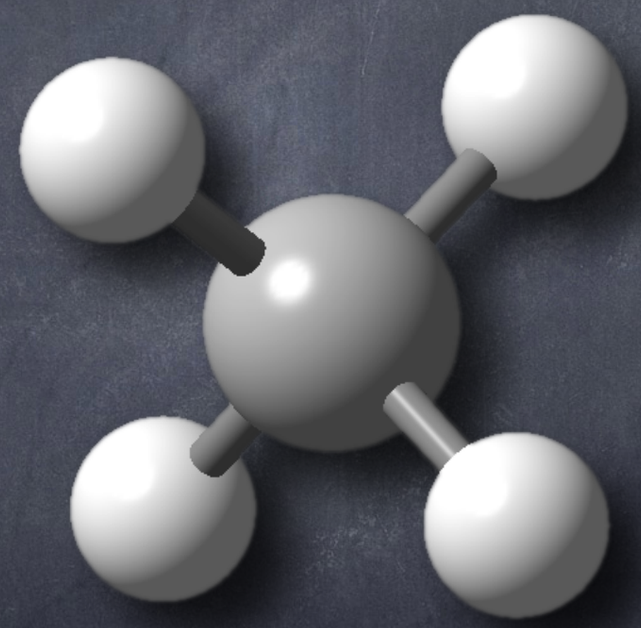
Teoria da Ligação Química

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

Aula 18

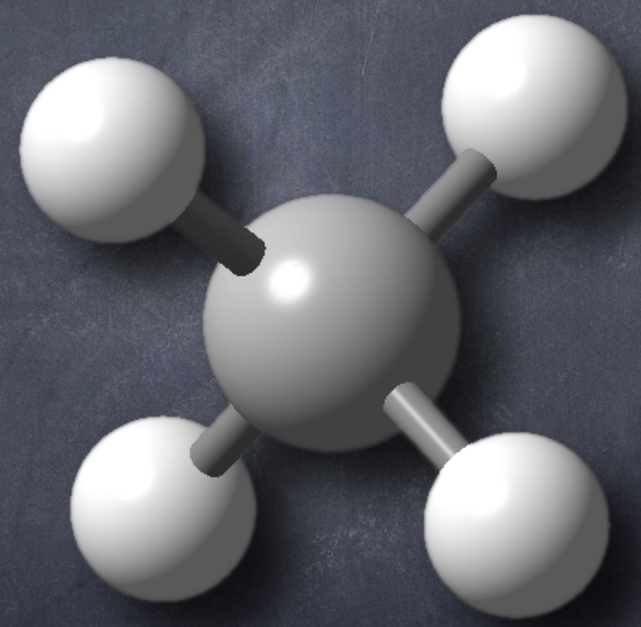
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- No metano existem 4 ligações carbono-hidrogénio todas equivalentes, sendo a geometria molecular um tetraedro regular.
- Como justificamos a geometria do metano com base na TEV?
- Concluímos que há quatro OMs equivalentes, formadas à custa da sobreposição de orbitais sp^3 do carbono com orbitais s dos átomos de hidrogénio.



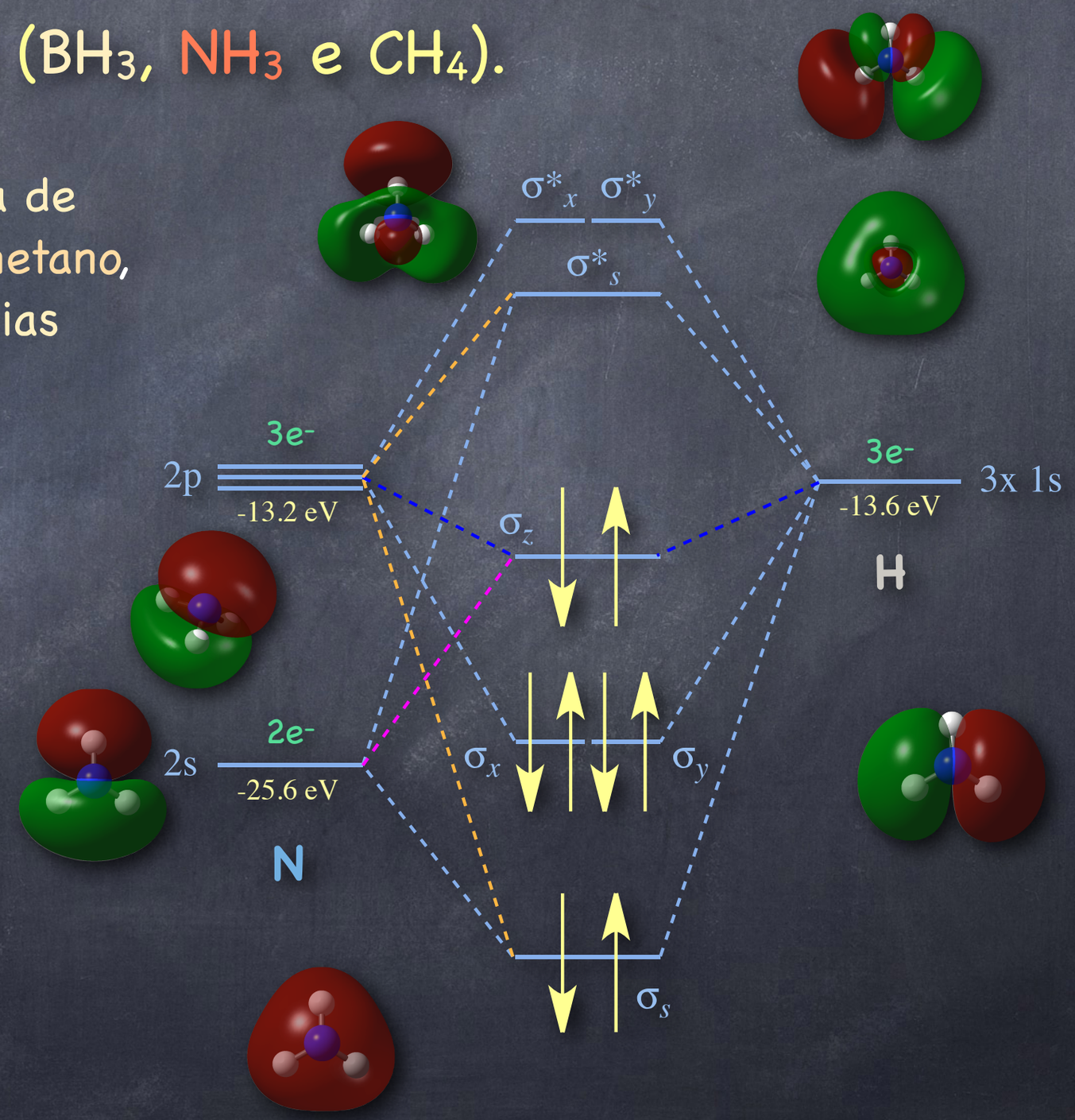
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- No metano existem 4 ligações carbono-hidrogénio todas equivalentes, sendo a geometria molecular um tetraedro regular.
- E como justificamos esta estrutura com base na TOM?



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- Poderíamos derivar o diagrama de energias para a molécula de metano, a partir do diagrama de energias para a molécula de amoníaco.

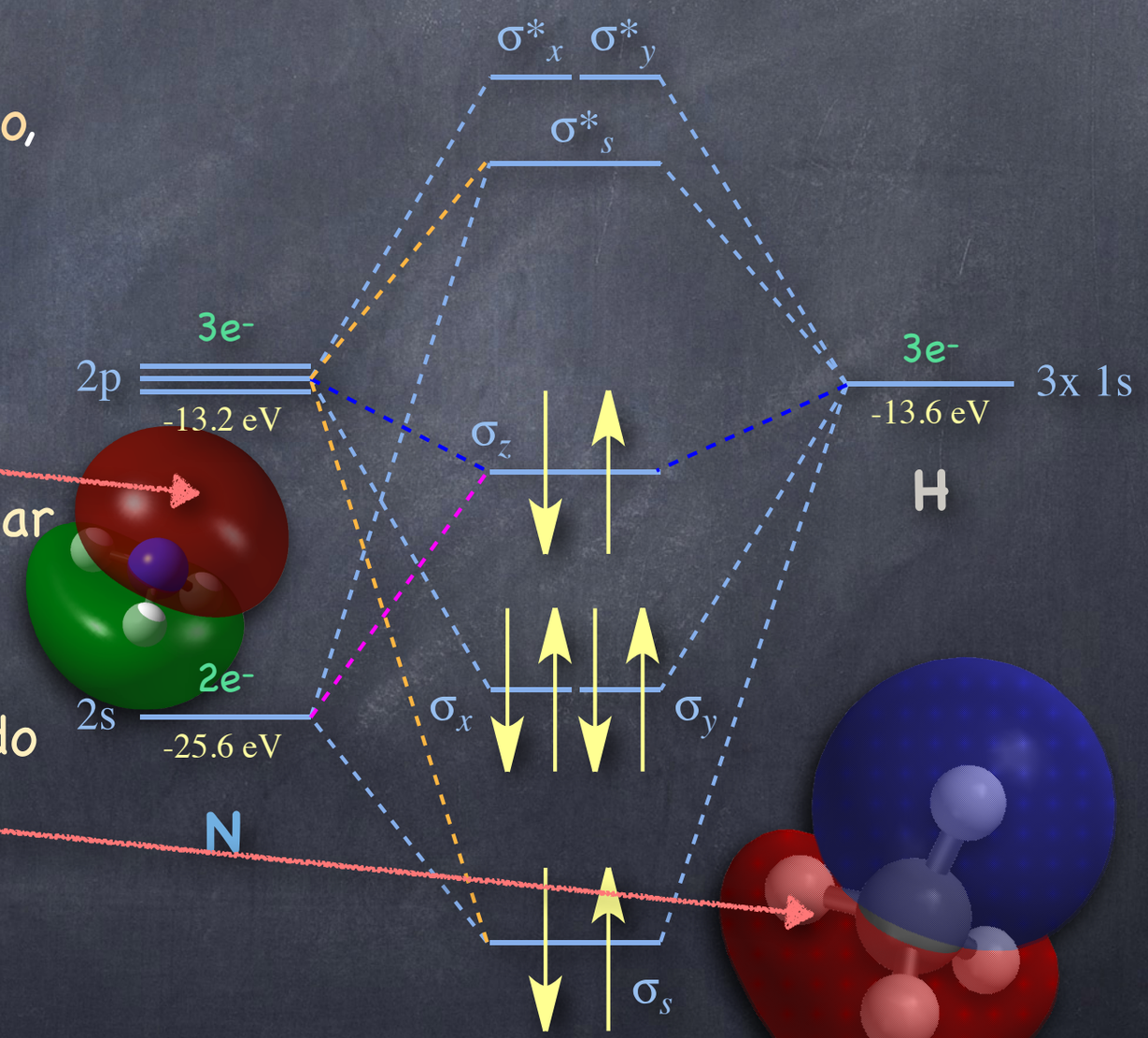


Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

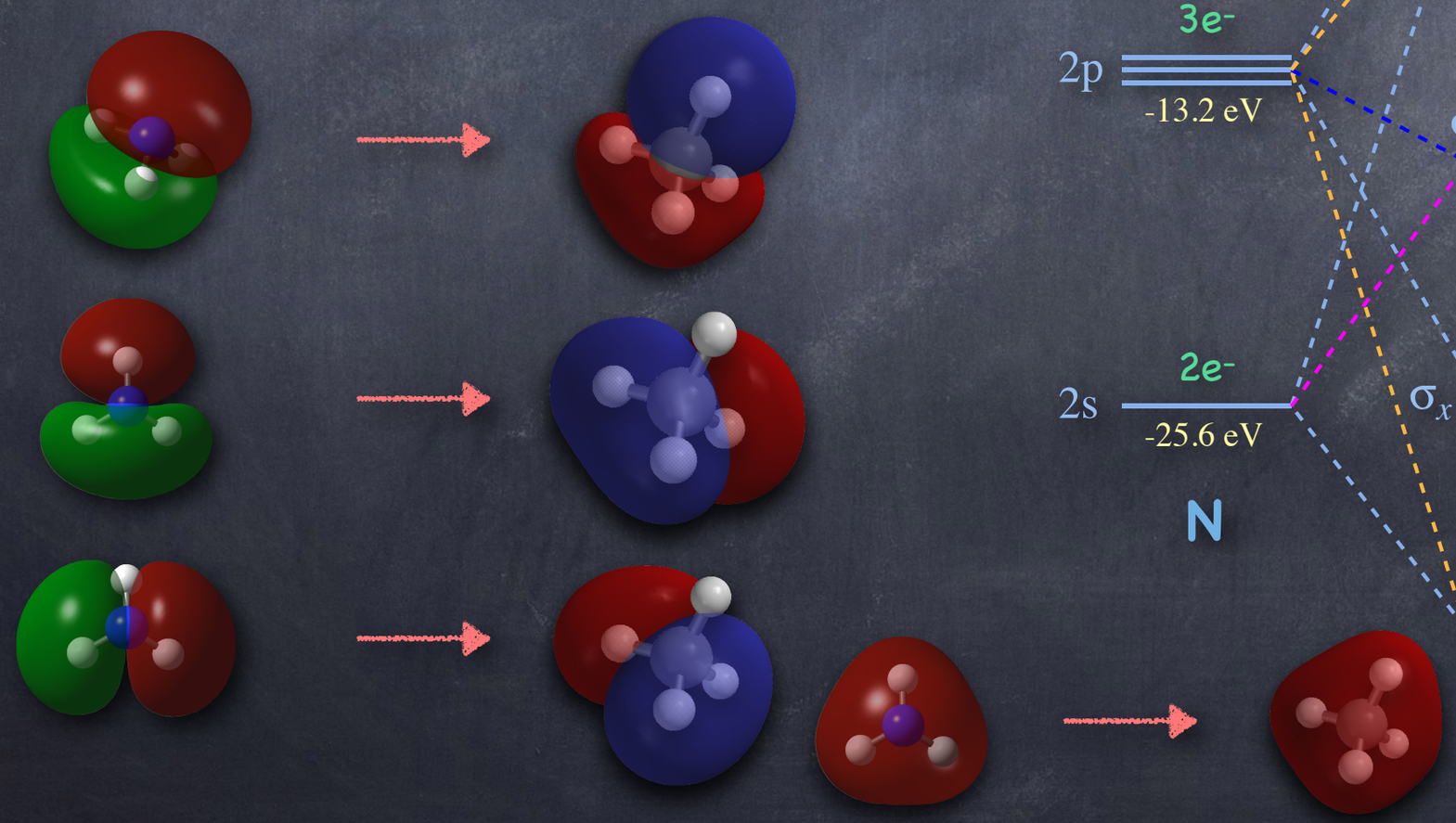
- Poderíamos derivar o diagrama de energias para a molécula de metano, a partir do diagrama de energias para a molécula de amoníaco.

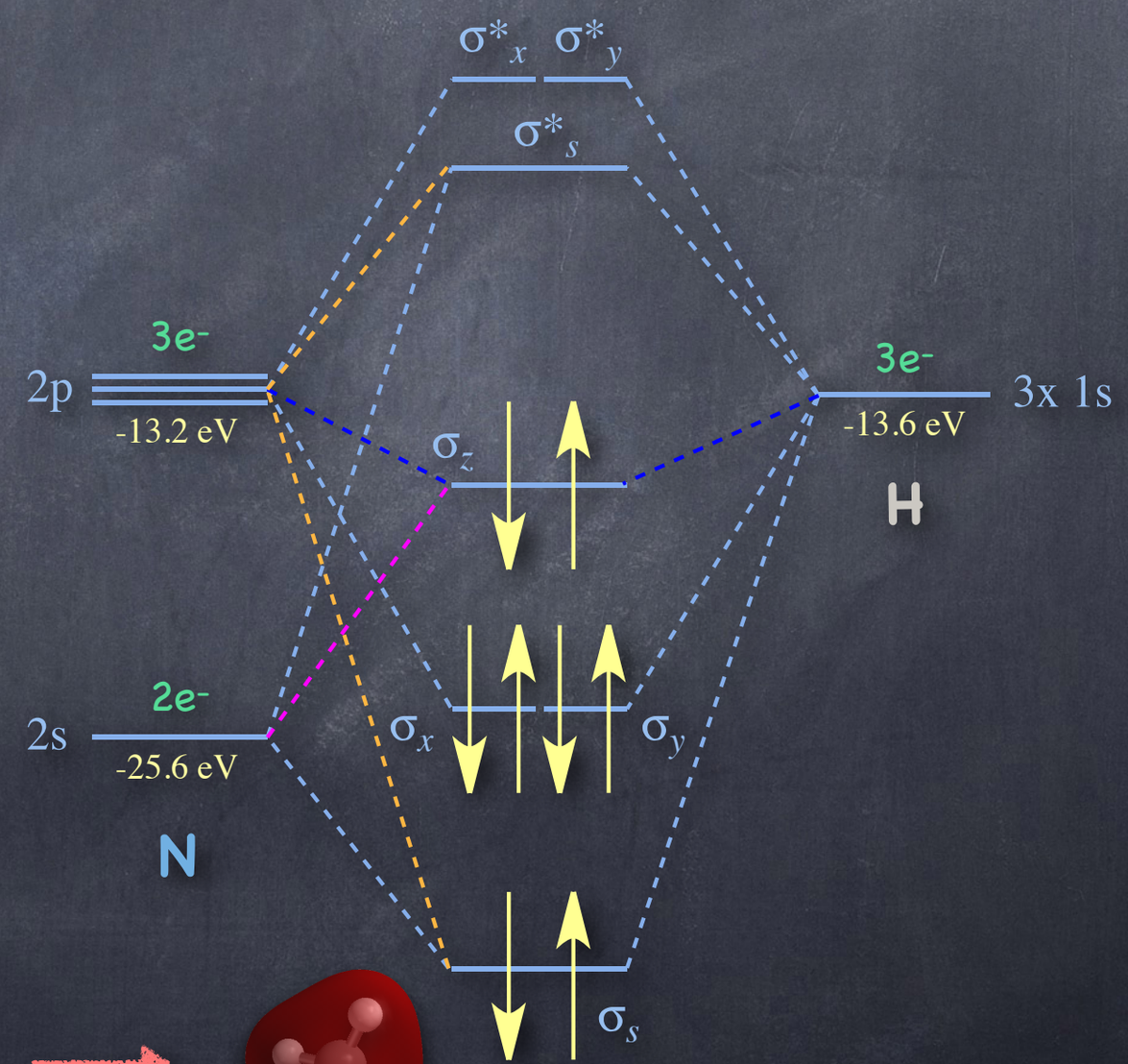
- De facto, se colocarmos um núcleo de hidrogénio (um protão), na posição marcada na orbital molecular ao lado, e reduzirmos a carga nuclear do azoto para +6, obteríamos uma orbital molecular do metano, com a geometria ao lado.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
  - Todas as outras orbitais moleculares do metano podem ser obtidas de modo semelhante. Exemplifiquemos apenas para as OMs ocupadas.

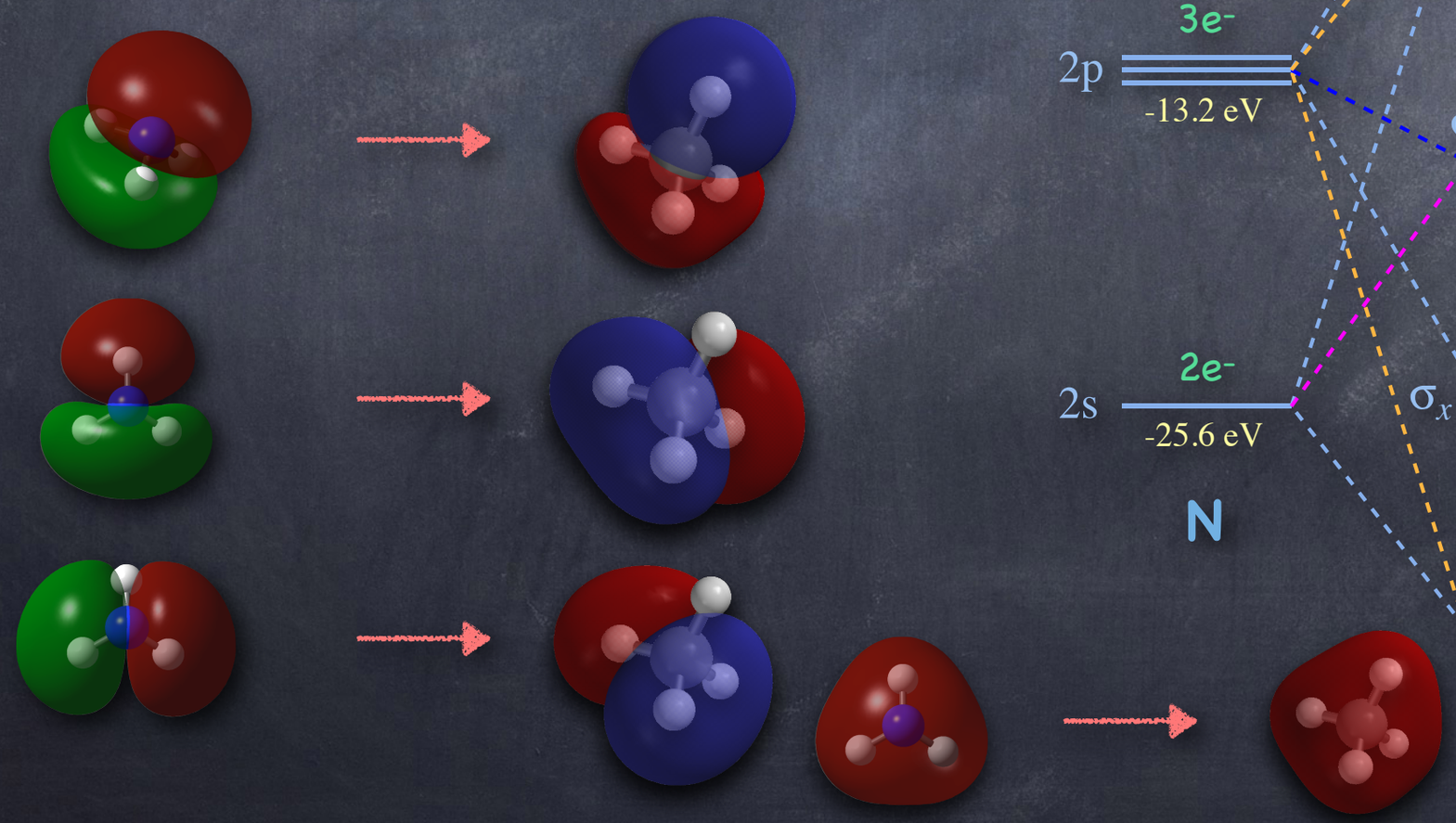


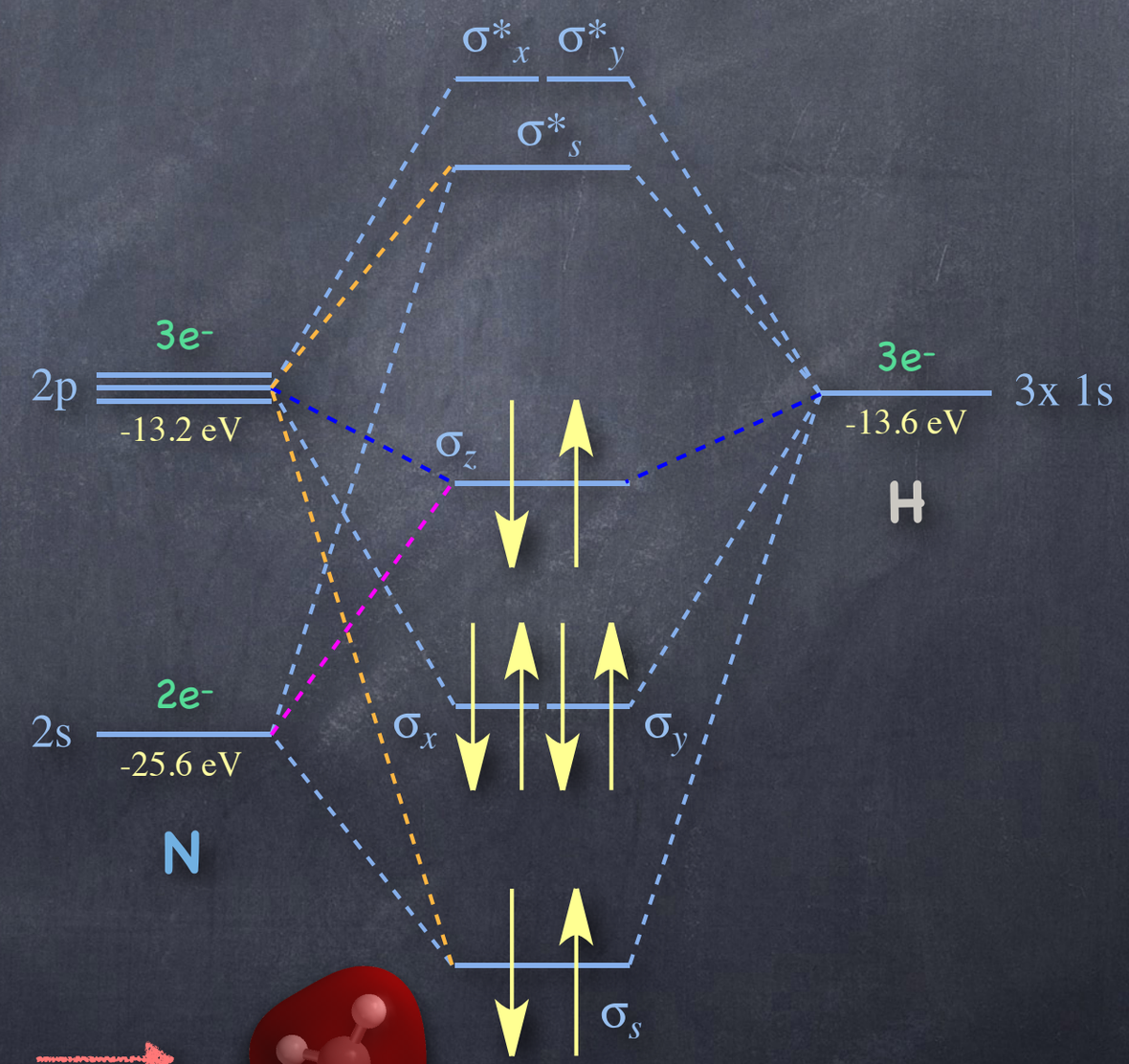


Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

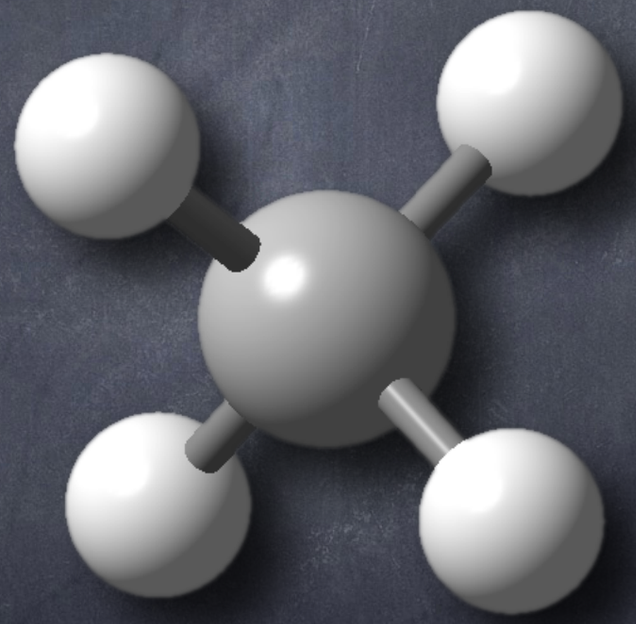
- No entanto, podemos utilizar outro sistema de eixos, de modo a obtermos uma simetria mais fácil de visualizar.





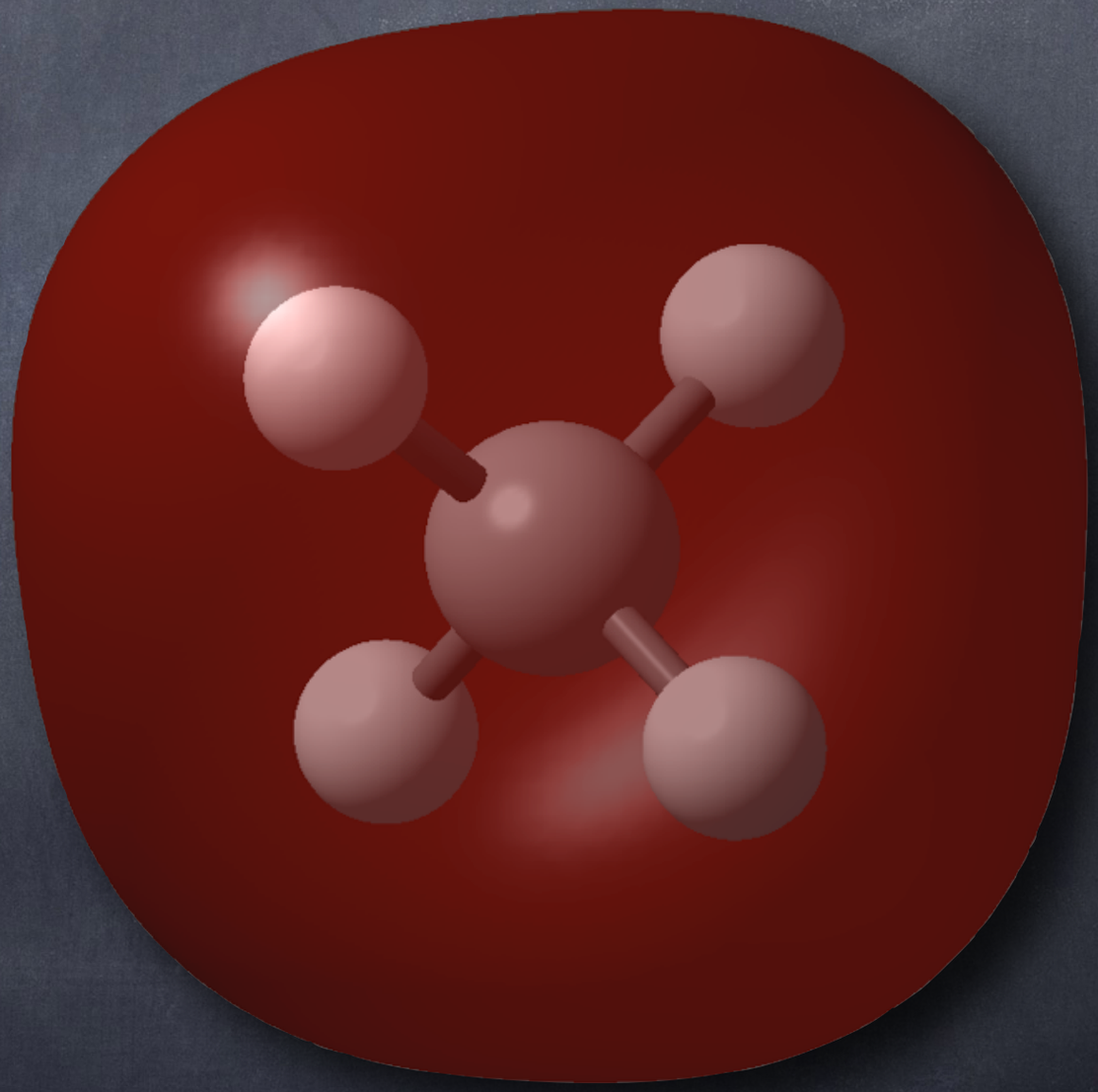
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- No metano existem 4 ligações carbono-hidrogénio todas equivalentes, sendo a geometria molecular um tetraedro regular.
- É evidente que a primeira orbital molecular será formada pela coalescência de todas as orbitais *1s* dos átomos de hidrogénio com a orbital *2s* do átomo de carbono.



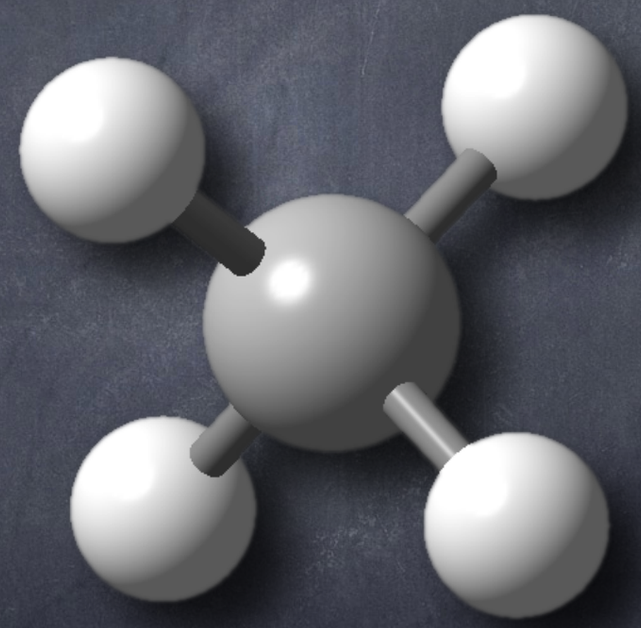
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- No metano existem 4 ligações carbono-hidrogénio todas equivalentes, sendo a geometria molecular um tetraedro regular.
- É evidente que a primeira orbital molecular será formada pela coalescência de todas as orbitais *1s* dos átomos de hidrogénio com a orbital *2s* do átomo de carbono.



Teoria de Orbitais Moleculares

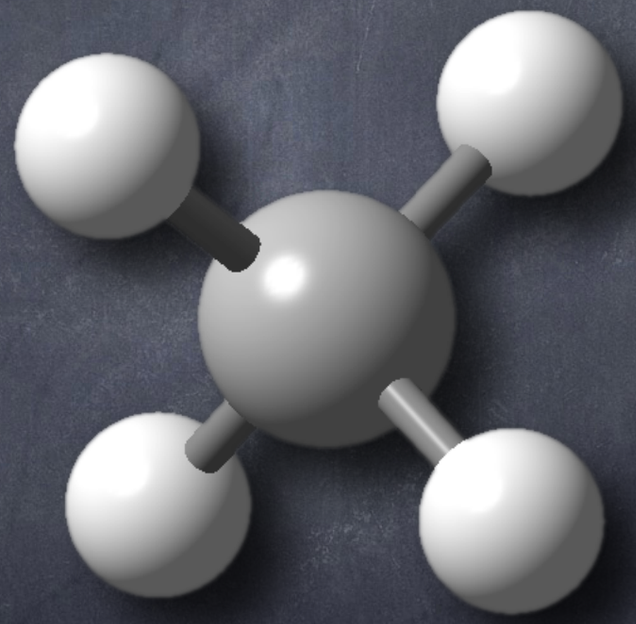
- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- No metano existem 4 ligações carbono-hidrogénio todas equivalentes, sendo a geometria molecular um tetraedro regular.
- Como o metano é isoeletrónico com o amoníaco, as suas orbitais moleculares, formadas a partir das orbitais atómicas $2p$ do átomo de carbono, poderão ser muito semelhantes, como vimos antes, mas também podem ser diferentes, se adoptarmos um outro sistema de eixos.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

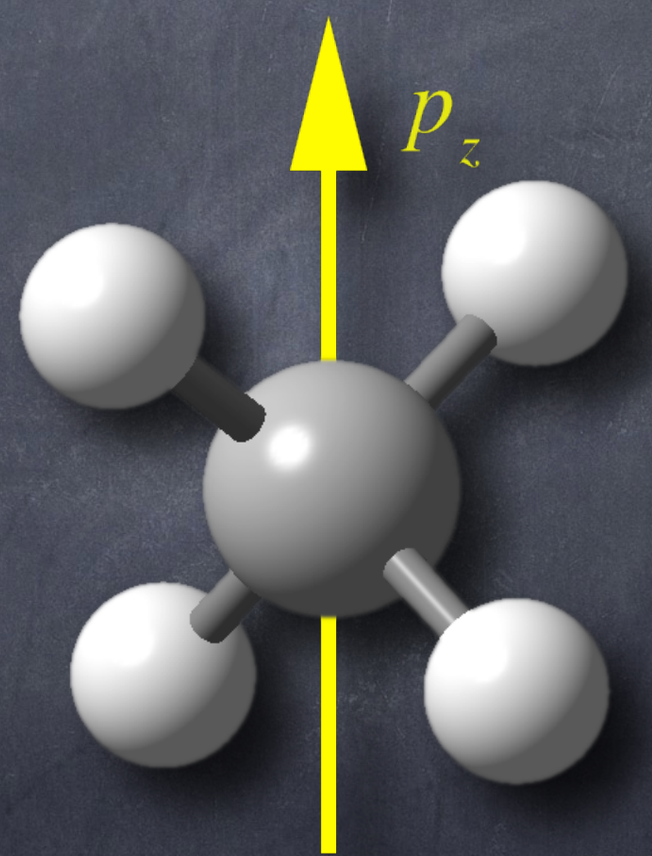
- Como o metano é isoeletrónico com o amoníaco, as suas orbitais moleculares, formadas a partir das orbitais atómicas $2p$ do átomo de carbono, poderão ser muito semelhantes, como vimos antes, mas também podem ser diferentes, se adoptarmos um outro sistema de eixos. No entanto, essa diferença não afeta a energia, que será sempre igual, independentemente do sistema de eixos.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- Como o metano é isoeletrónico com o amoníaco, as suas orbitais moleculares, formadas a partir das orbitais atómicas $2p$ do átomo de carbono, poderão ser muito semelhantes, como vimos antes, mas também podem ser diferentes, se adoptarmos um outro sistema de eixos. No entanto, essa diferença não afeta a energia, que será sempre igual, independentemente do sistema de eixos.



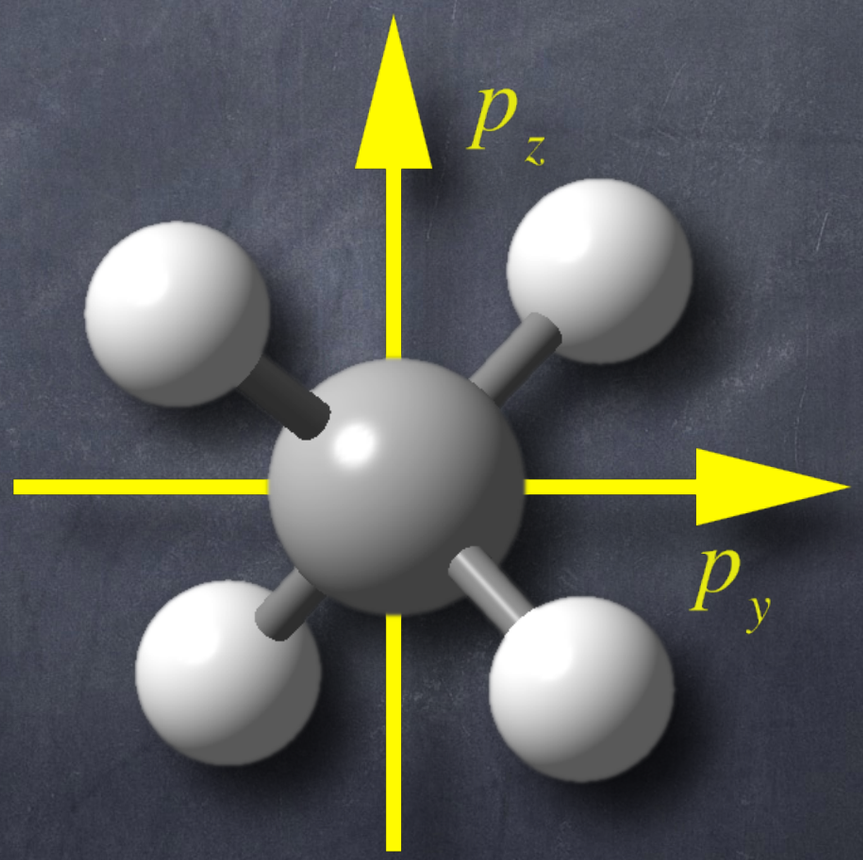
- Tracemos um sistema de eixos de coordenadas alternativo, associado às três orbitais $2p$.

Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- Tracemos um sistema de eixos de coordenadas alternativo, associado às três orbitais $2p$.

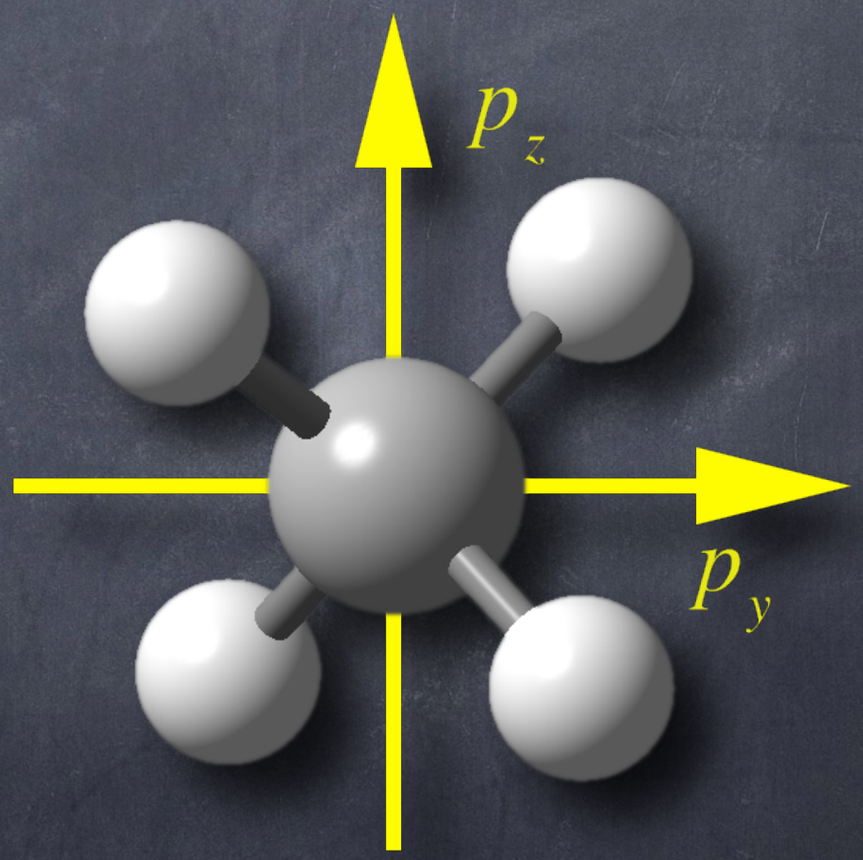
- O eixo associado à orbital $2p_x$ orienta-se perpendicularmente ao plano da página, ou seja, ortogonal a p_y e a p_z.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

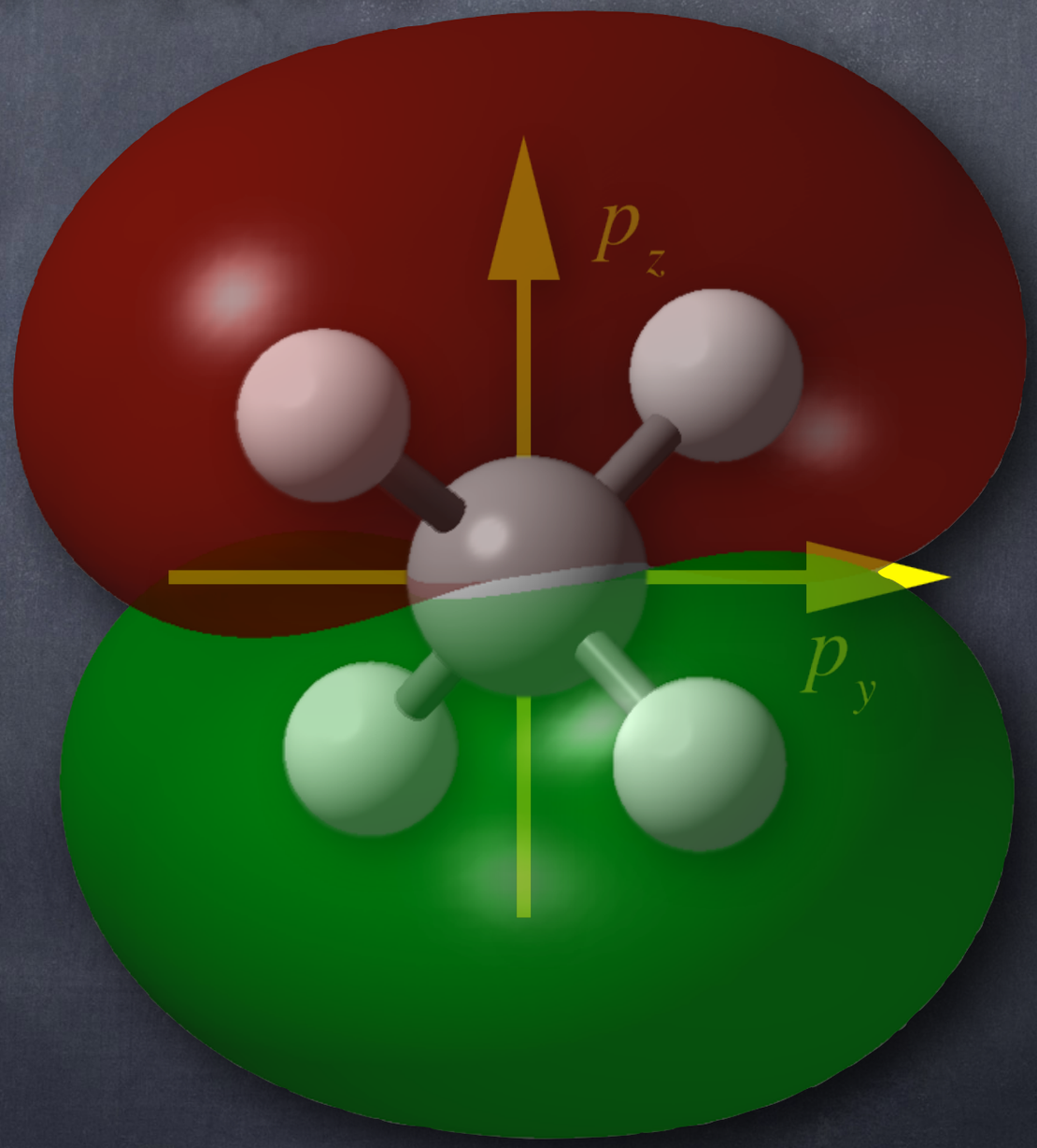
- A orbital $2p_z$ poderá interferir construtivamente com as quatro orbitais $1s$ dos átomos de hidrogénio, desde que dois deles tenham coeficientes positivos e os outros dois negativos (combinação linear com simetria adaptada). Assim:



Teoria de Orbitais Moleculares

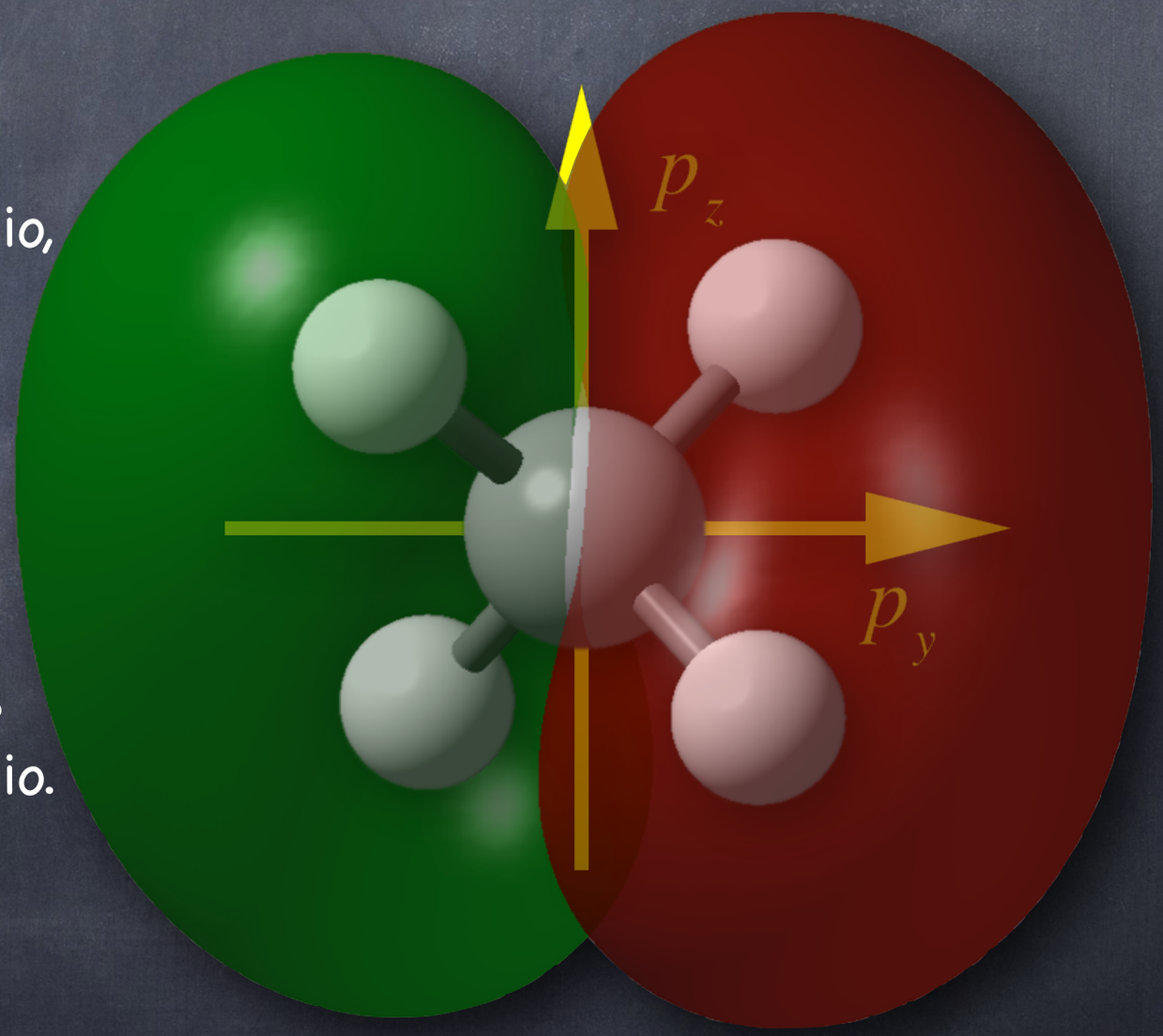
- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- A orbital $2p_z$ poderá interferir construtivamente com as quatro orbitais $1s$ dos átomos de hidrogénio, desde que dois deles tenham coeficientes positivos e os outros dois negativos (combinação linear com simetria adaptada). Assim, para a mistura com a orbital $2p_z$:



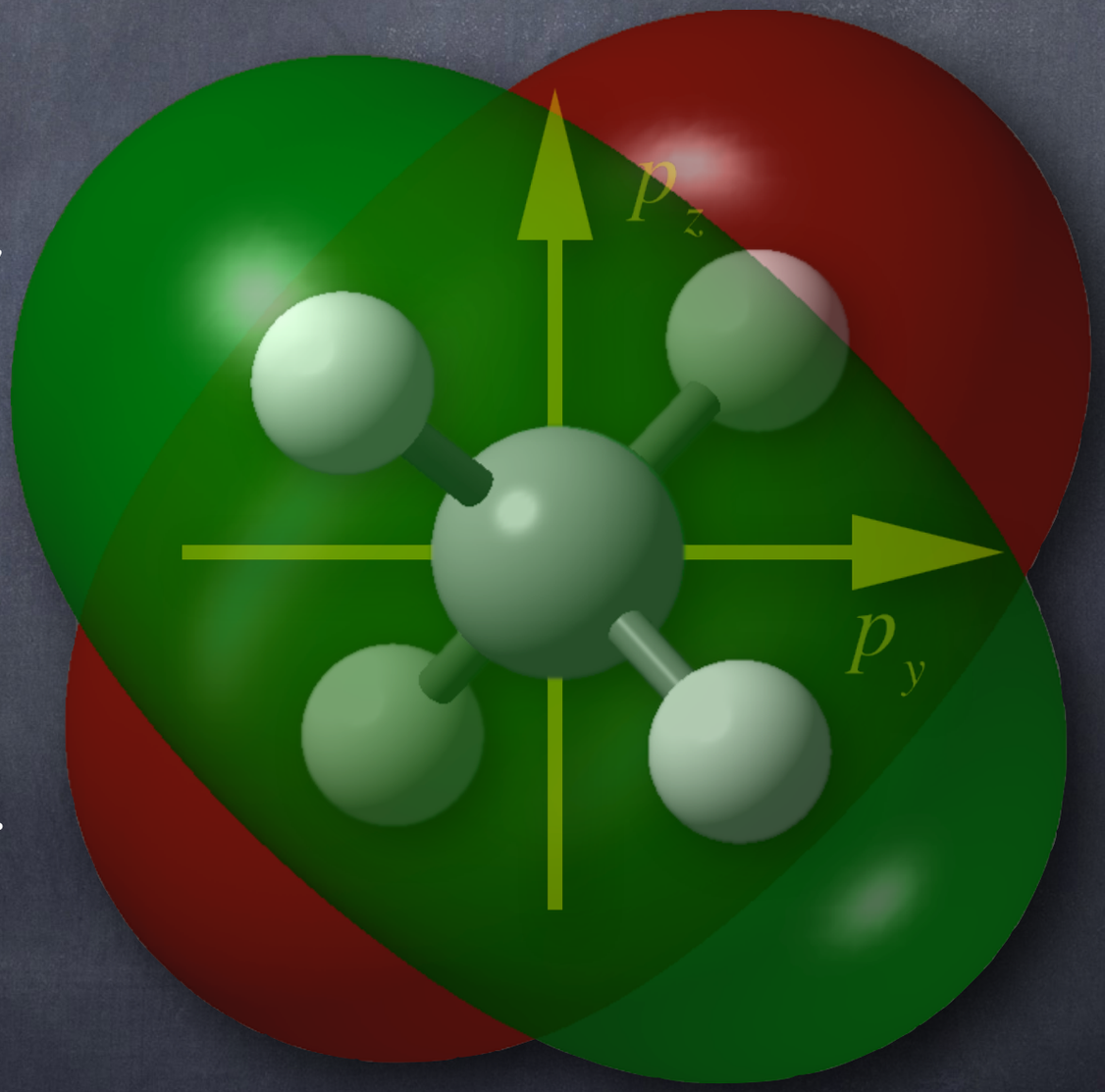
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- A orbital $2p_z$ poderá interferir construtivamente com as quatro orbitais $1s$ dos átomos de hidrogénio, desde que dois deles tenham coeficientes positivos e os outros dois negativos (combinação linear com simetria adaptada).
- O mesmo acontece para a mistura das outras duas orbitais $2p$ com as orbitais $1s$ dos átomos de hidrogénio.
- Para a mistura com a orbital $2p_y$:



Teoria de Orbitais Moleculares

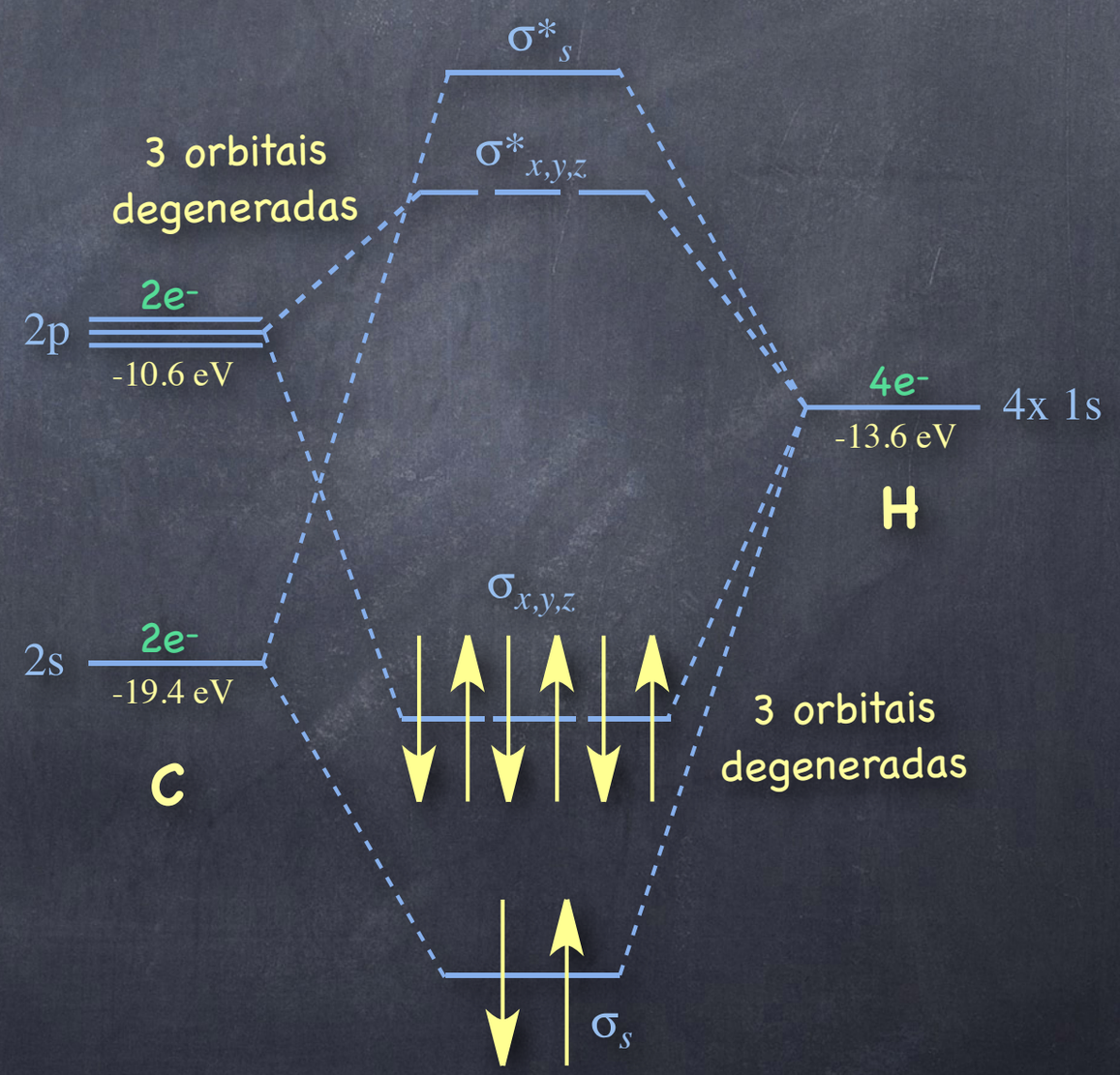
- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- A orbital $2p_z$ poderá interferir construtivamente com as quatro orbitais $1s$ dos átomos de hidrogénio, desde que dois deles tenham coeficientes positivos e os outros dois negativos (combinação linear com simetria adaptada).
- O mesmo acontece para a mistura das outras duas orbitais $2p$ com as orbitais $1s$ dos átomos de hidrogénio.
- Para a mistura com a orbital $2p_x$:



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- Assim, o diagrama de energias para o metano será como apresentado ao lado.



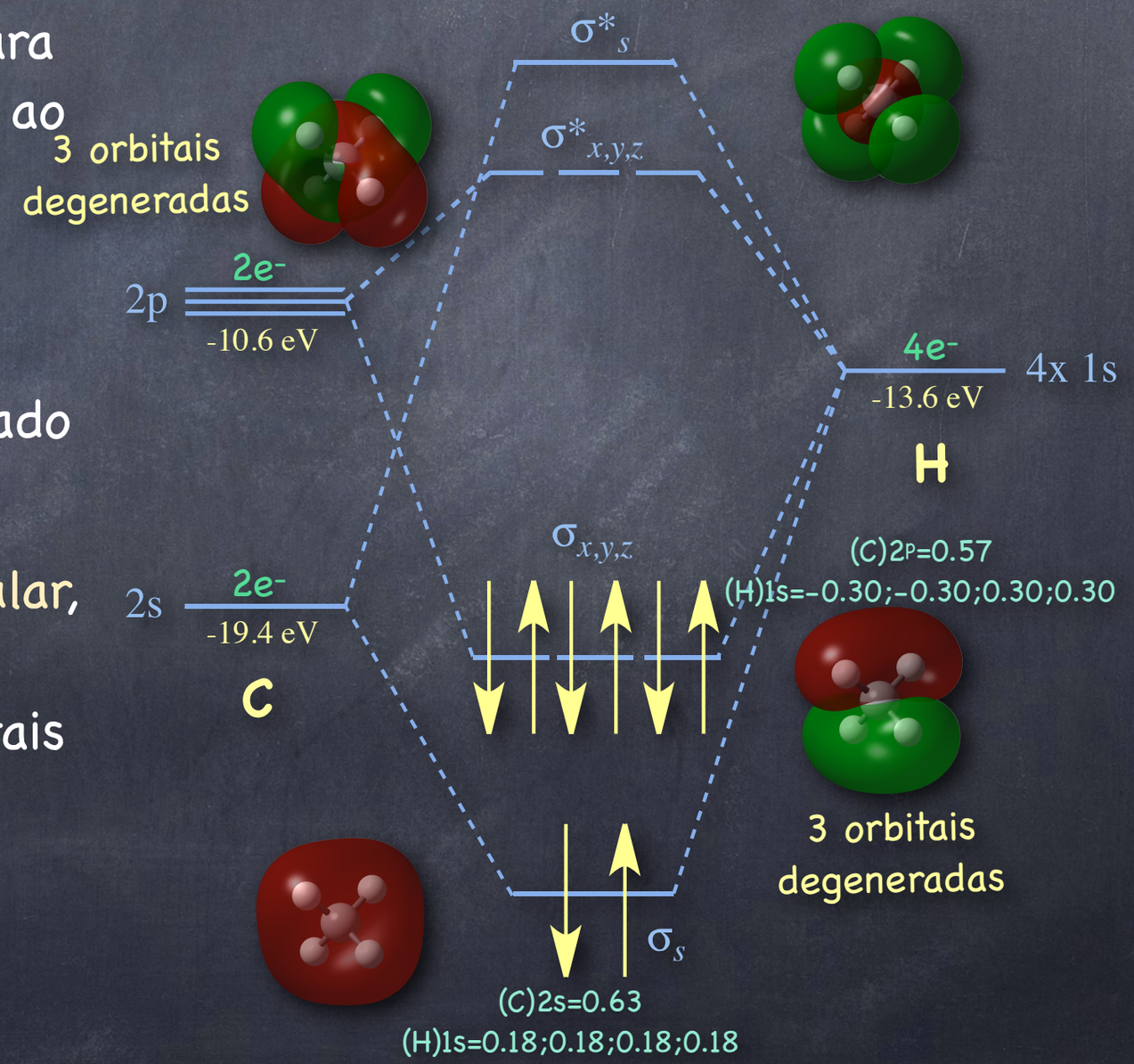
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- Assim, o diagrama de energias para o metano será como apresentado ao lado.

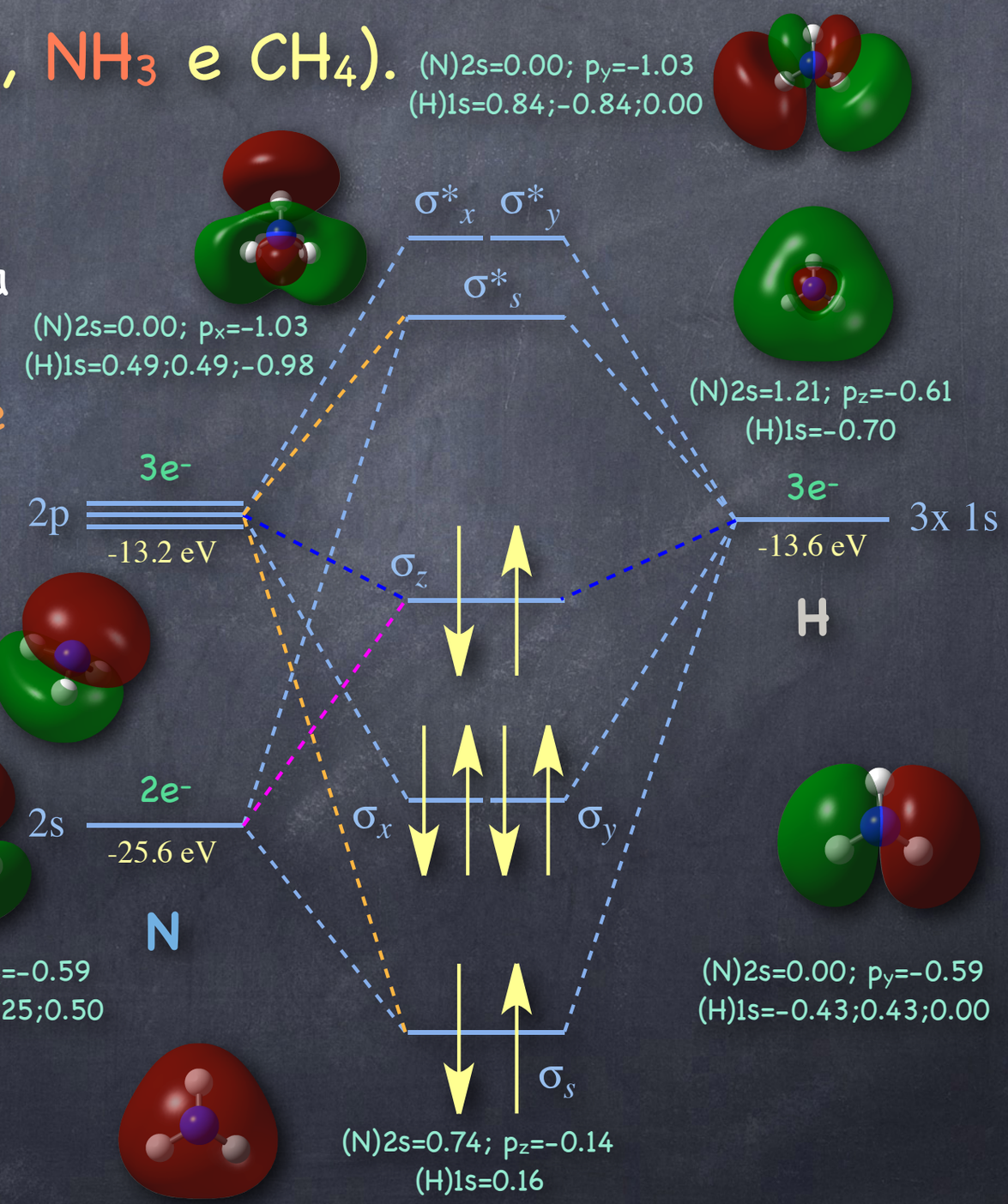
- Devido à simetria molecular, o diagrama torna-se muito mais simples do que o diagrama calculado para o amoníaco.

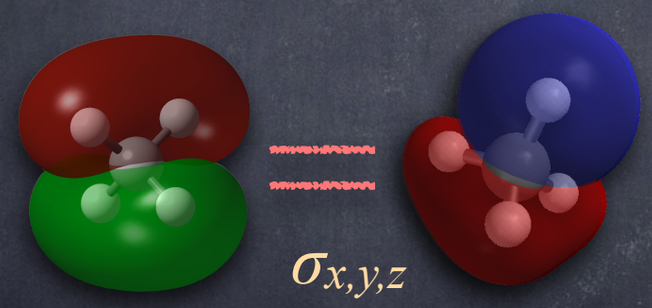
- Também devido à simetria molecular, a mistura *sp* (envolvimento simultâneo da orbital *s* e de orbitais *p* do carbono) não é possível em nenhuma das OMs calculadas.



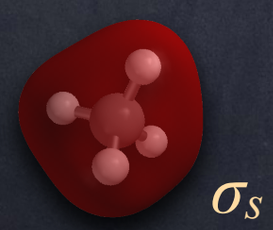
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- Diagrama de energias para a molécula de amoníaco, evidenciando a mistura *sp* nas OMs σ_s e σ_z. Na molécula de metano (esquerda) não é possível mistura *sp*.





Metano



Teoria de Orbitais Moleculares

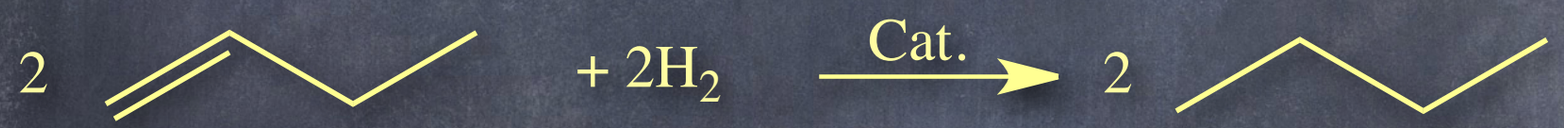
- Conjugação e aromaticidade.

- É experimentalmente conhecido que quando duas orbitais π se encontram separadas por uma orbital σ, a energia do sistema é mais baixa do que a soma das energias das duas orbitais π individuais.

Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

- Por exemplo, a hidrogenação (redução) de dois mole de 1-buteno a butano liberta -254 kJ. No entanto, a redução de um mole de butadieno a butano liberta -237 kJ.



$\Delta H = 2(-127\ kJ)$
$= -254\ kJ$

$\Delta H = -237\ kJ$

- Se cada uma das ligações duplas do butadieno reagisse como no 1-buteno, então a energia libertada deveria ser idêntica nos dois processos.

- A diferença observada (17 kJ) é atribuída à estabilização por conjugação.

Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

- A diferença de energia observada entre as duas reacções pode ser explicada pela análise das orbitais moleculares das duas moléculas.
- Como o sistema σ é idêntico entre as duas estruturas, a diferença entre elas terá de encontrar justificação no sistema π.
- Assim, vamos analisar apenas as orbitais moleculares do sistema π do buteno e do butadieno.

Teoria de Orbitais Moleculares

Conjugação e aromaticidade.

- Segundo a TEV, a orbital molecular π do buteno é formada pela coalescência lateral de duas orbitais atómicas p de dois átomos de carbono adjacentes.
- Da mesma forma, as duas orbitais moleculares π do butadieno serão formadas pela coalescência lateral de duas orbitais atómicas p de átomos de carbono adjacentes.
- Como a TEV descreve a formação de orbitais moleculares localizadas, as moléculas de buteno e de butadieno podem ser apresentadas segundo a notação de Lewis:

Buteno

Butadieno

Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

- Como a TEV descreve a formação de orbitais moleculares localizadas, as moléculas de buteno e de butadieno podem ser apresentadas segundo a notação de Lewis:

- Como podemos ver nas estruturas acima, o butadieno seria formado por duas ligações duplas, separadas por uma ligação simples.

- Se assim fosse, então a hidrogenação das duas ligações duplas deveria libertar a mesma energia que seria libertada pela hidrogenação de dois mole de buteno (equivalente a um mole de butadieno).

Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

- No entanto, já vimos antes que a hidrogenação do butadieno liberta menos 17 kJ/mol de energia, relativamente ao buteno.
- Isto implica que as duas ligações duplas do buteno, em conjunto, são mais estáveis do que duas ligações duplas separadas.
- A TEV explica a diferença introduzindo o conceito de conjugação.

Teoria de Orbitais Moleculares

Conjugação e aromaticidade.

- Segundo a TEV, a molécula de butadieno existe como um híbrido dos três contributores abaixo apresentados. Ou seja, as ligações duplas deixam de ser localizadas, sendo a ordem de ligação das ligações terminais inferior a 2, e a ordem de ligação da ligação central superior a 1.

- Este conceito, designado por conjugação, é semelhante ao discutido previamente, quando se introduziu a contribuição das formas iónicas na formação de ligações localizadas, segundo a TEV.
- Também agora, as formas iónicas contribuem para o abaixamento da energia da molécula. Ou seja, duas ligações duplas conjugadas possuem energia mais baixa do que duas ligações duplas isoladas.

Teoria de Orbitais Moleculares

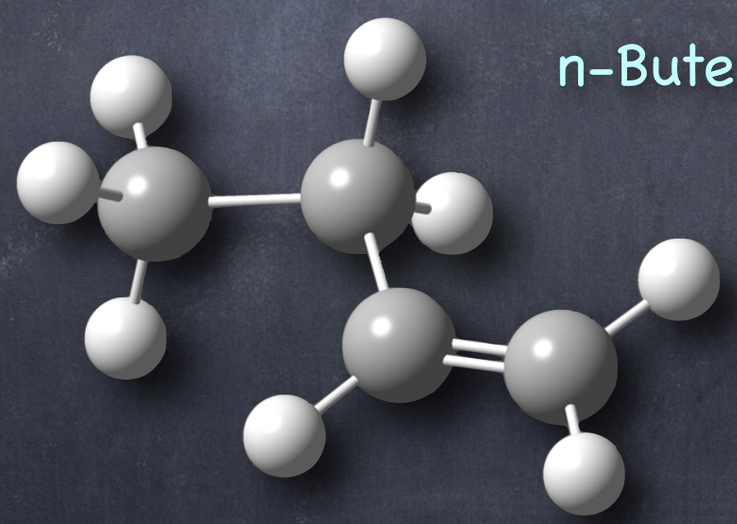
- Conjugação e aromaticidade.

- Segundo a TOM, as orbitais moleculares são, por natureza, deslocalizadas. Assim, o conceito de conjugação não é necessário, mas usa-se o mesmo termo para explicar a diminuição de energia devido à presença de duas ligações duplas separadas por uma ligação simples.

Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

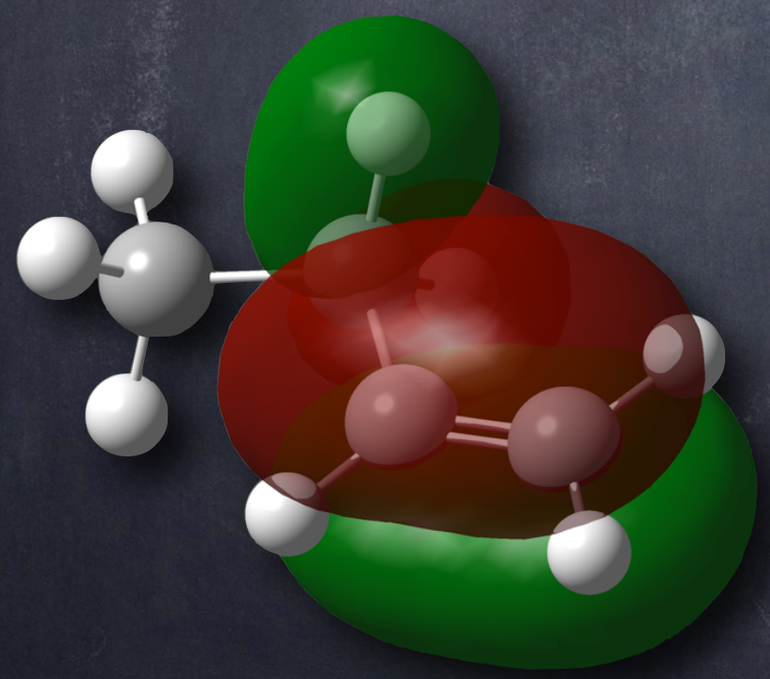
- As orbitais moleculares do sistema π do buteno serão duas, uma ligante e a outra anti-ligante (duas orbitais atómicas p originam duas orbitais moleculares π).

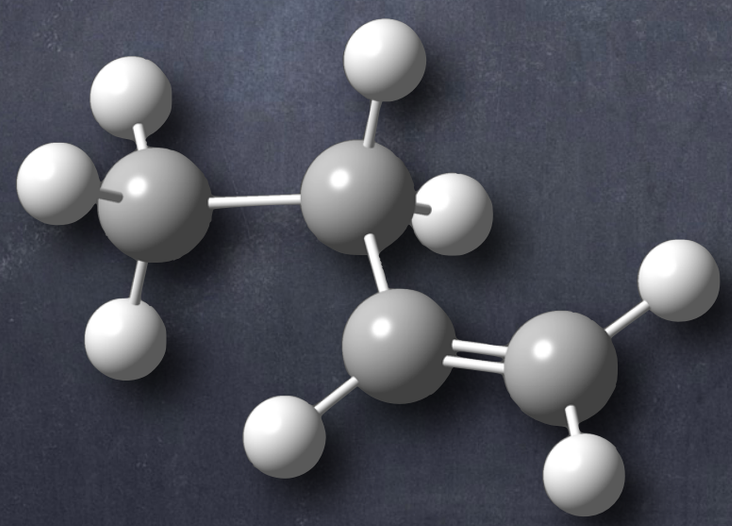


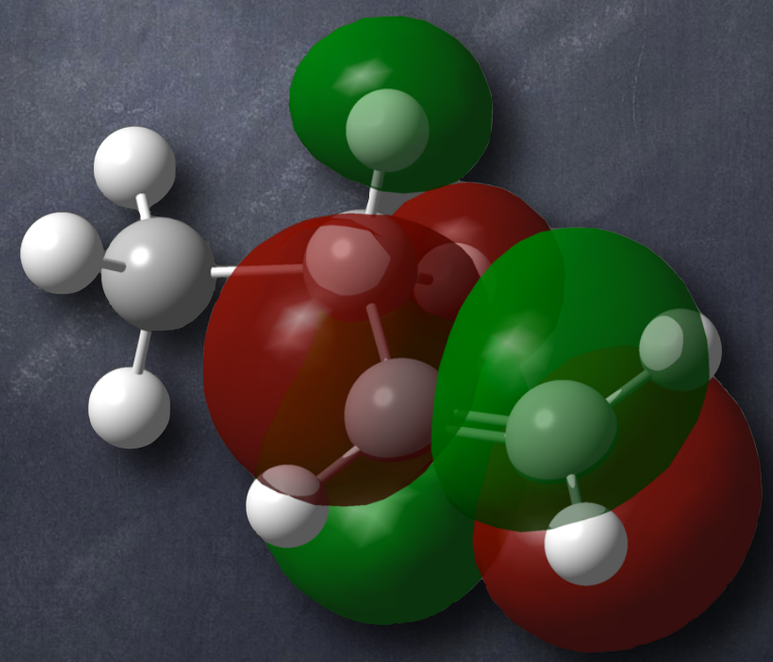
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

- As orbitais moleculares do sistema π do buteno serão duas, uma ligante e a outra anti-ligante (duas orbitais atómicas p originam duas orbitais moleculares π).







Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

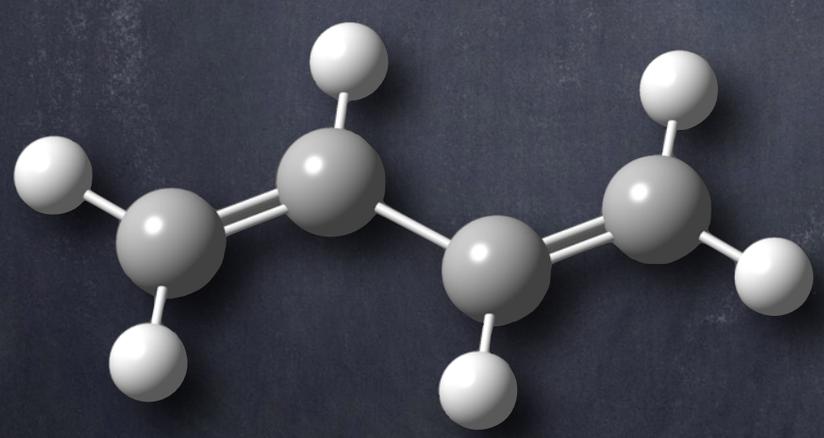
- Por outro lado, as orbitais moleculares do sistema π do butadieno serão quatro, duas ligantes e as outras duas anti-ligantes (quatro orbitais atómicas p originam quatro orbitais moleculares π).

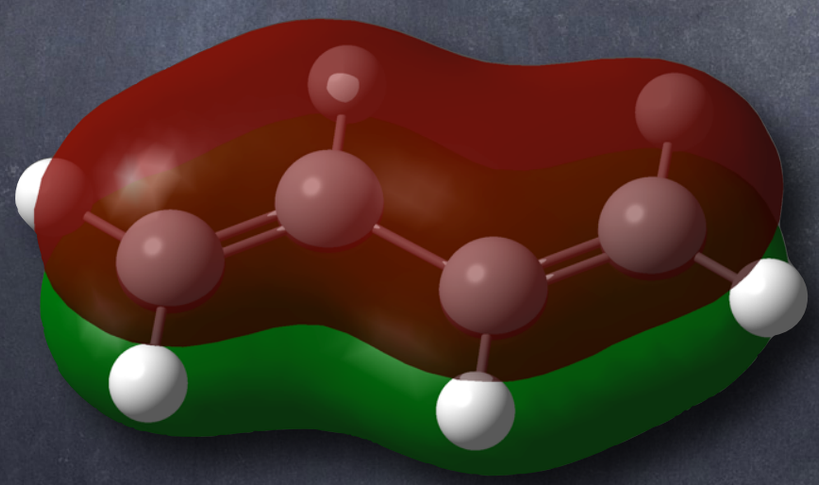
- No entanto, não podemos tratar o butadieno como possuindo duas ligações duplas individuais, uma vez que as quatro orbitais atómicas coalescem todas em simultâneo (orbitais moleculares deslocalizadas).

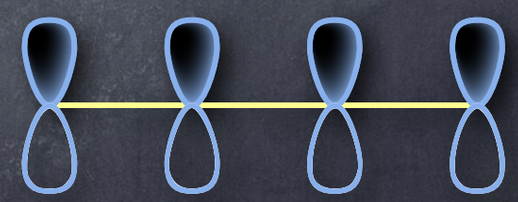
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

- Assim, a combinação linear com simetria adaptada (SALC) origina quatro orbitais moleculares a partir das quatro orbitais atómicas. A primeira OM (orbital de energia mais baixa), será aquela em que as quatro OA interferem em fase, como apresentado na figura.

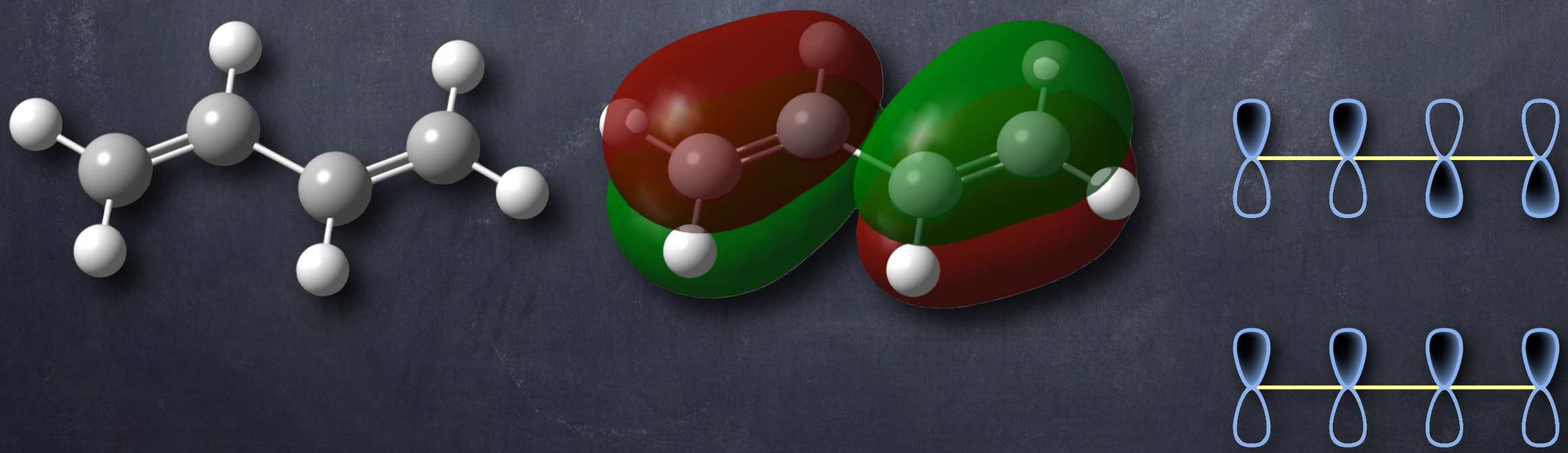






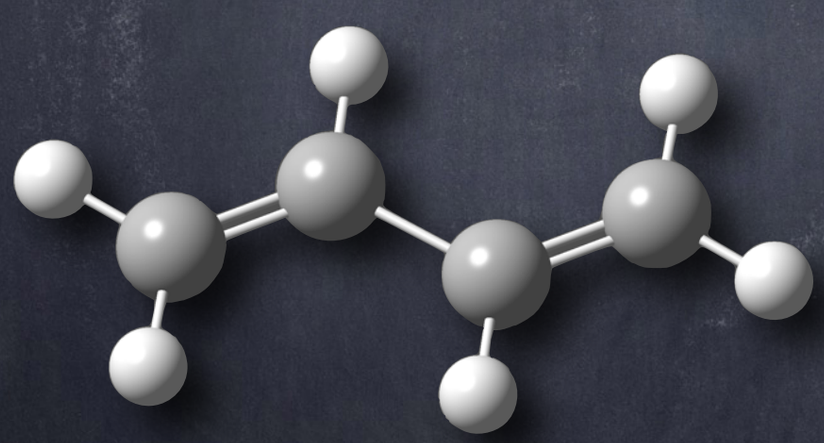
Teoria de Orbitais Moleculares

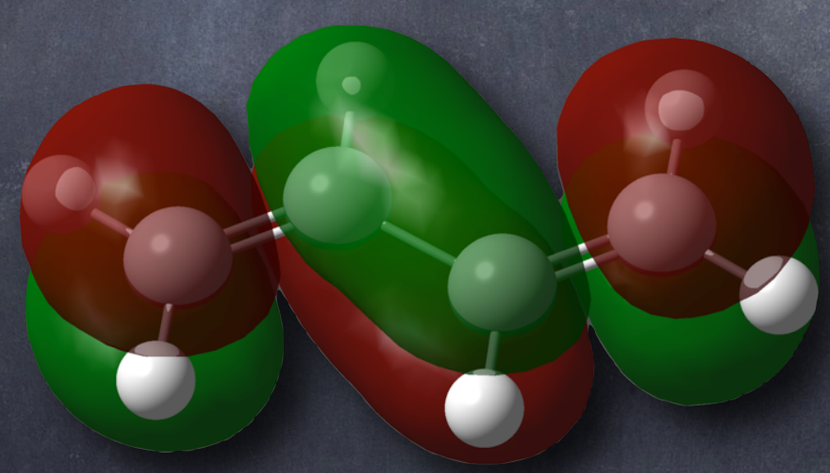
- Conjugação e aromaticidade.
- A segunda combinação possível terá um plano nodal, como apresentado na figura.

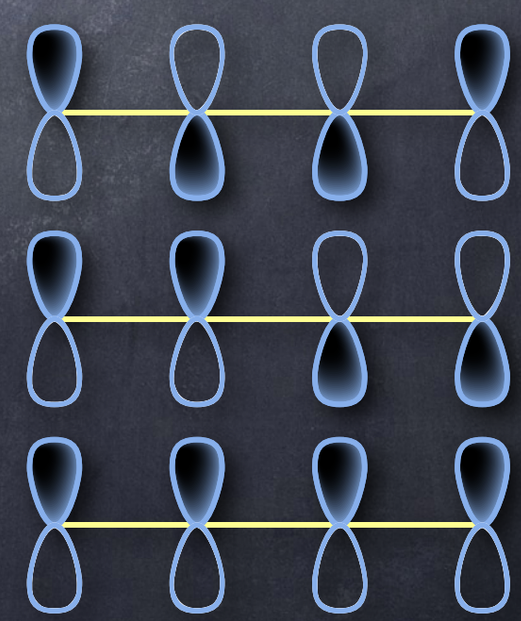


Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- A terceira combinação possível terá dois planos nodais, como apresentado na figura.



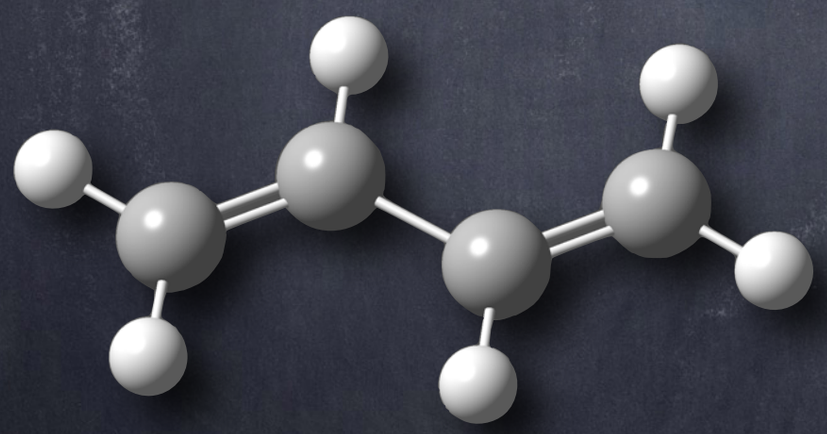


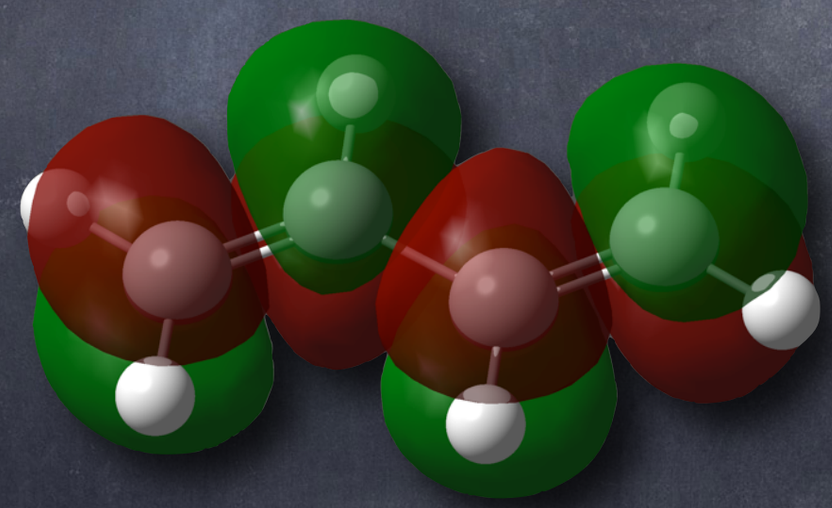


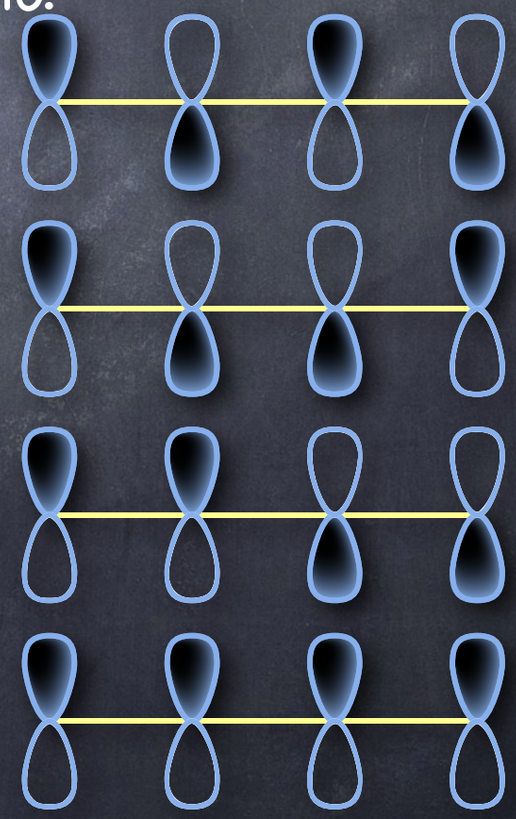
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

- A quarta combinação possível terá três planos nodais, como apresentado na figura.
- Vejamos agora como a existência destas quatro orbitais moleculares altera o diagrama de energias, relativamente ao do buteno.



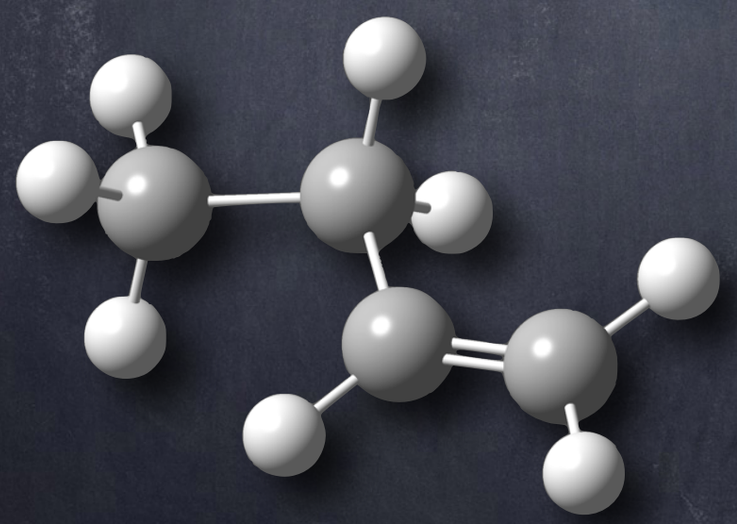


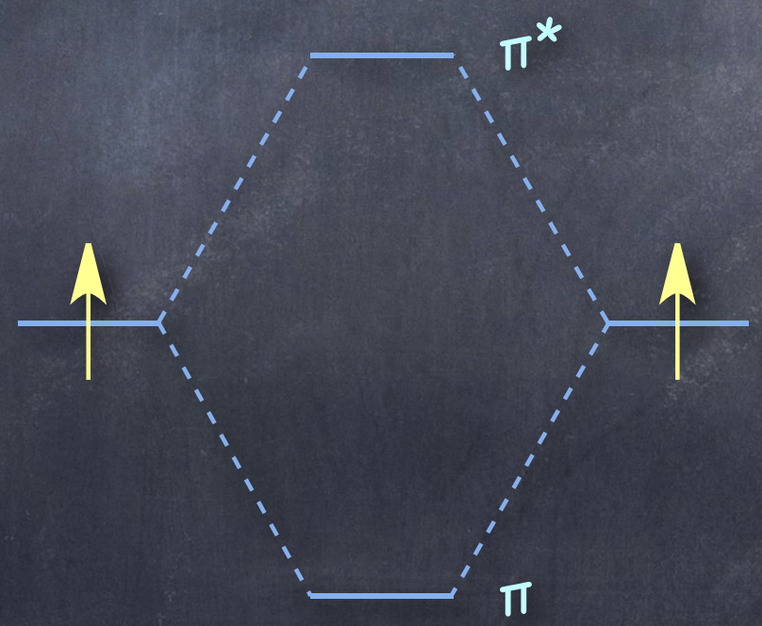


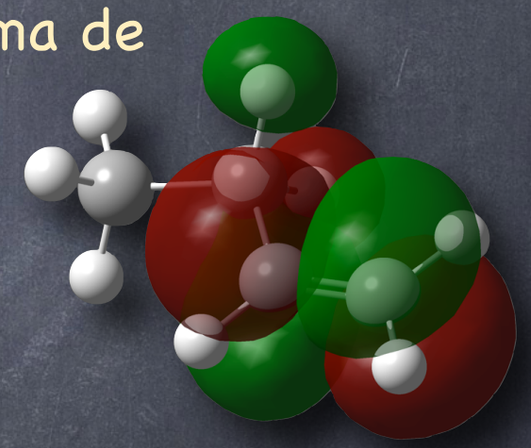
Teoria de Orbitais Moleculares

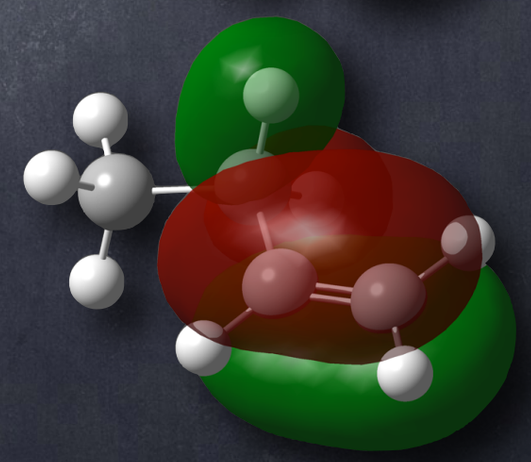
- Conjugação e aromaticidade.

- O buteno possui apenas duas OM π e π^*, formadas a partir de duas OA $2p$.
- Podemos representar o sistema segundo o seguinte diagrama de energias.





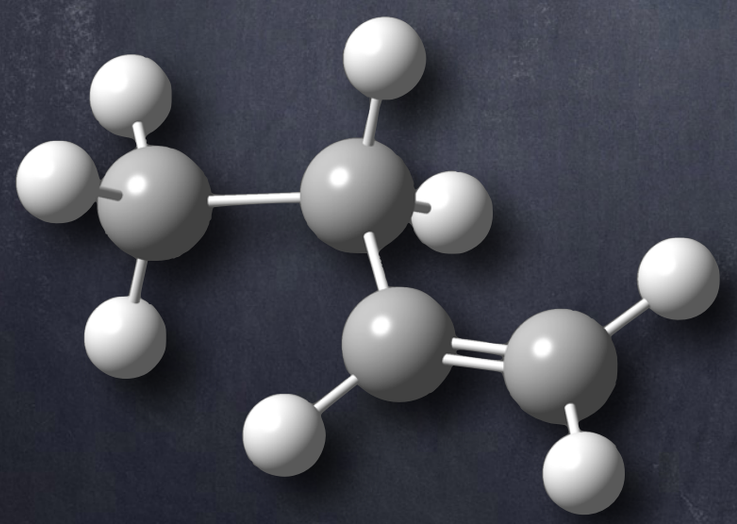


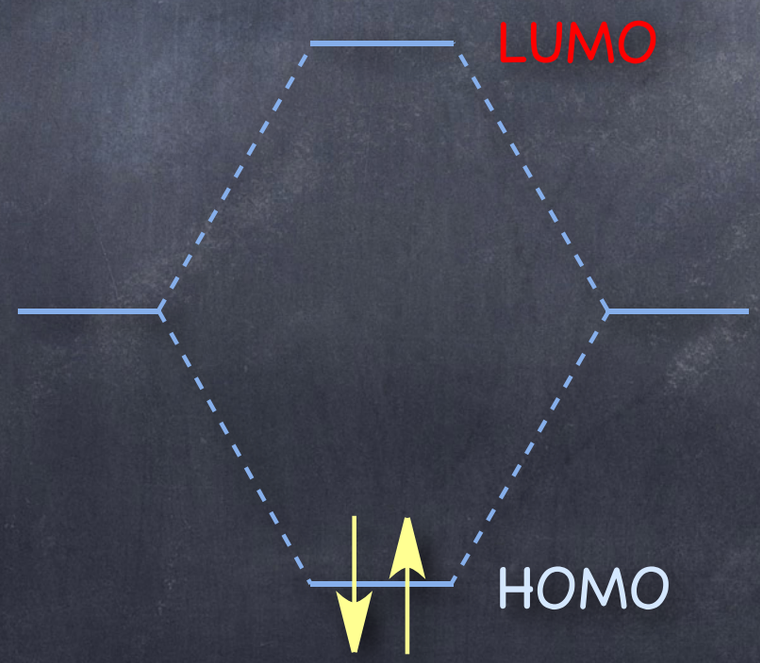


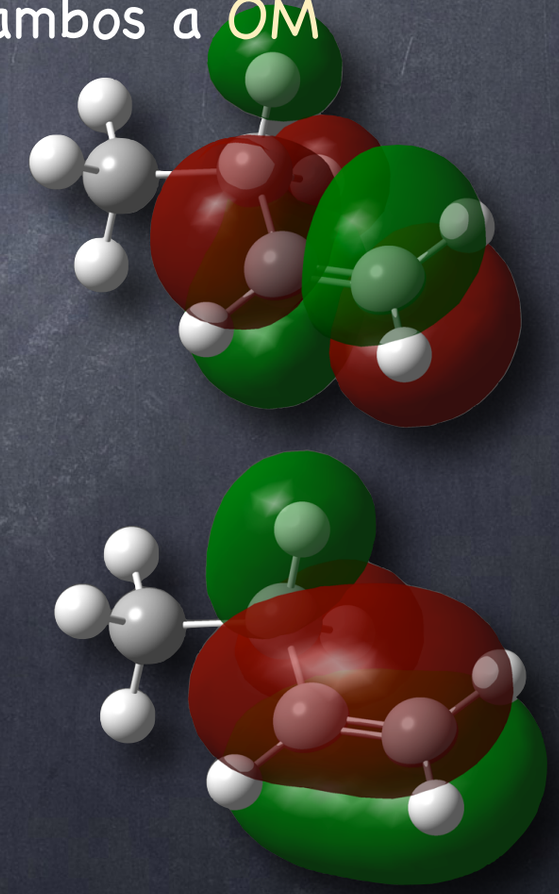
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

- O buteno possui apenas duas OM π e π^*, formadas a partir de duas OA $2p$.
- Como existem apenas dois eletrões disponíveis, ocuparão ambos a OM de energia mais baixa (HOMO).





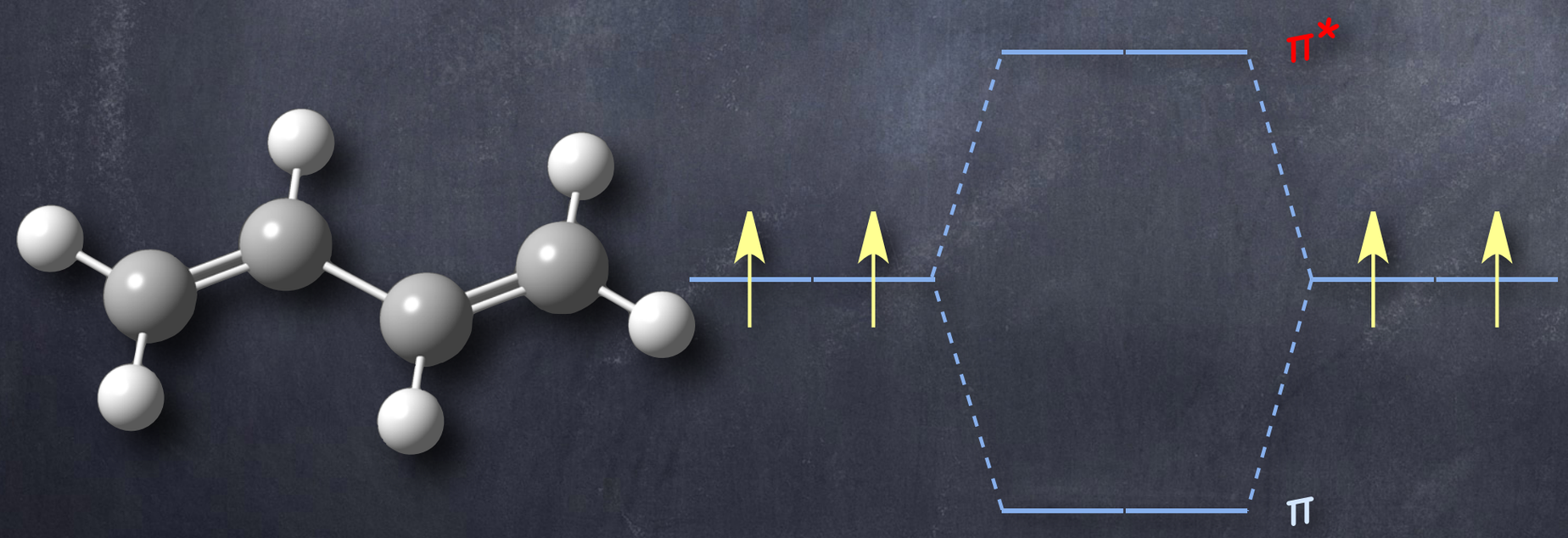


- HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.
- LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

- Caso as duas ligações duplas do butadieno fossem independentes, então o diagrama de energias seria como na figura abaixo, onde as OM seriam degeneradas duas a duas.

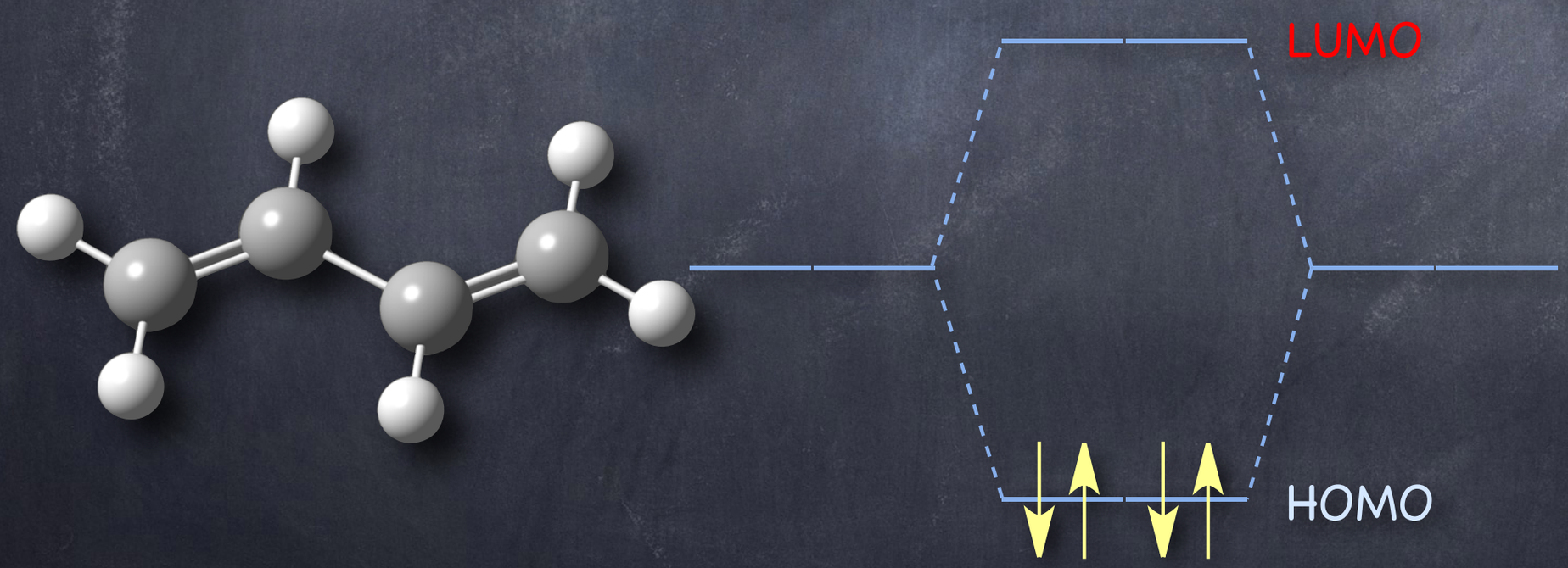


Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

- Caso as duas ligações duplas do butadieno fossem independentes, então o diagrama de energias seria como na figura abaixo, onde as OM seriam degeneradas duas a duas.

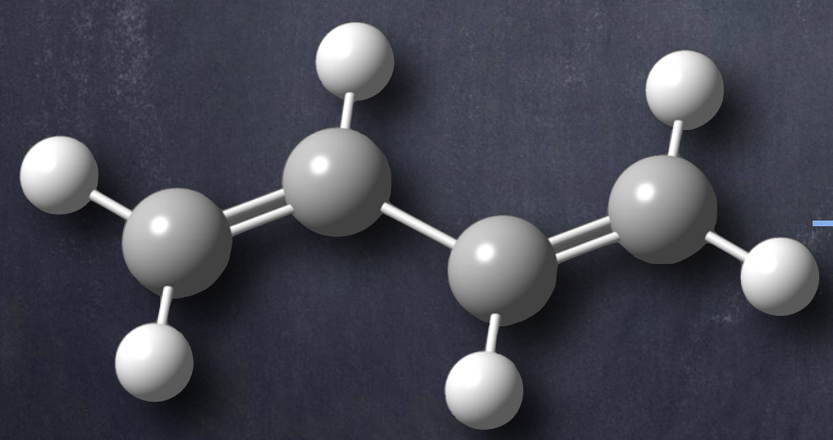
- Como há quatro eletrões, ocupariam as duas OM de energia mais baixa.

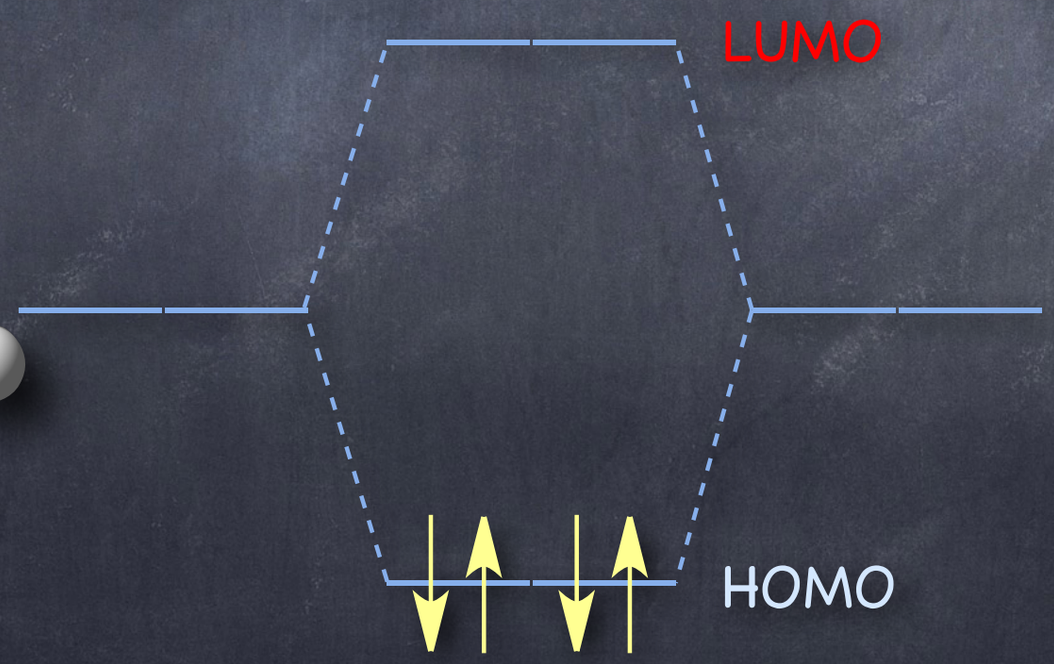


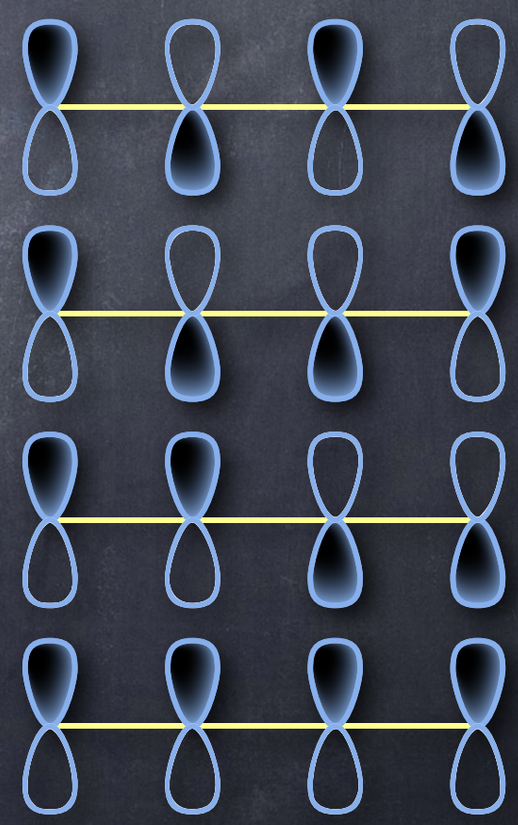
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

- No entanto, vimos antes que, de facto, o sistema π do butadieno é formado por quatro OM com diferentes simetrias.
- E do ponto de vista energético? Será que são degeneradas ou originam todas diferentes energias?



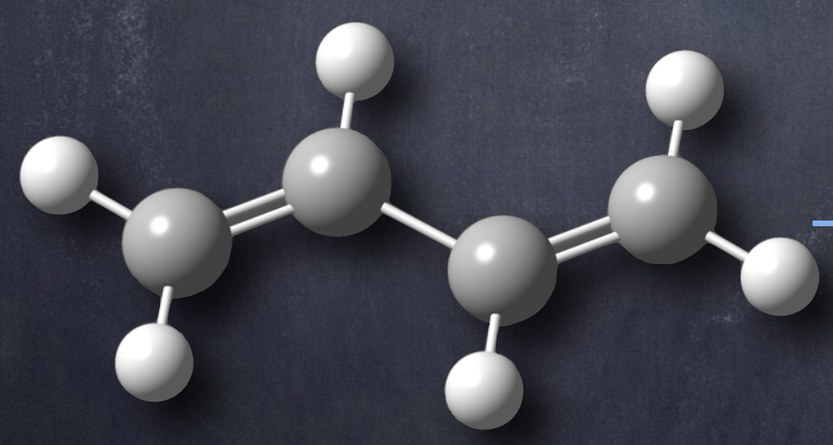


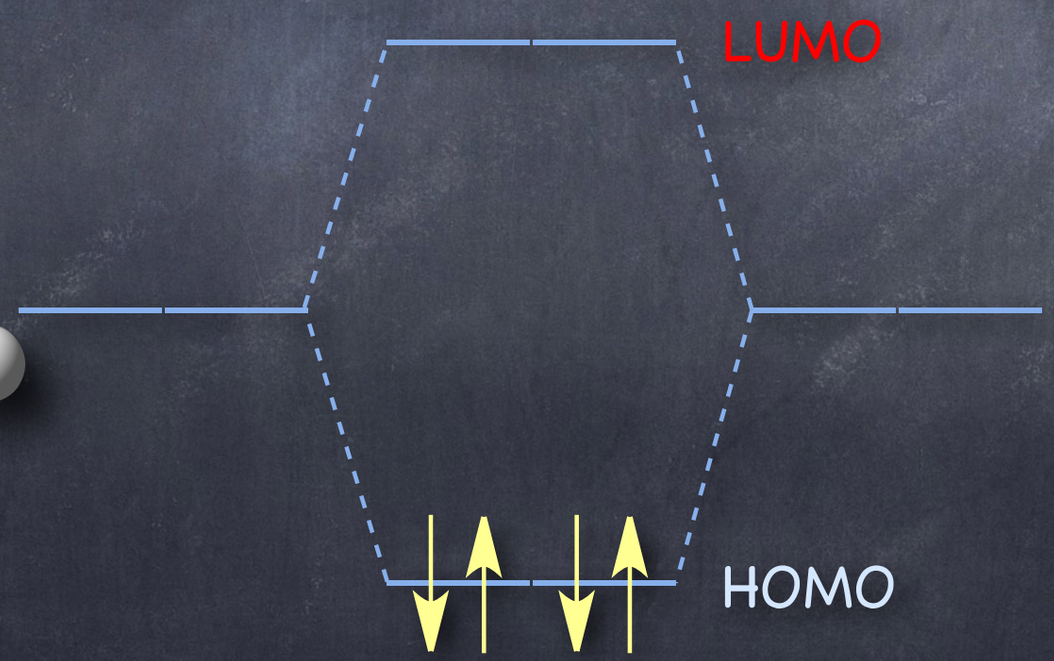


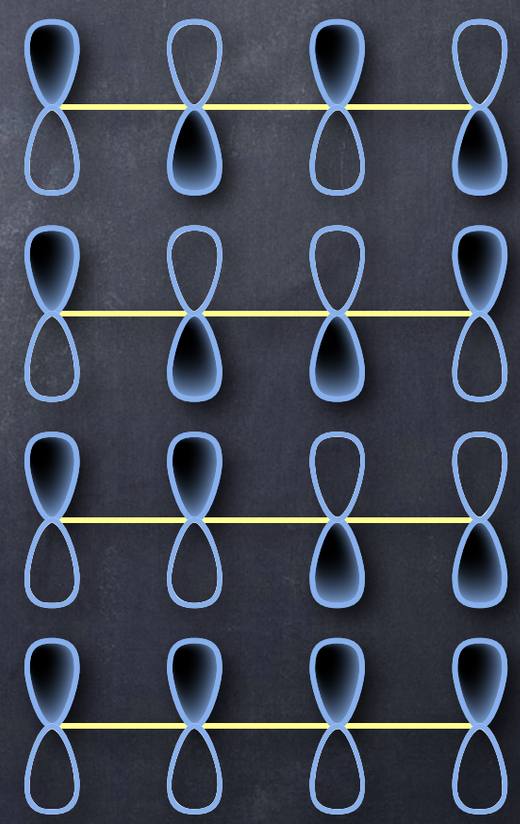
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

- Vejamos o número de interações construtivas e destrutivas (ligantes e anti-ligantes) que são estabelecidas em cada OM, e comparemo-las com a situação de duas ligações duplas independentes.



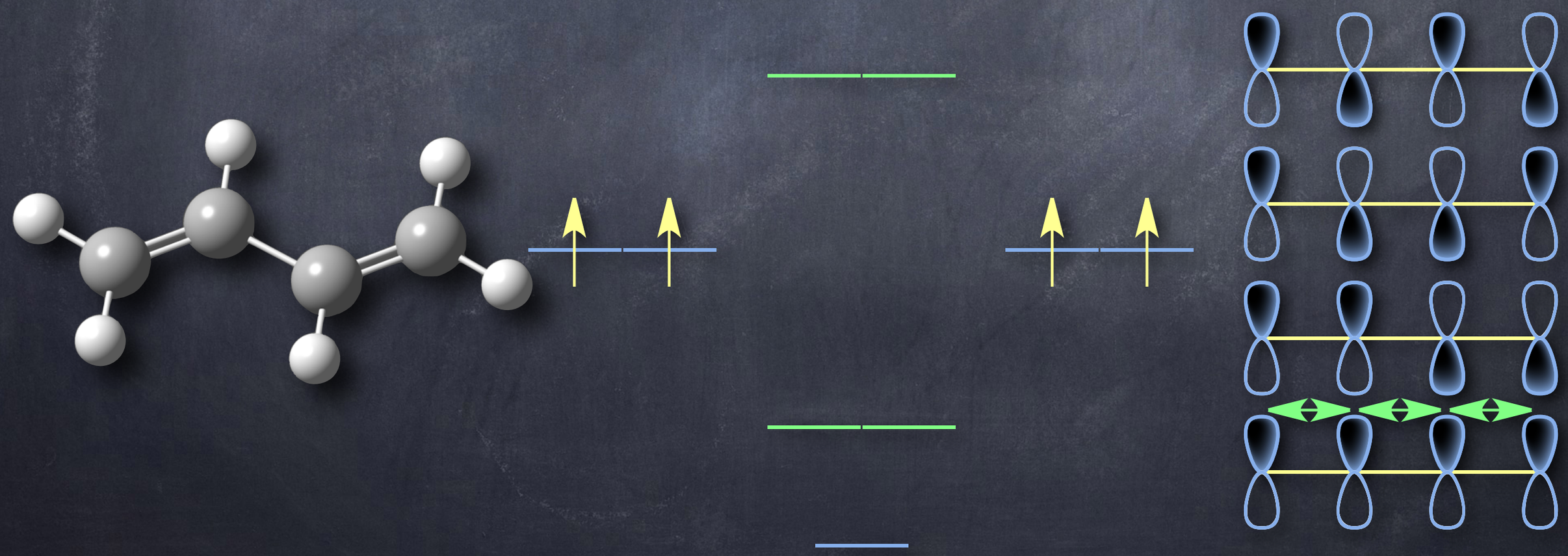




Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

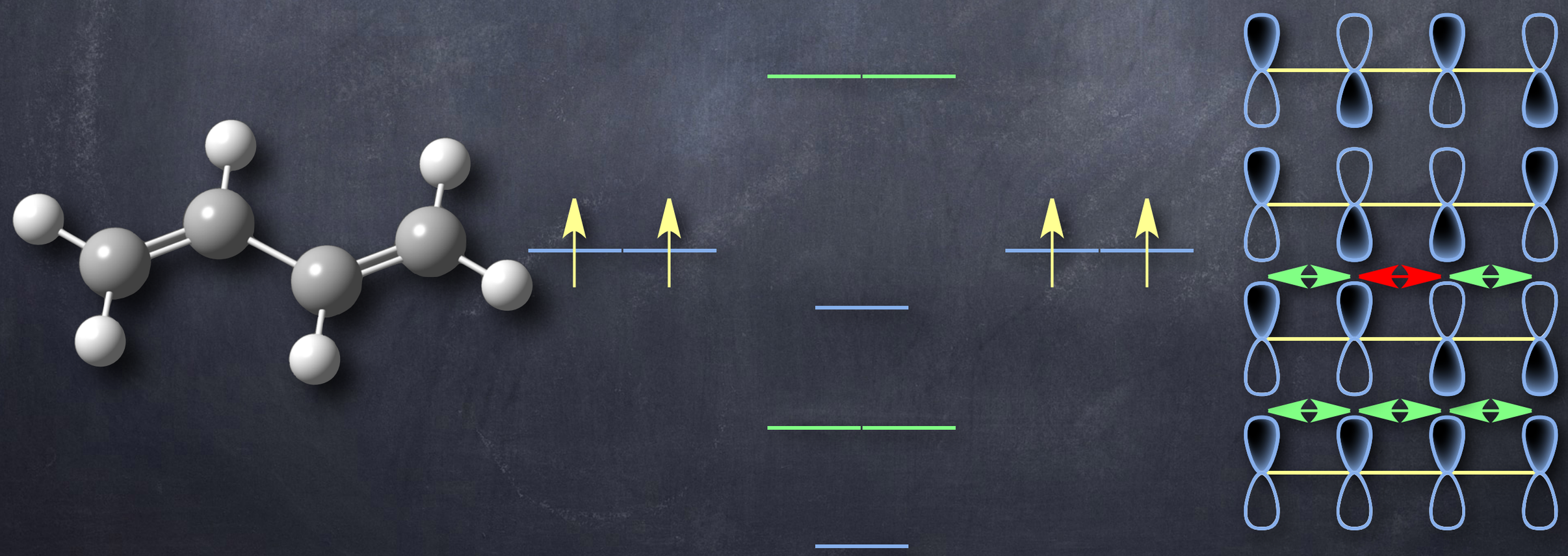
- A primeira OM apresenta três interações ligantes. Ou seja, mais uma do que se as duas ligações duplas fossem independentes. Então, esta orbital será mais estável do que as orbitais independentes.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

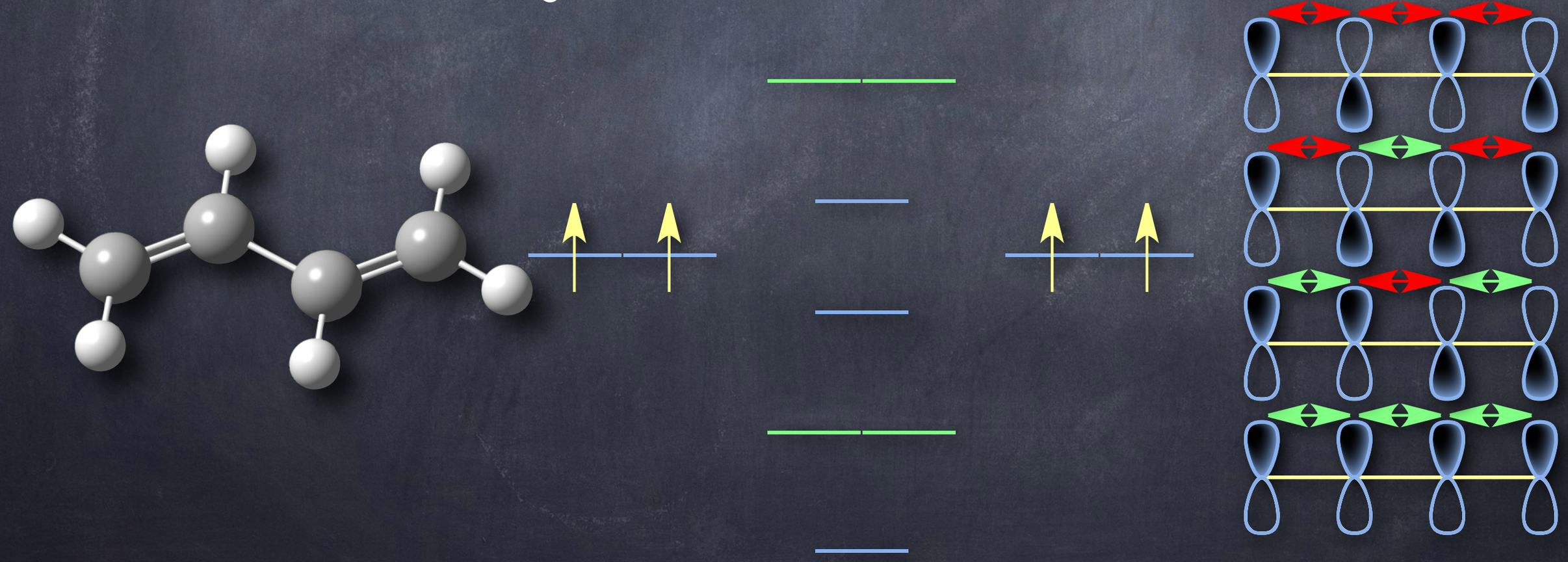
- Por outro lado, a segunda OM apresenta duas interações ligantes e uma anti-ligante. Ou seja, no total possui uma interação ligante, o que implica energia mais elevada do que a das duas OM independentes.



Teoria de Orbitais Moleculares

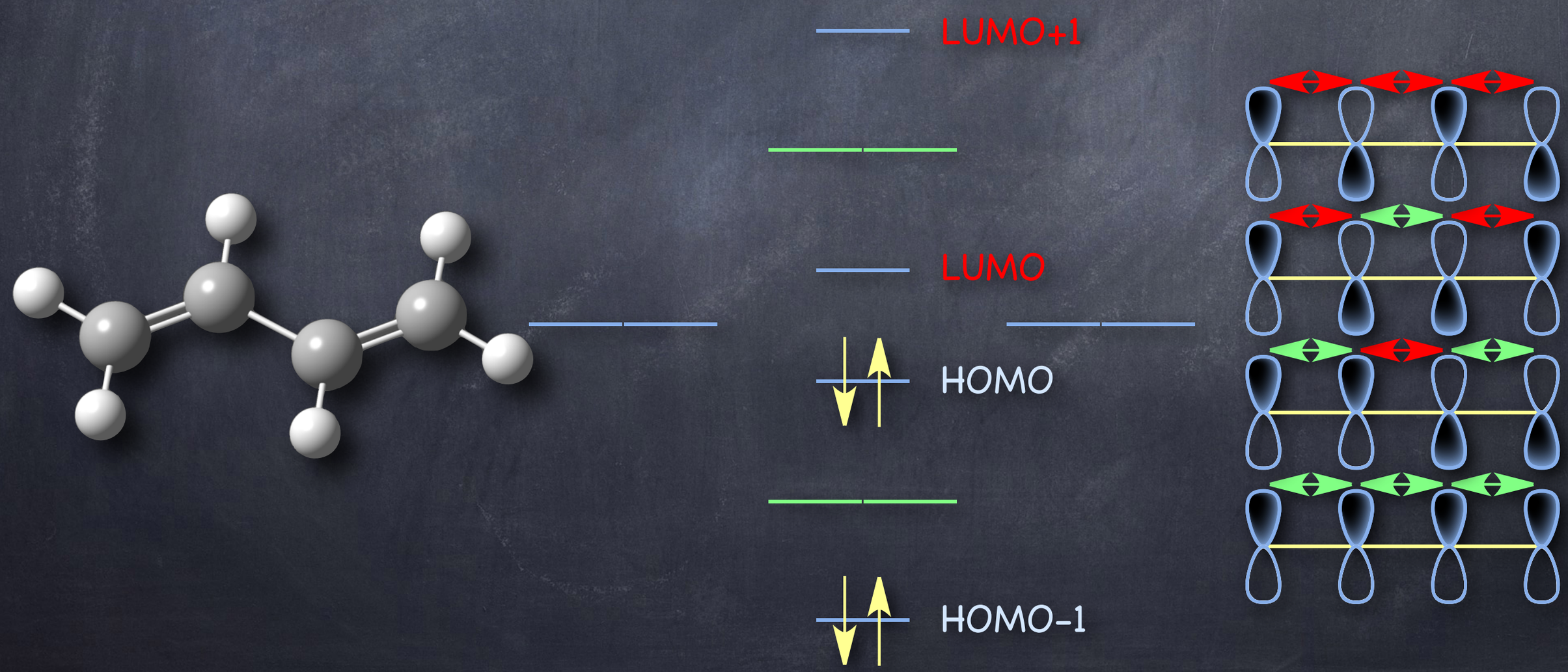
- Conjugação e aromaticidade.

- O mesmo raciocínio permite-nos concluir que a terceira OM terá energia mais baixa do que as OM anti-ligantes correspondentes às ligações duplas isoladas, enquanto que a quarta OM terá energia mais elevada, como no diagrama.

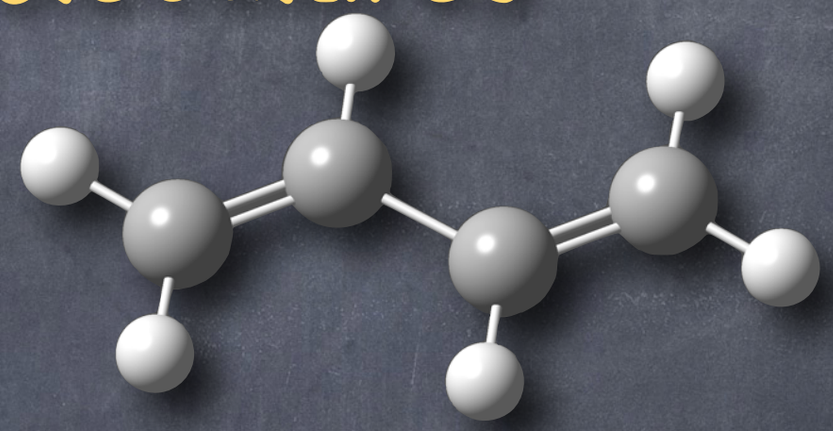


Teoria de Orbitais Moleculares

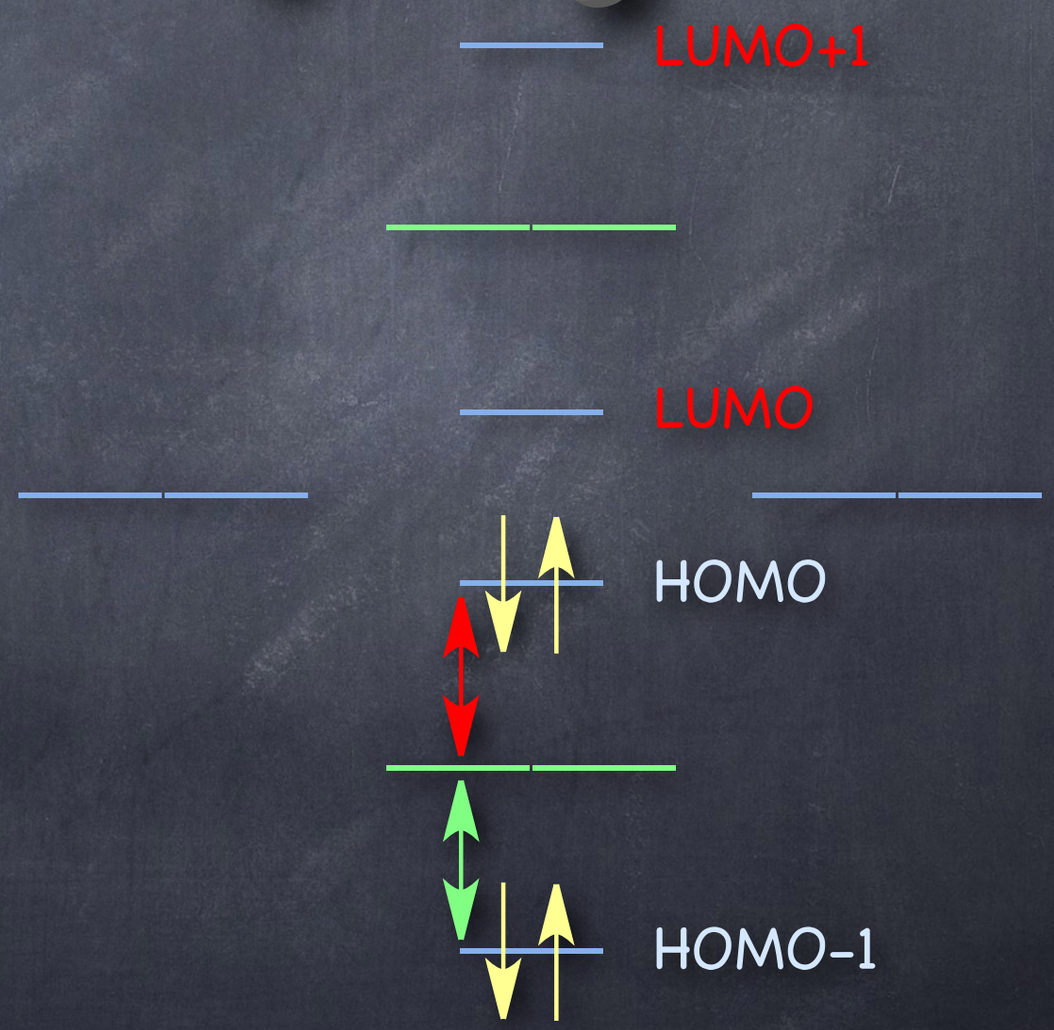
- Conjugação e aromaticidade.
- Como há quatro eletrões, ocuparão as duas orbitais de energia mais baixa (HOMO e HOMO-1).



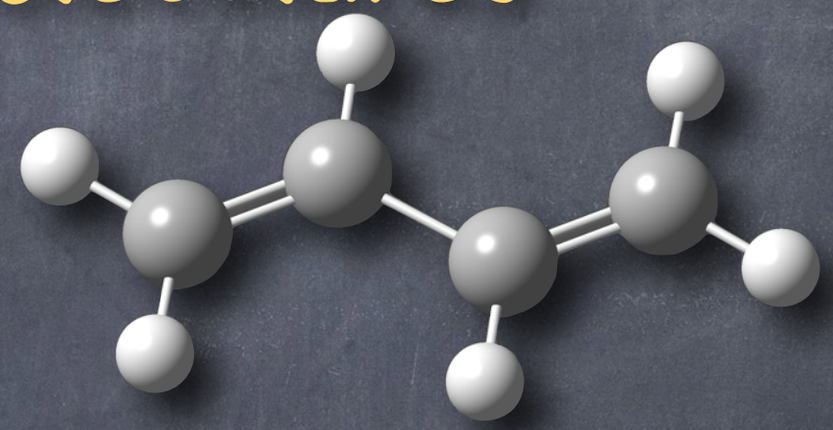
Teoria de Orbitais Moleculares



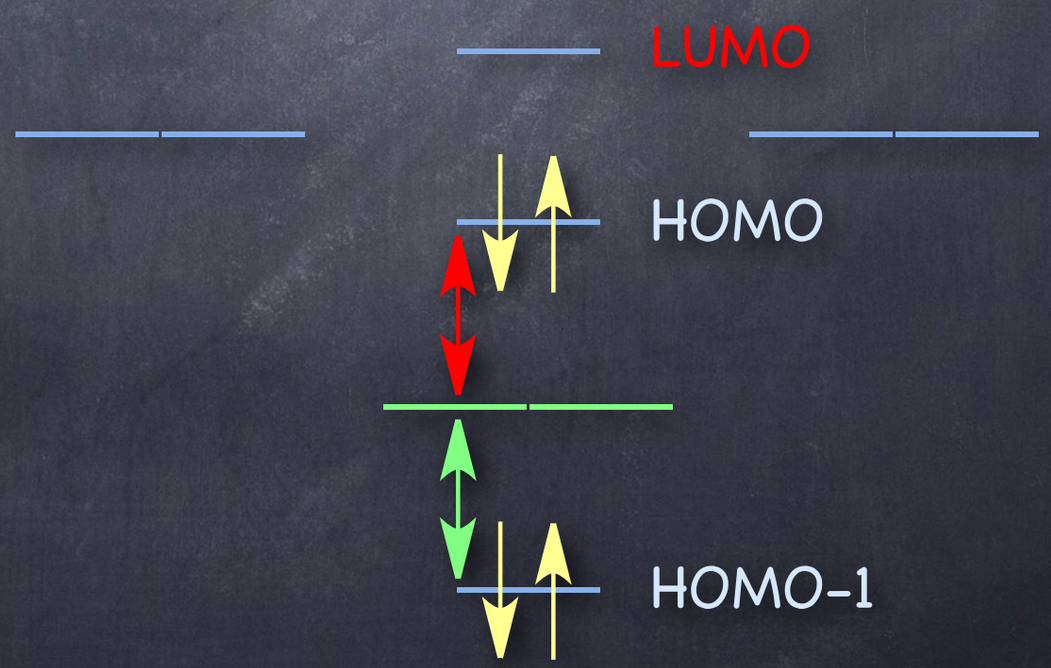
- Conjugação e aromaticidade.
- No entanto, se a estabilização da HOMO-1 fosse igual à instabilização da HOMO, o ganho energético total seria nulo. Ou seja, as duas orbitais isoladas ou conjugadas teriam a mesma energia total.
- Como não é isso que acontece, como vimos antes, então a instabilização da HOMO terá de ser inferior à estabilização da HOMO-1.
- Vejamos os valores dos coeficientes das OA na OM HOMO.

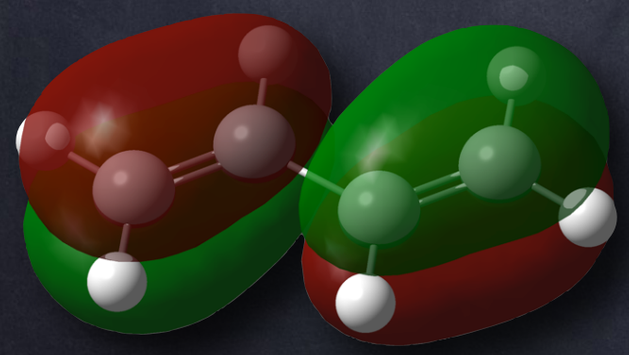


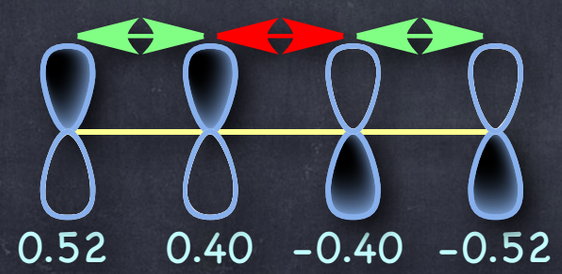
Teoria de Orbitais Moleculares



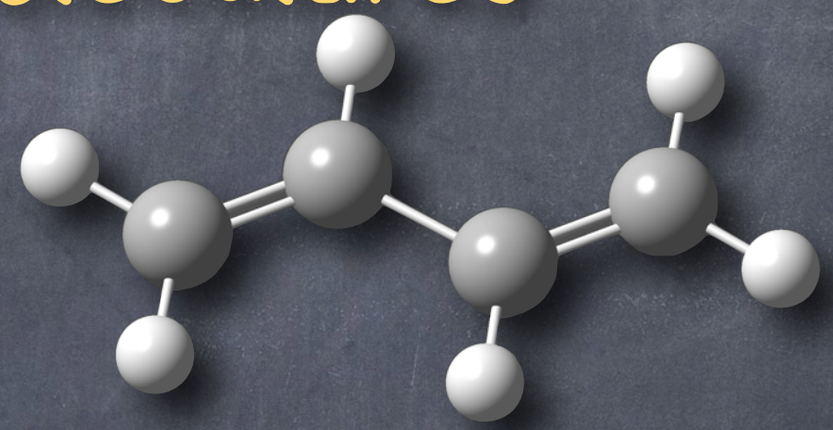
- Conjugação e aromaticidade.
- Como se vê, os coeficientes dos átomos de carbono centrais são inferiores aos coeficientes dos átomos exteriores. Ou seja, a interação anti-ligante é mais fraca do que as duas interações ligantes.
- Por outras palavras, a HOMO será menos instabilizada do que havíamos previsto.



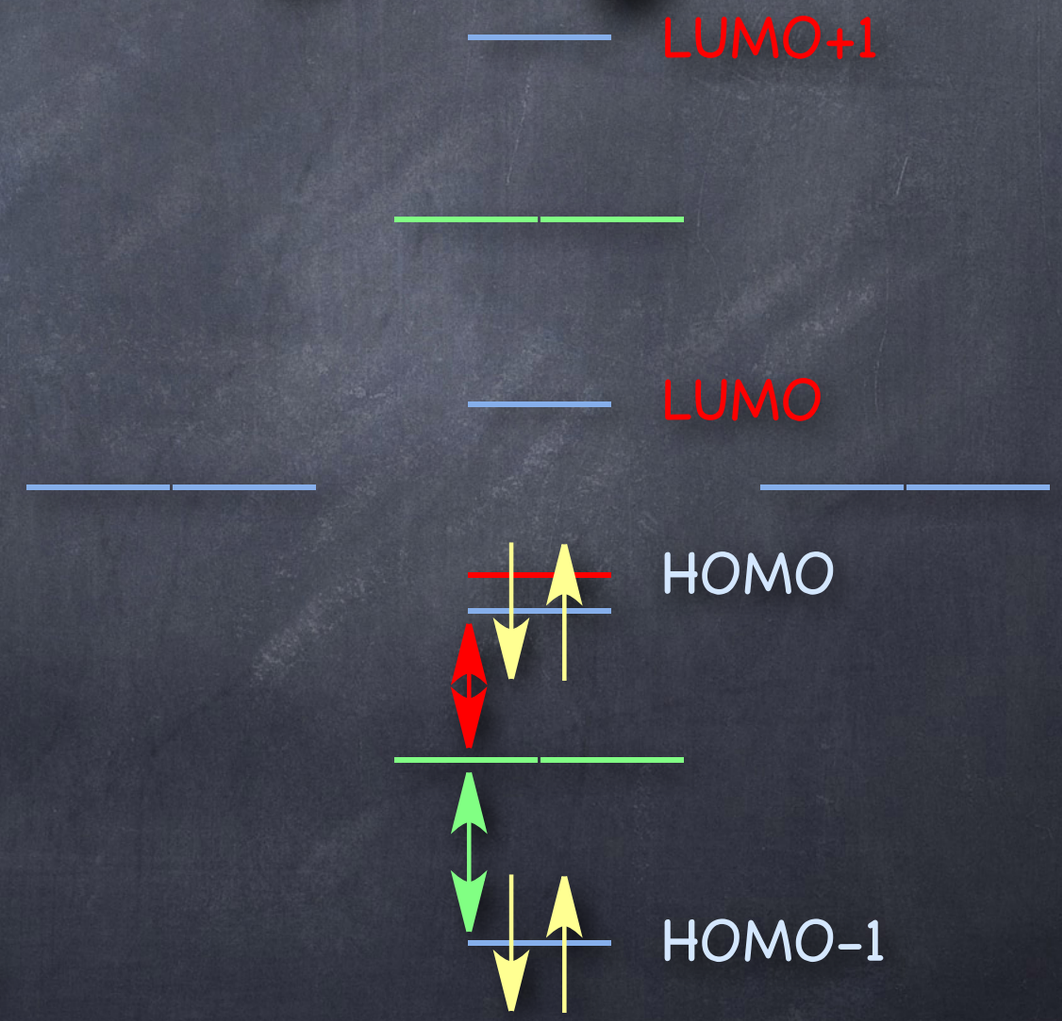


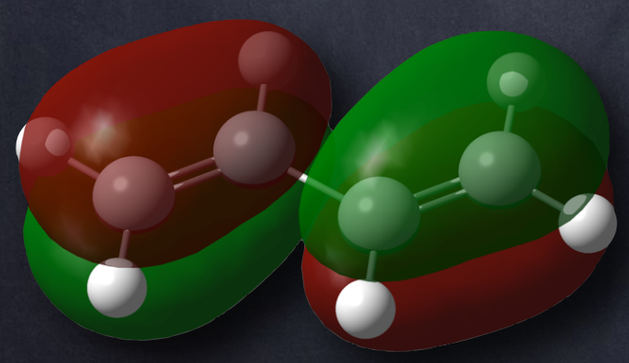


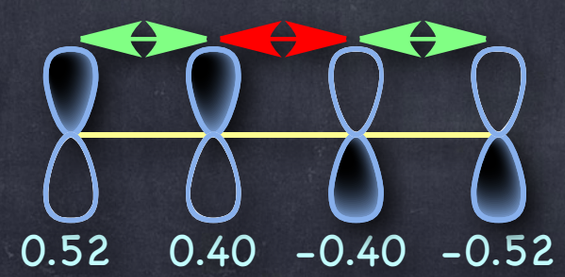
Teoria de Orbitais Moleculares



- Conjugação e aromaticidade.
- Por outras palavras, a HOMO será menos instabilizada do que havíamos previsto.
- De facto, a HOMO-1 é também ligeiramente mais estabilizada do que o que foi previsto.



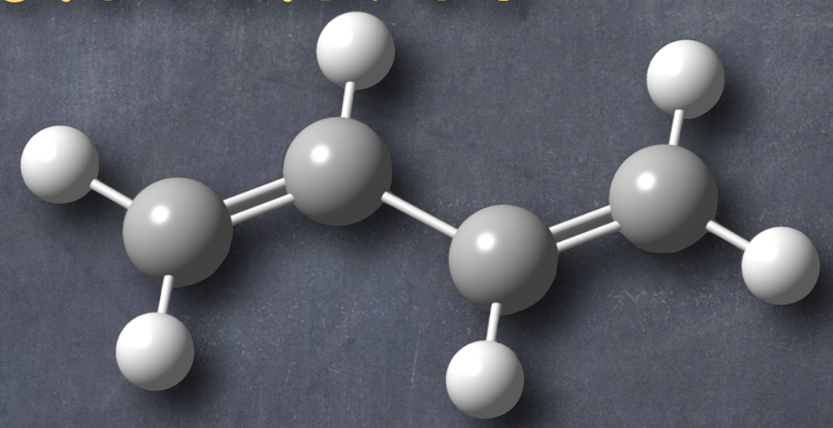


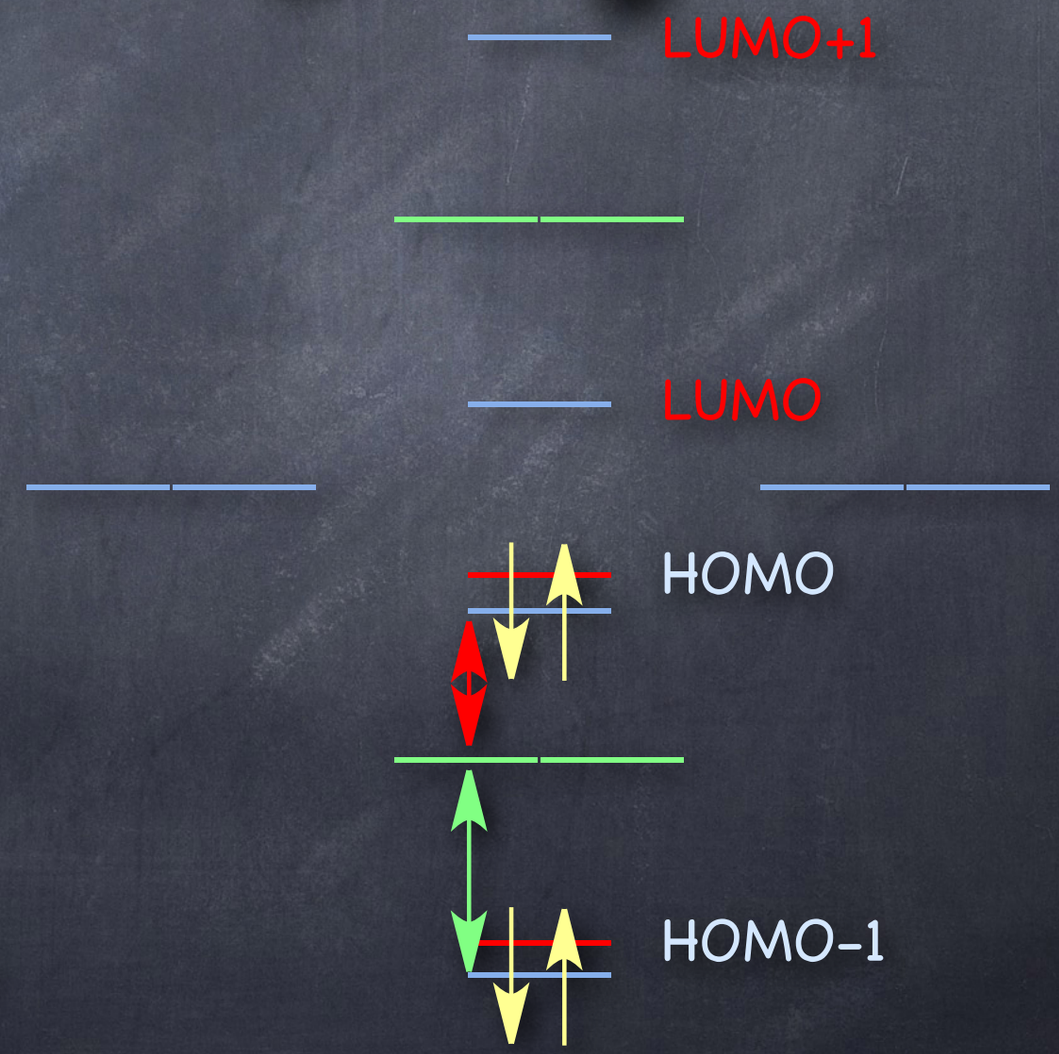


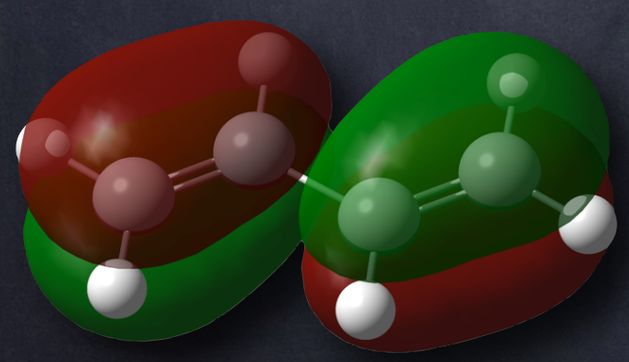
Teoria de Orbitais Moleculares

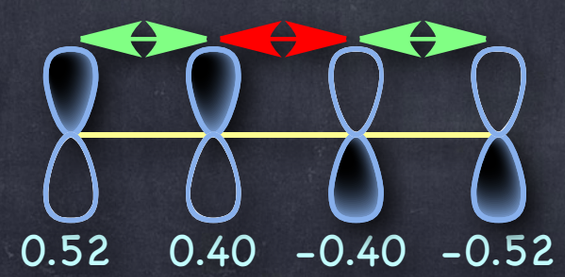
- Conjugação e aromaticidade.

- Estas pequenas diferenças são responsáveis pela maior estabilização das duas ligações duplas conjugadas relativamente às duas ligações duplas isoladas.

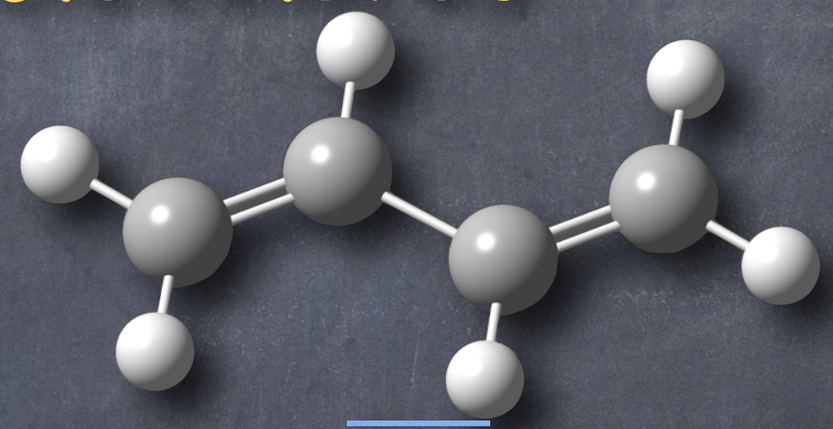






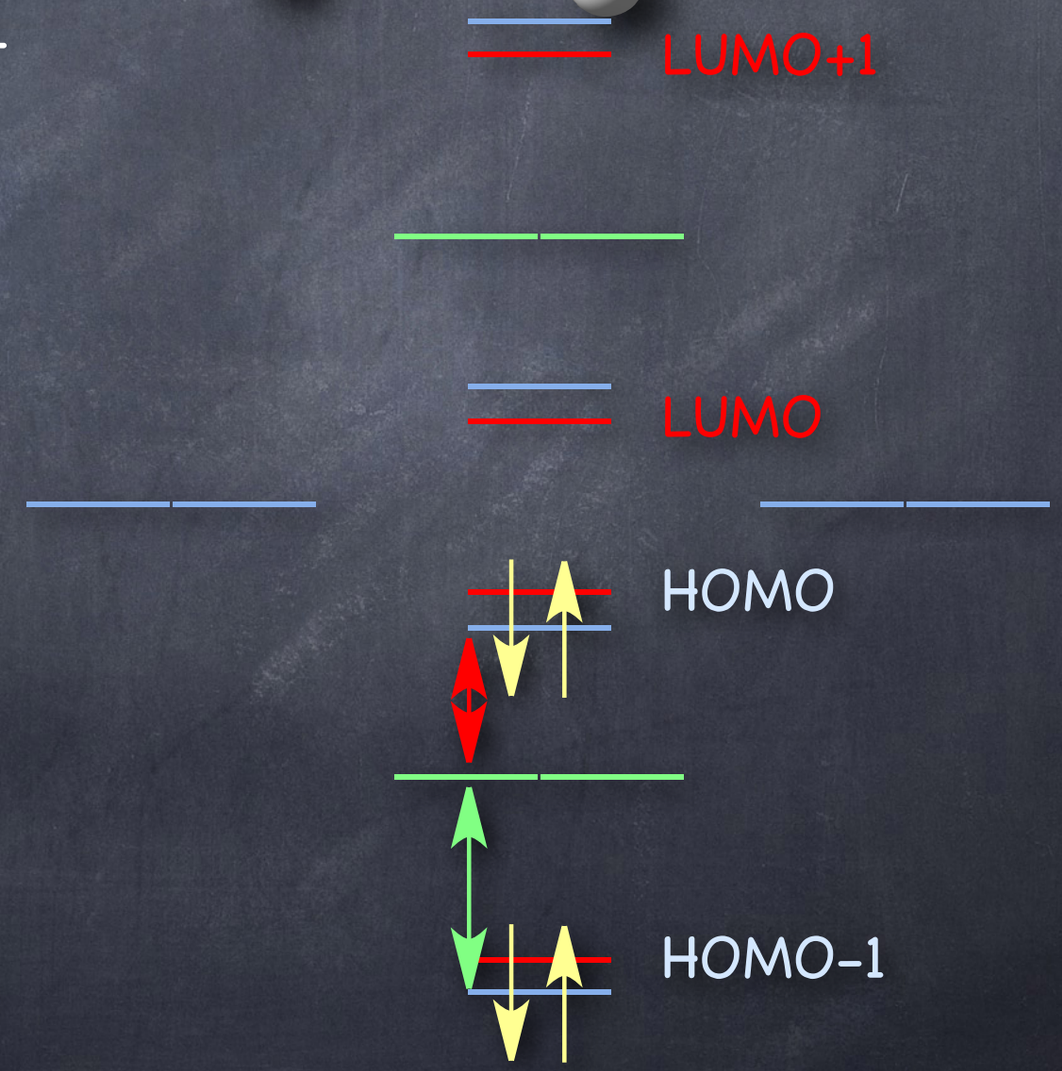


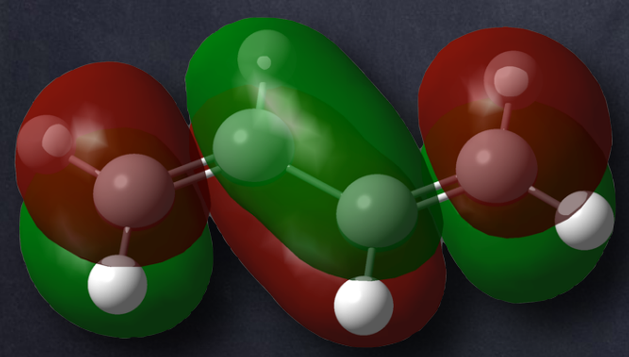
Teoria de Orbitais Moleculares

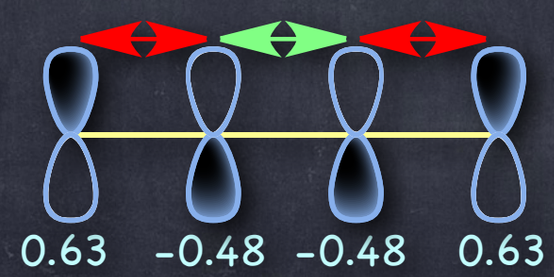


- Conjugação e aromaticidade.

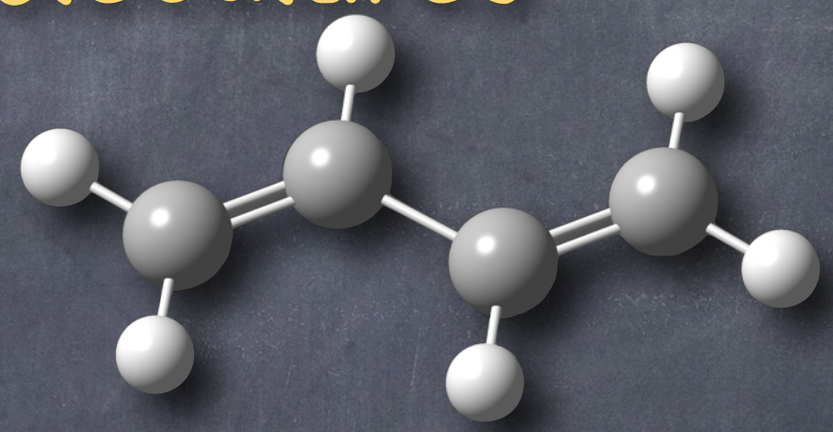
- Um raciocínio análogo permite-nos concluir que a LUMO e a LUMO+1 deverão ser ligeiramente mais instáveis do que havíamos previsto, uma vez que as interações ligantes são mais fracas do que as interações anti-ligantes. No entanto, como estas OM estão vazias, não contribuem para a energia total da molécula.





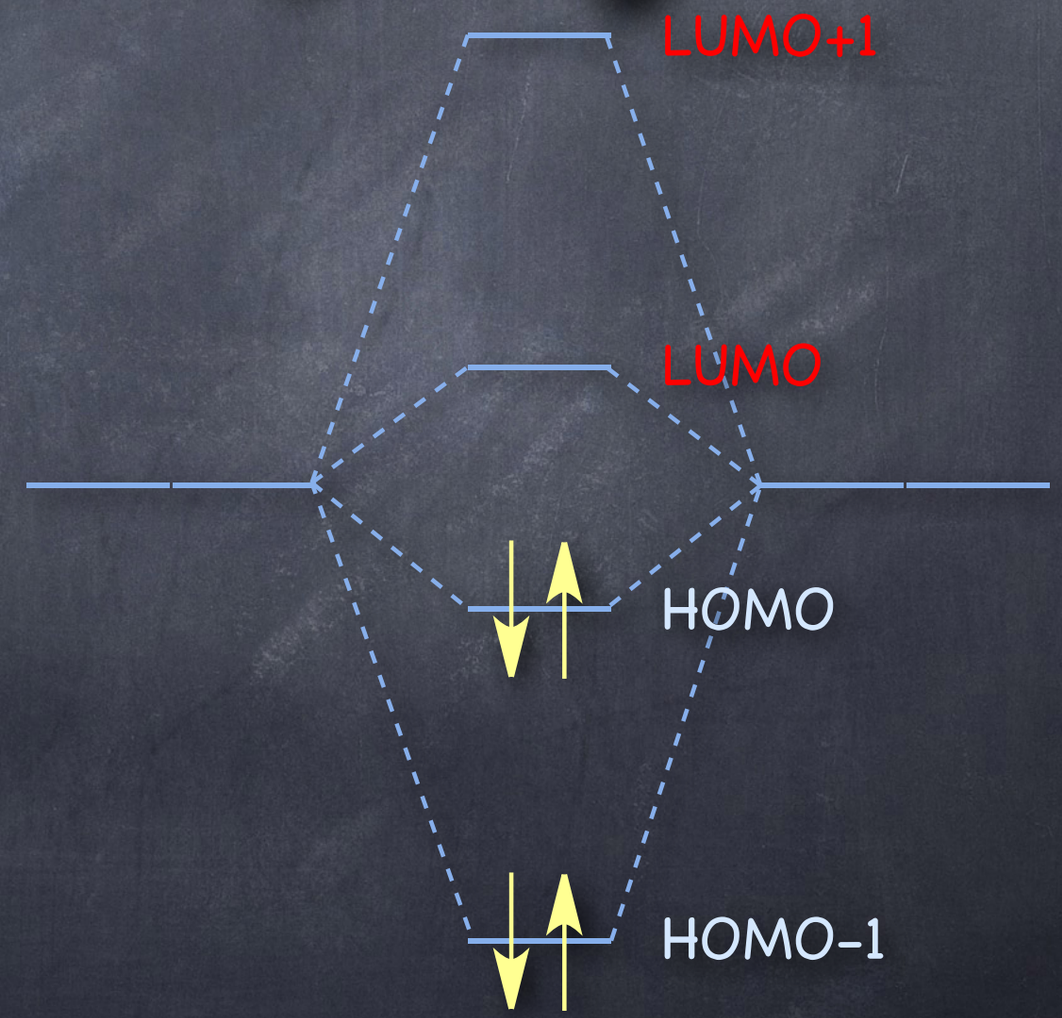


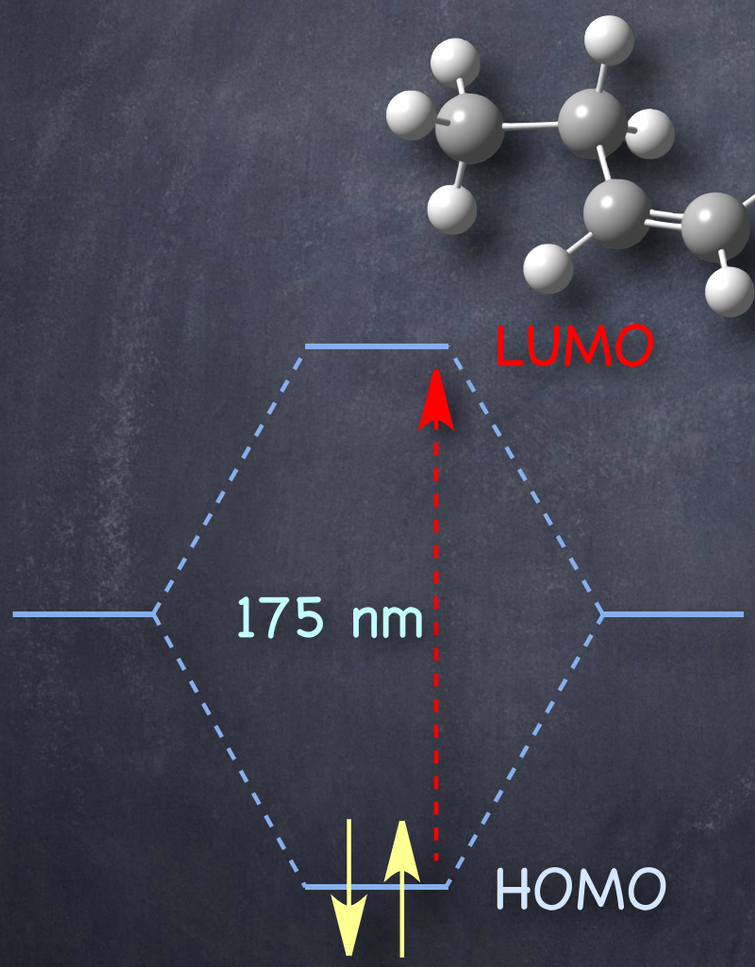
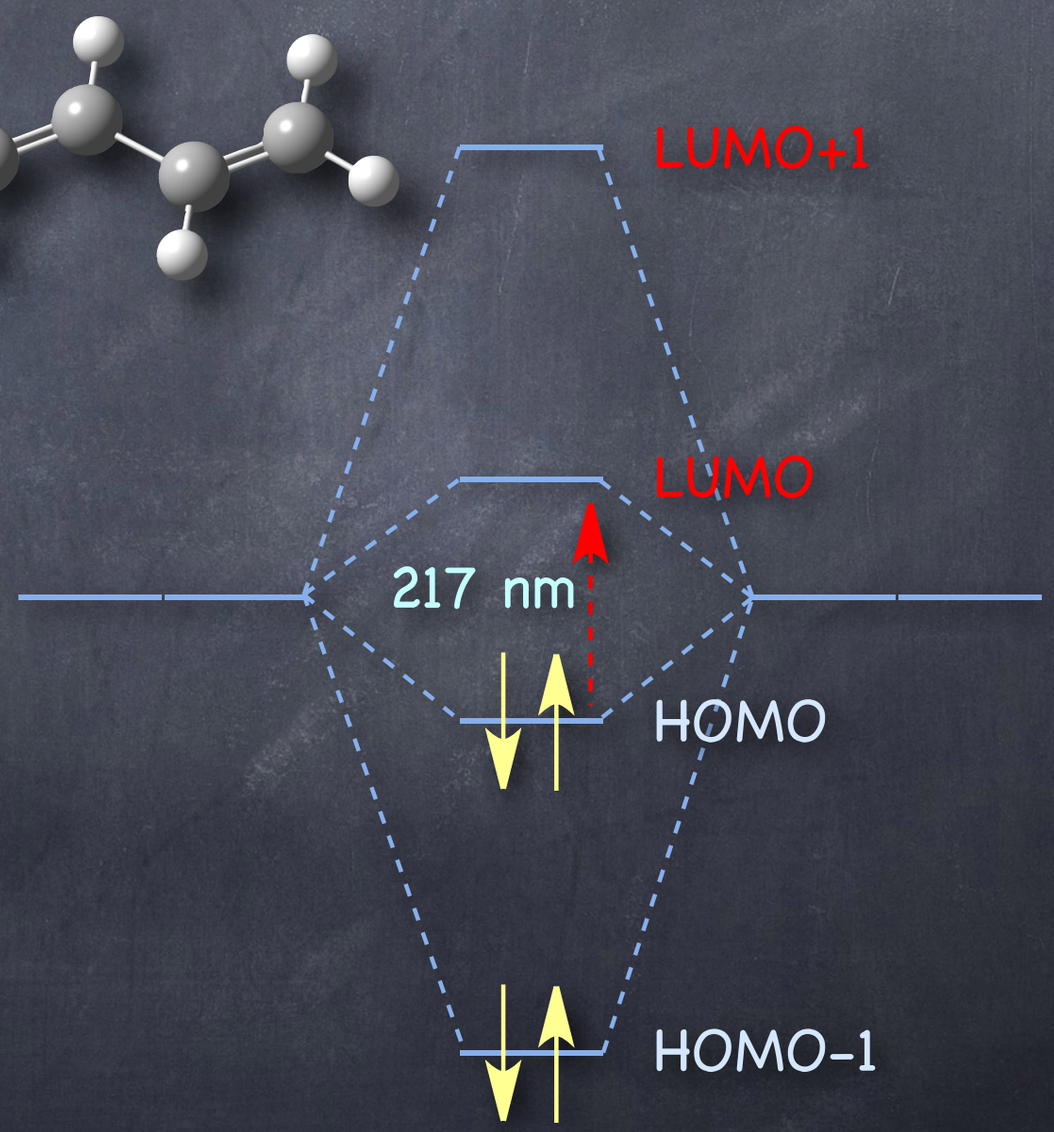
Teoria de Orbitais Moleculares



- Conjugação e aromaticidade.

- Se compararmos os diagramas de energia do butadieno e do buteno, podemos concluir que a conjugação não só afecta a energia total da molécula, estabilizando-a, como explica também o desvio para comprimentos de onda maiores, na absorção de radiação electromagnética associada às transições eletrónicas nas duas moléculas.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.