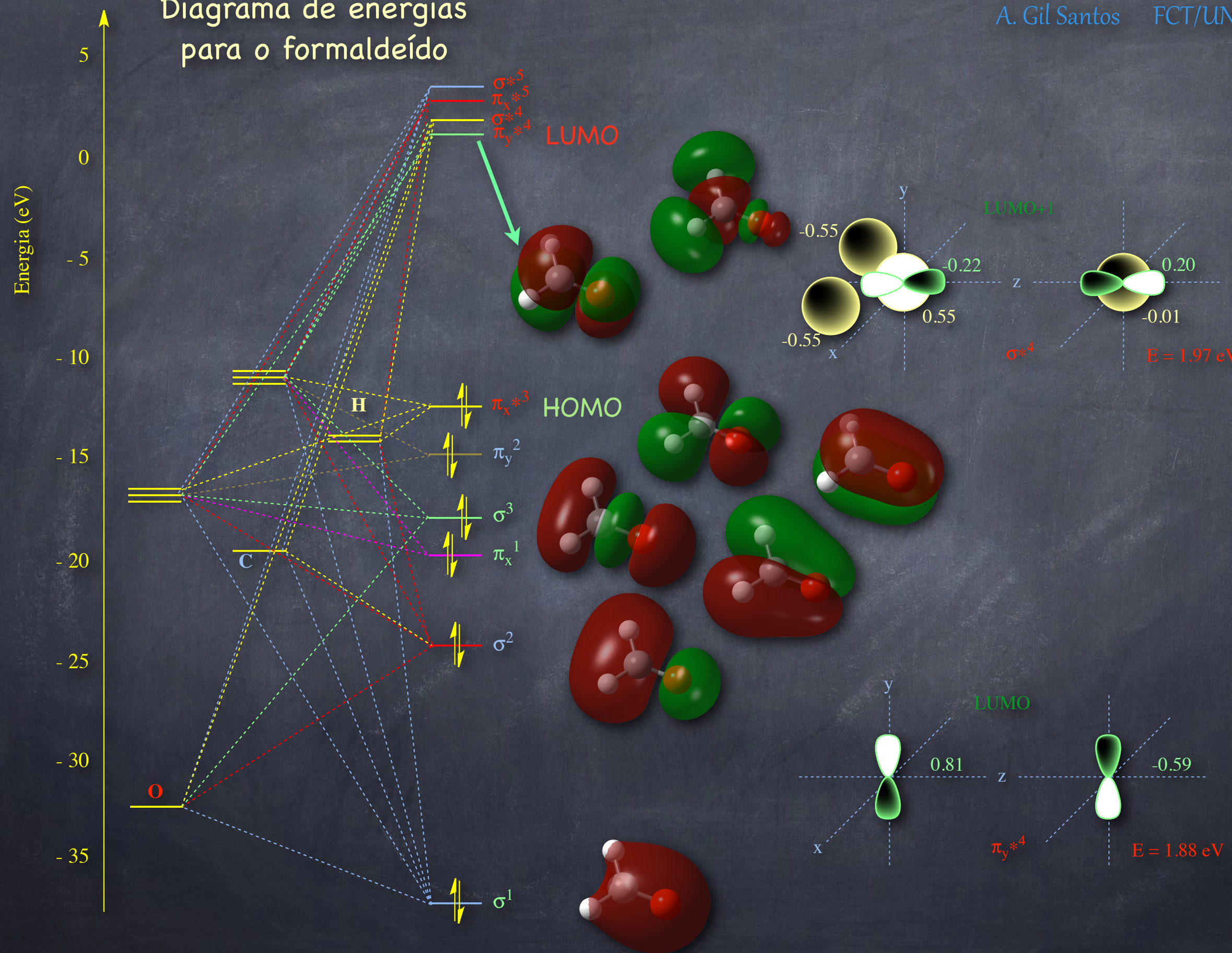
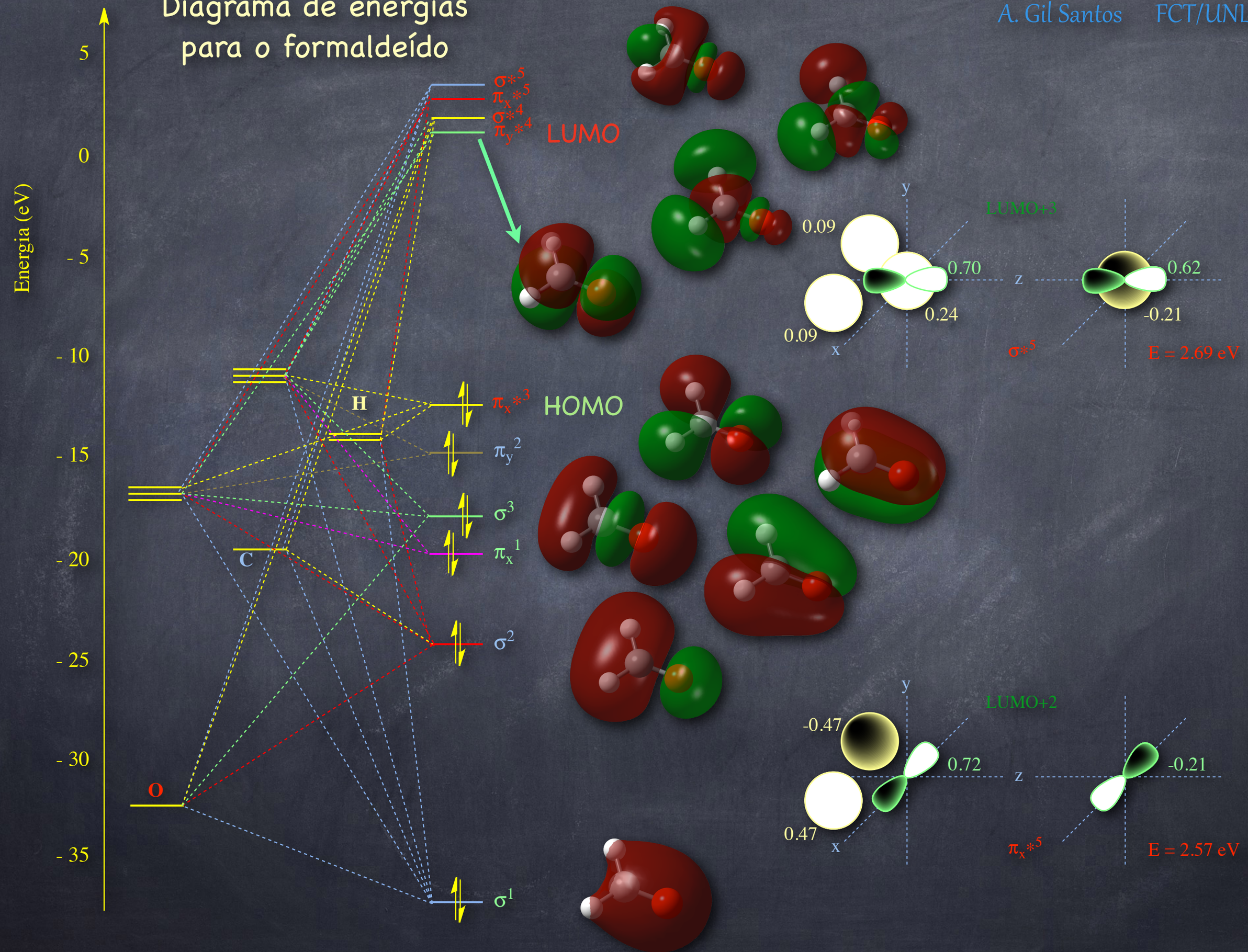


Diagrama de energias para o formaldeído

A. Gil Santos FCT/UNL



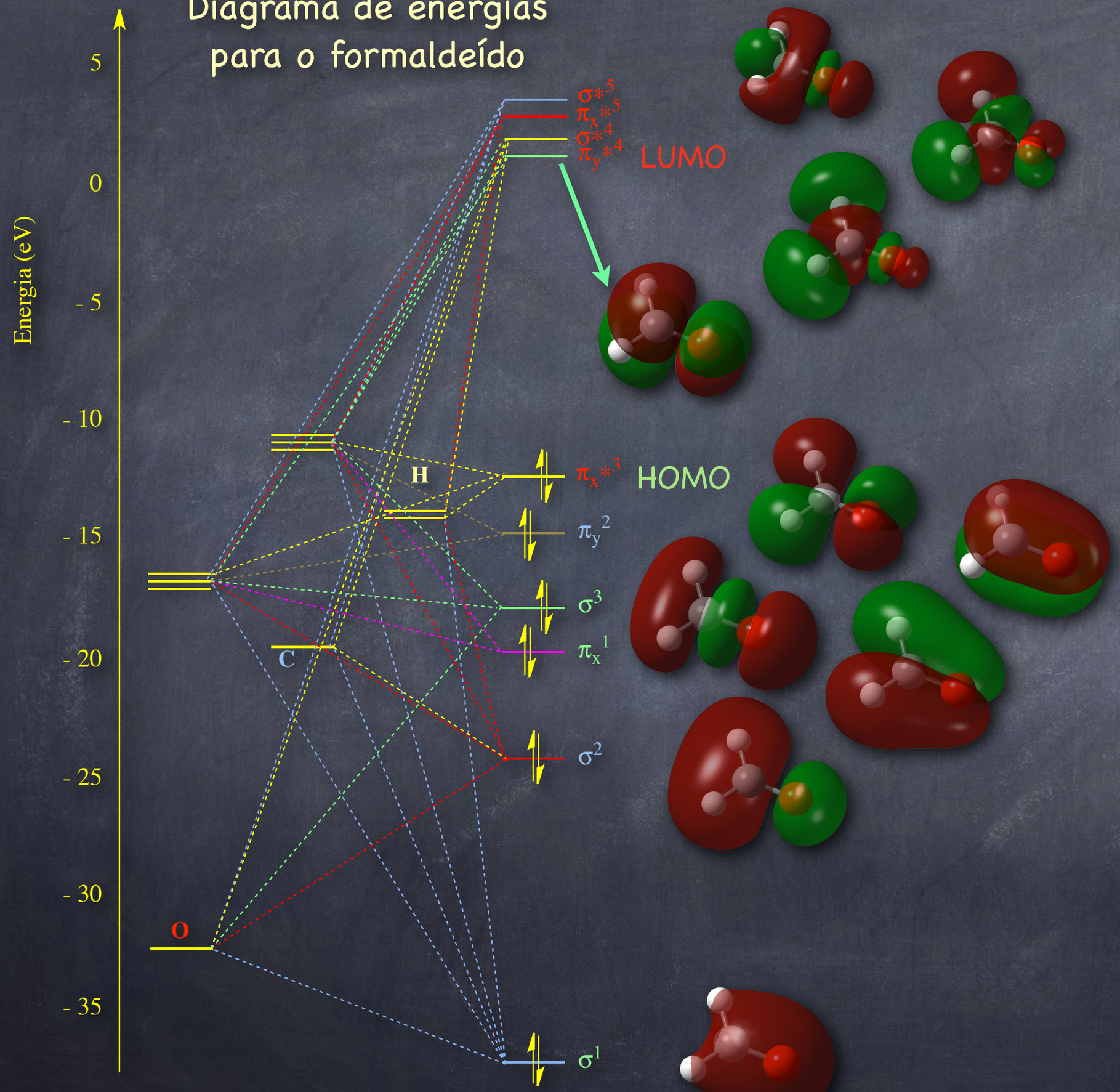
Reactividade Química

- Reactividade do grupo carbonilo.

- Como vimos, apesar de o formaldeído ser uma molécula muito pequena, apresenta um digrama de energias *aparentemente* complexo e um número considerável de orbitais moleculares (apesar de serem apenas mais duas do que na molécula de CO).

Diagrama de energias para o formaldeído

A. Gil Santos FCT/UNL



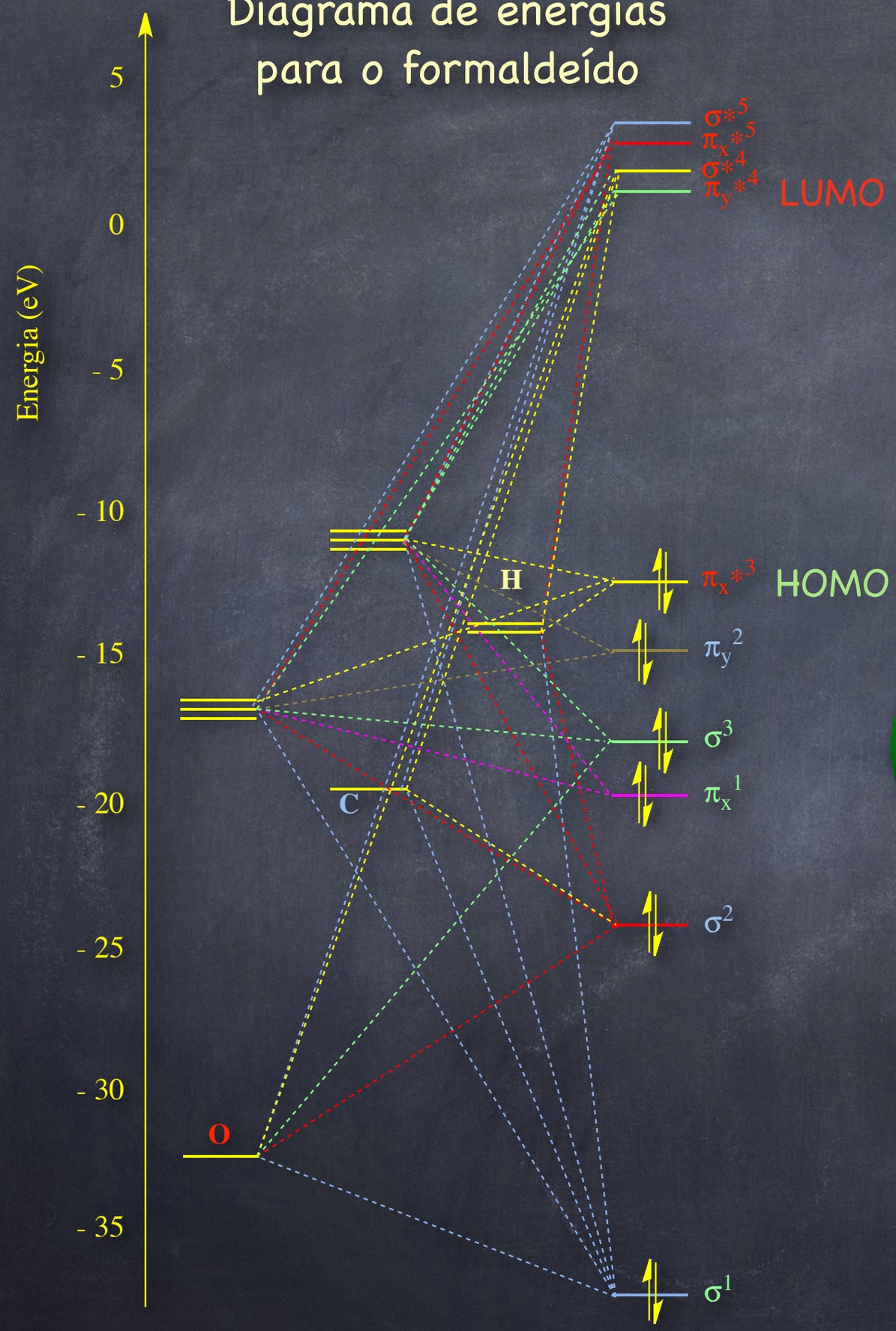
Reactividade Química

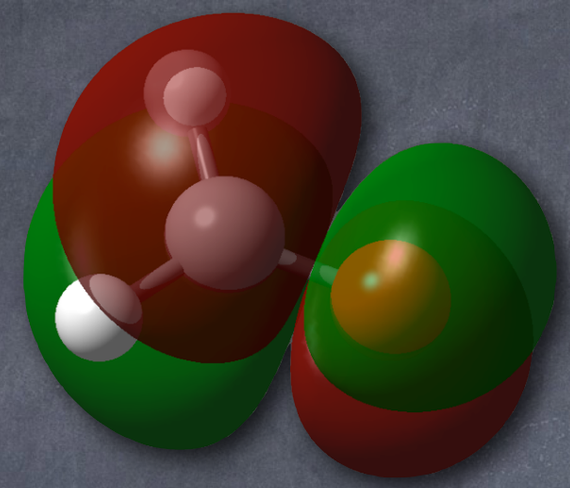
- Reactividade do grupo carbonilo.

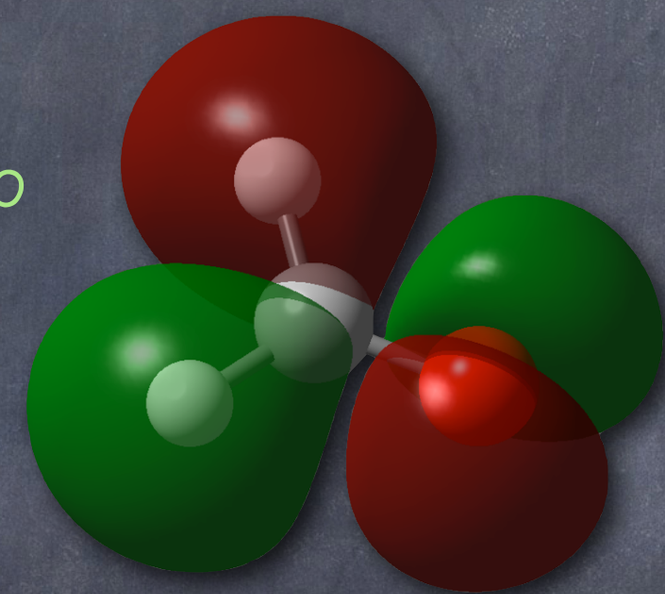
- Como vimos, apesar de o formaldeído ser uma molécula muito pequena, apresenta um digrama de energias *aparentemente* complexo e um número considerável de orbitais moleculares (apesar de serem apenas mais duas do que na molécula de CO).
- No entanto, segundo a TOF, nem todas estas orbitais são importantes para a racionalização da reatividade da molécula.
- De facto, segundo a TOF, apenas as duas orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) deverão ser consideradas.

Diagrama de energias para o formaldeído

A. Gil Santos FCT/UNL







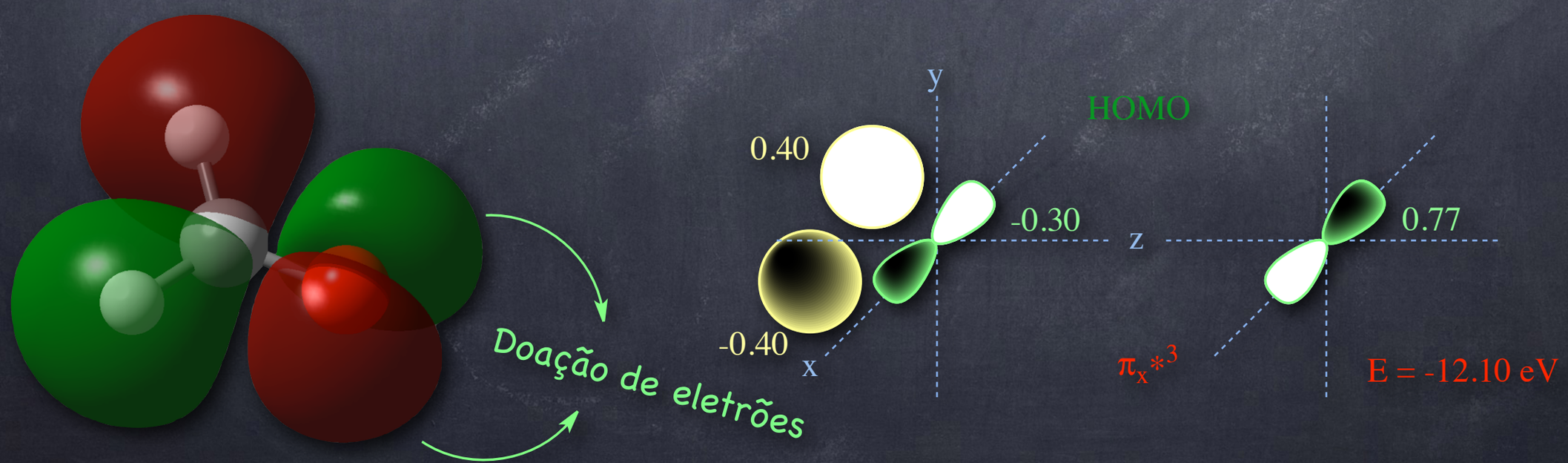
Reactividade Química

- Reactividade do grupo carbonilo.

- Então, caso o formaldeído reaja como base de Lewis, isto é, como doador de eletrões, esses eletrões deverão ser fornecidos a partir da HOMO.

- E de que átomo em particular?

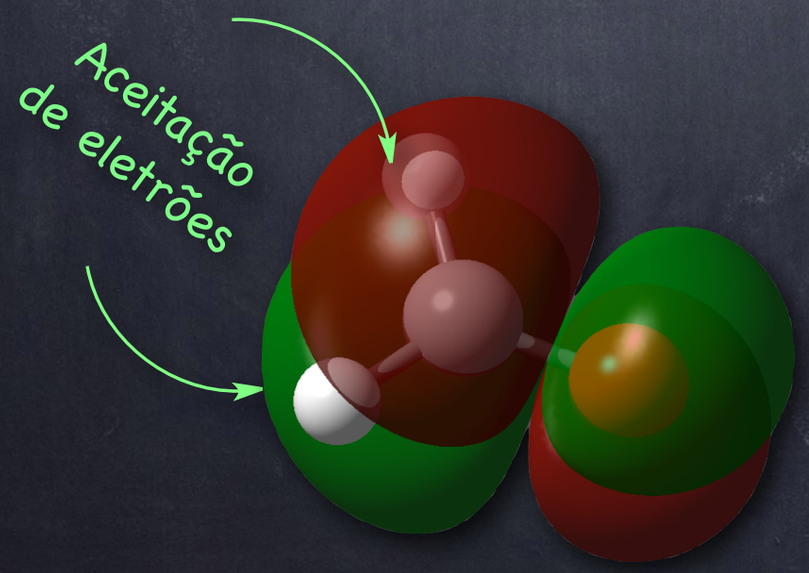
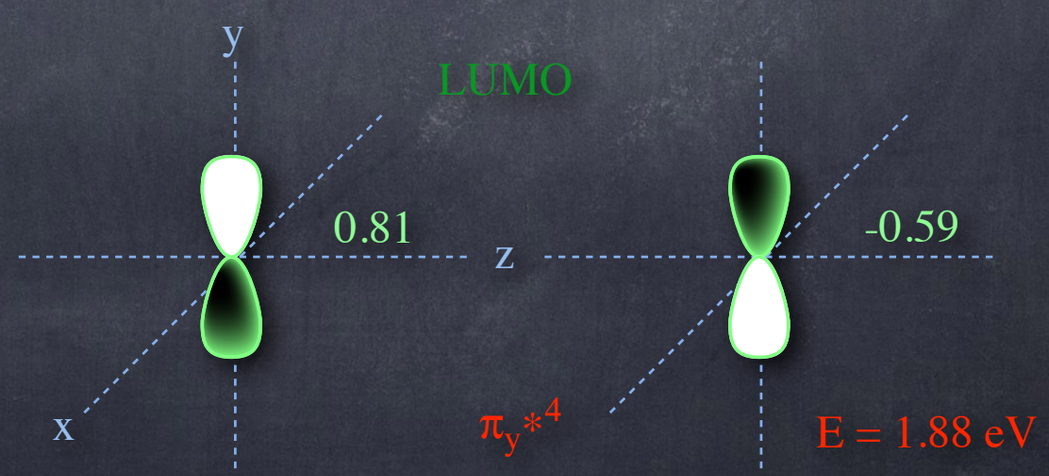
- O maior coeficiente encontra-se na OA p_x do átomo de oxigénio, por isso deverá ser esse átomo a ligar-se a aceitadores de eletrões.



Reactividade Química

- Reactividade do grupo carbonilo.

- Por outro lado se o formaldeído reagir como ácido de Lewis, isto é, como aceitador de eletrões, esses eletrões deverão ser recebidos na LUMO.

- E de que átomo em particular?

- O maior coeficiente encontra-se na OA p_y do átomo de carbono, por isso deverá ser esse átomo a ligar-se a doadores de eletrões.