

# Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

e

Lic. em Eng. Química e  
Bioquímica

# Aula 21

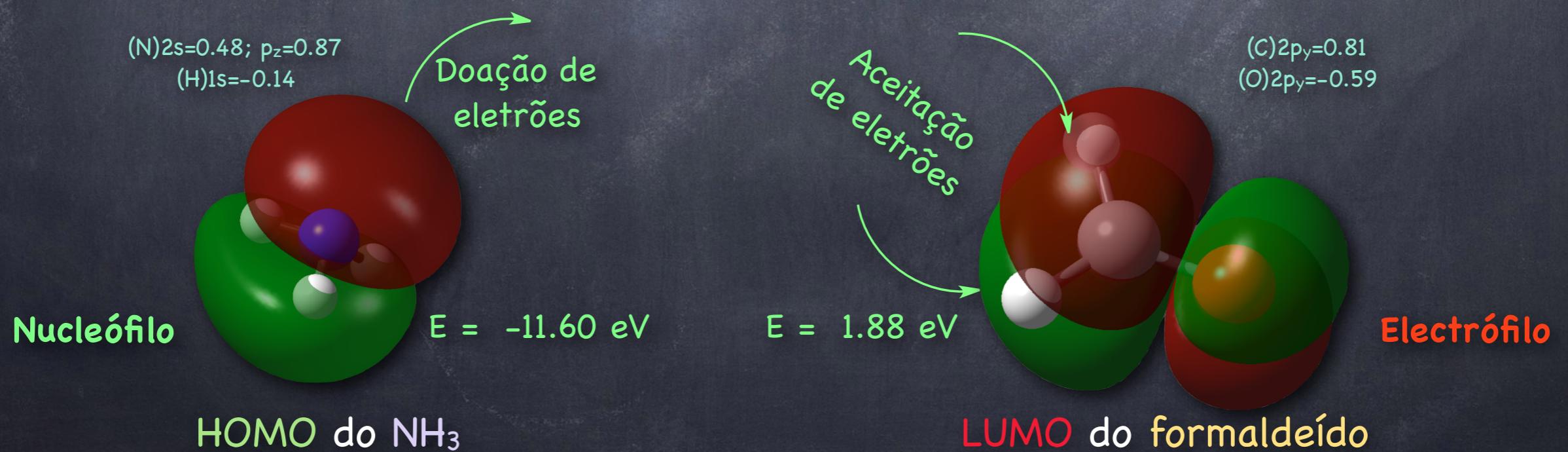
# Reactividade Química

- ⦿ Reactividade do grupo carbonilo.
- ⦿ Concluímos então que o grupo carbonilo tem a capacidade de reagir tanto aceitando eletrões como doando eletrões.
- ⦿ Isto é, tem um comportamento anfotérico.
- ⦿ Esta dualidade do grupo carbonilo torna-o muito interessante do ponto de vista sintético, uma vez que nos permite controlar com muita facilidade a sua reatividade.
- ⦿ Vejamos, por exemplo, a reacção do formaldeído com amoníaco ( $\text{NH}_3$ ).

# Reactividade Química

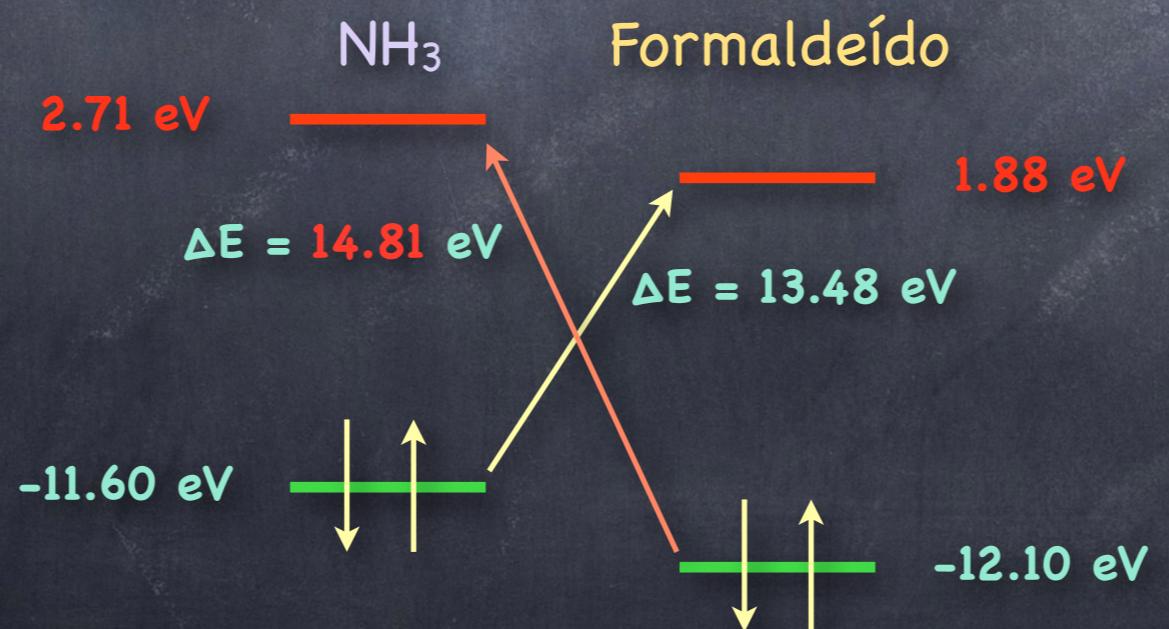
## • Reactividade do grupo carbonilo.

- Já vimos antes que o amoníaco tem uma orbital **HOMO** de energia relativamente elevada. Esta orbital é também muito facilmente acedida por aceitadores de eletrões.
- Estes eletrões poderão ser aceites pelo formaldeído na sua orbital **LUMO**.



# Reactividade Química

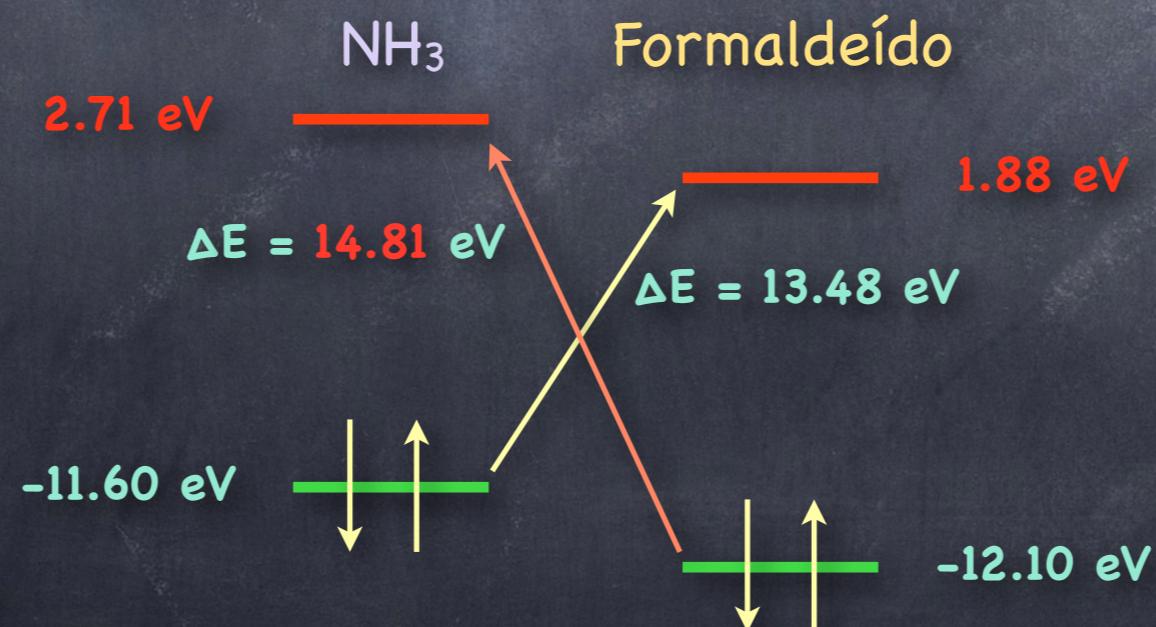
- Reactividade do grupo carbonilo.
- Poderemos desenhar um diagrama de energias para as orbitais de fronteira do amoníaco e do formaldeído, como fizemos antes para o amoníaco e o borano ( $\text{BH}_3$ ).
- Deste diagrama concluímos que o movimento de eletrões deve acontecer como previmos.



# Reactividade Química

## • Reactividade do grupo carbonilo.

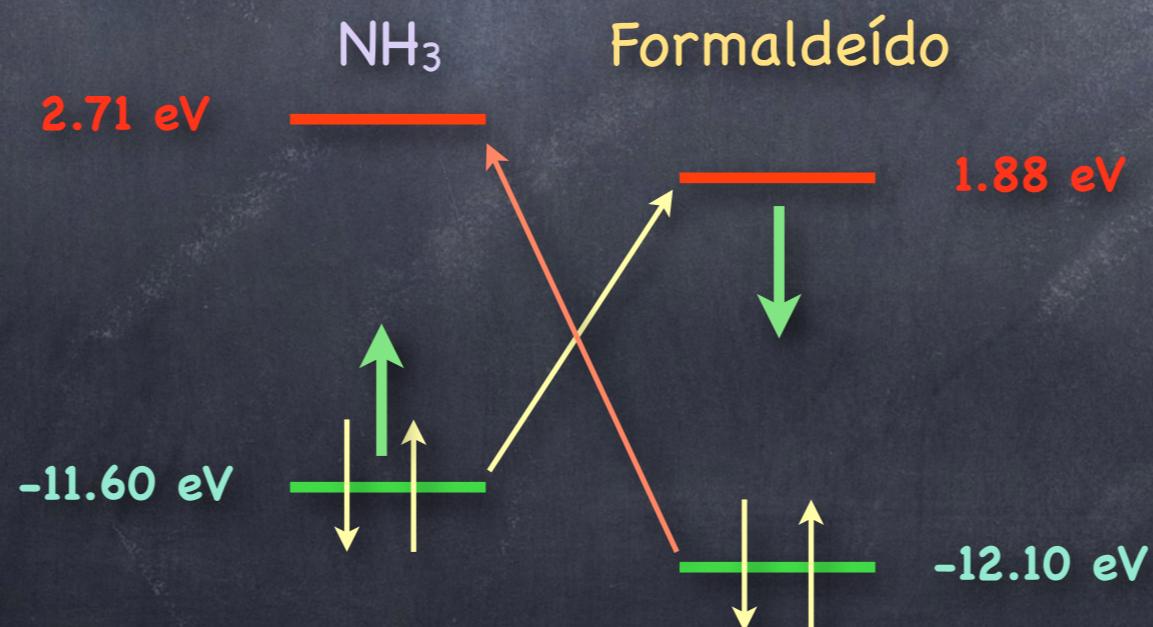
- E será que a velocidade de reação entre estes dois compostos é elevada?
- De facto não é. Reagem muito lentamente, porque o aldeído é um eletrófilo fraco.



# Reactividade Química

## • Reactividade do grupo carbonilo.

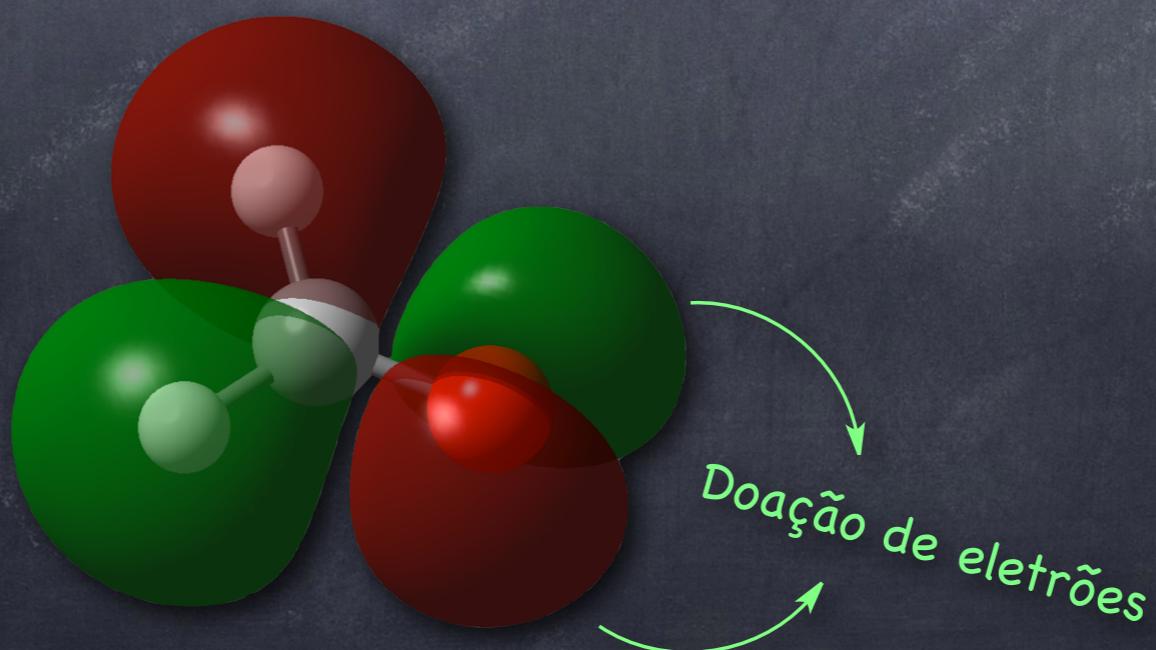
- Vimos então que o amoníaco pode reagir com o formaldeído. No entanto, podemos aumentar consideravelmente a velocidade da reacção se pudermos alterar a energia da HOMO do  $\text{NH}_3$  ou da LUMO do formaldeído. Isto permitiria aproximar mais as energias das duas orbitais, tornando a reacção mais fácil, como descrito no esquema abaixo.



# Reactividade Química

## • Reactividade do grupo carbonilo.

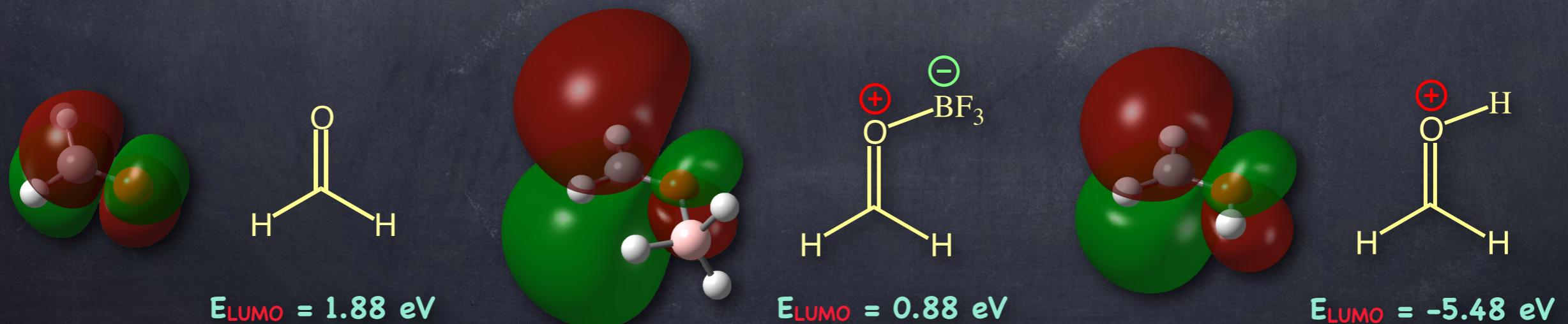
- Subir a energia da **HOMO** do  $\text{NH}_3$  não é possível. No entanto, é fácil provocar a **descida** da energia da **LUMO** do **aldeído**.
- Como vimos antes, o **aldeído** tem carácter **anfotérico**. Isto é, pode reagir tanto como **base** como **ácido**. Assim, se o **aldeído** reagir com um **ácido** (ácido prótico ou ácido de Lewis), através da sua OM **HOMO**, obtemos um **aduto** em que a **energia da LUMO desce** consideravelmente.



# Reactividade Química

## • Reactividade do grupo carbonilo.

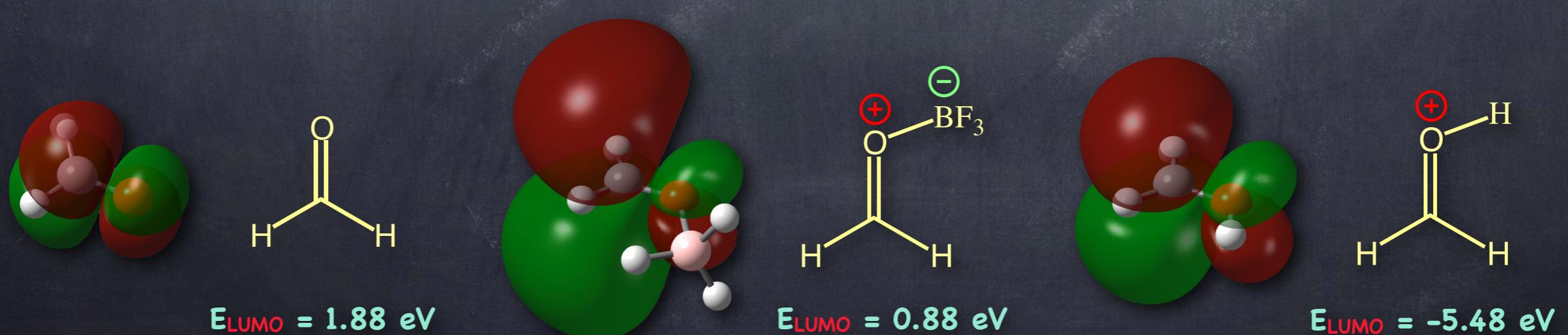
- Subir a energia da **HOMO** do  $\text{NH}_3$  não é possível. No entanto, é fácil provocar a **descida** da energia da **LUMO** do **aldeído**.
- Como vimos antes, o **aldeído** tem carácter **anfotérico**. Isto é, pode reagir tanto como **base** como **ácido**. Assim, se o **aldeído** reagir com um **ácido** (ácido prótico ou ácido de Lewis), através da sua OM **HOMO**, obtemos um **aduto** em que a **energia da LUMO desce** consideravelmente.
- Este **aduto** terá agora uma grande facilidade em reagir com **nucleófilos**.



# Reactividade Química

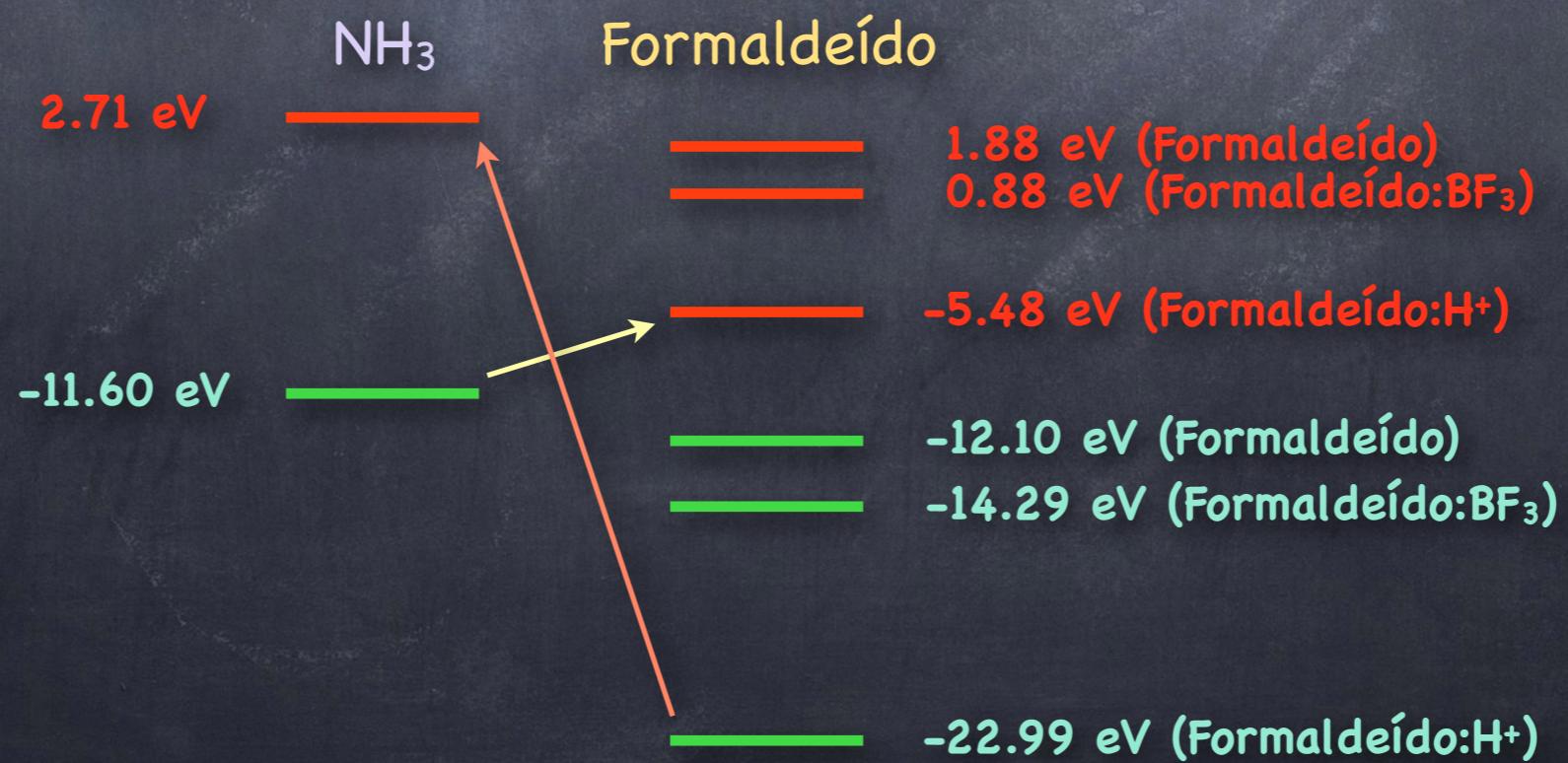
## • Reactividade do grupo carbonilo.

- Este aduto terá agora uma grande facilidade em reagir com nucleófilos.
- Ou seja, o aldeído complexado com o ácido possui uma LUMO de baixa energia e uma LUMO de baixa energia significa grande apetência por eletrões.



# Reactividade Química

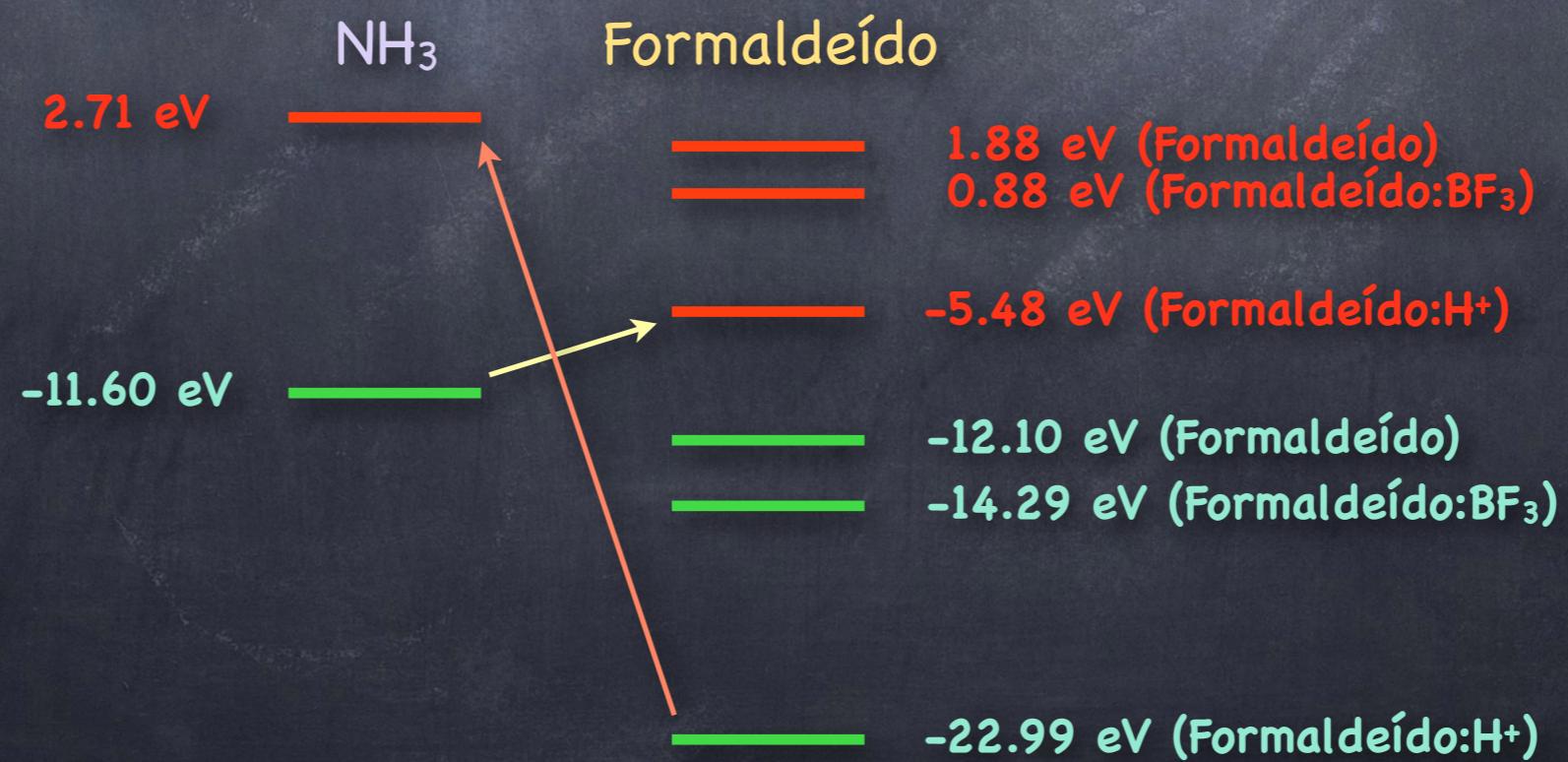
- Reactividade do grupo carbonilo.
- Se representarmos as energias num diagrama, como anteriormente, concluímos que o ácido não faz descer apenas a energia da LUMO. De facto, todas as orbitais do aldeído descem de energia. No entanto, como o aldeído vai reagir como eletrófilo, só nos interessa a energia da sua LUMO.



# Reactividade Química

## ● Reactividade do grupo carbonilo.

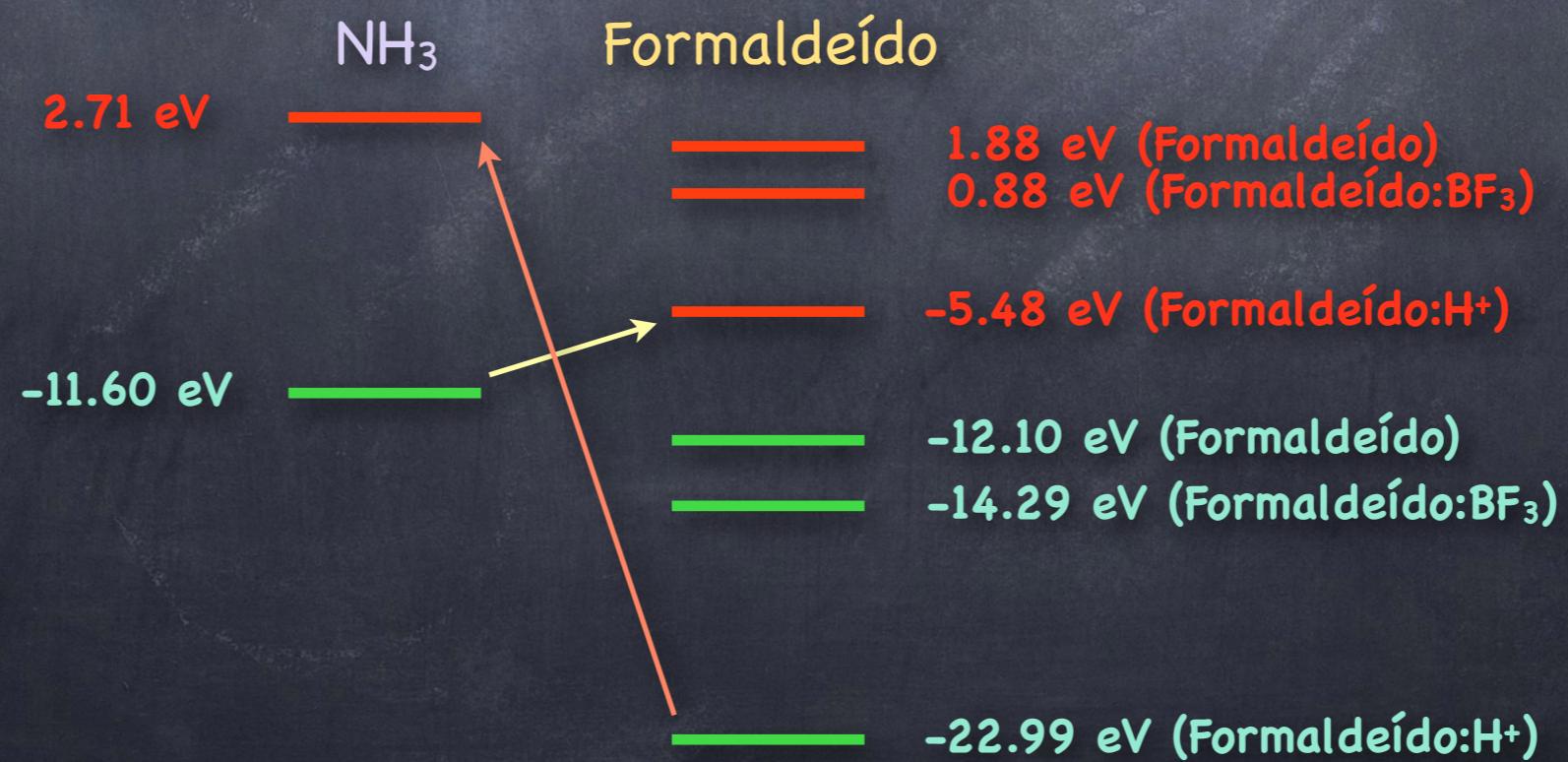
- A razão para o abaixamento das energias das orbitais do aldeído é simples: A complexação com o ácido aumenta a carga nuclear efectiva que todos os eletrões sentem, o que reduz a energia das suas orbitais. Como consequência, as energias das orbitais vazias descem também.



# Reactividade Química

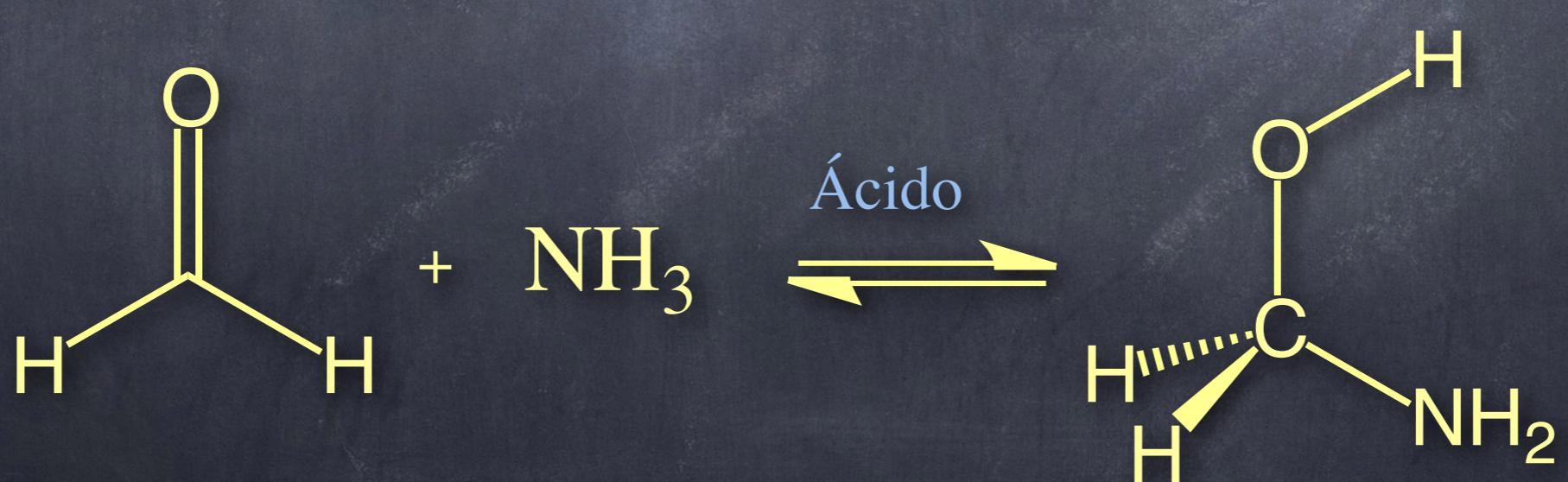
## Reactividade do grupo carbonilo.

- Por outras palavras, qualquer átomo ou molécula que complexe com o aldeído **retirando** carga eletrónica, cria um efeito de aumento da **carga nuclear efectiva**, o que implica uma **diminuição** da energia das orbitais.
- Um **doador eletrónico**, provocará o **efeito oposto**.



# Reactividade Química

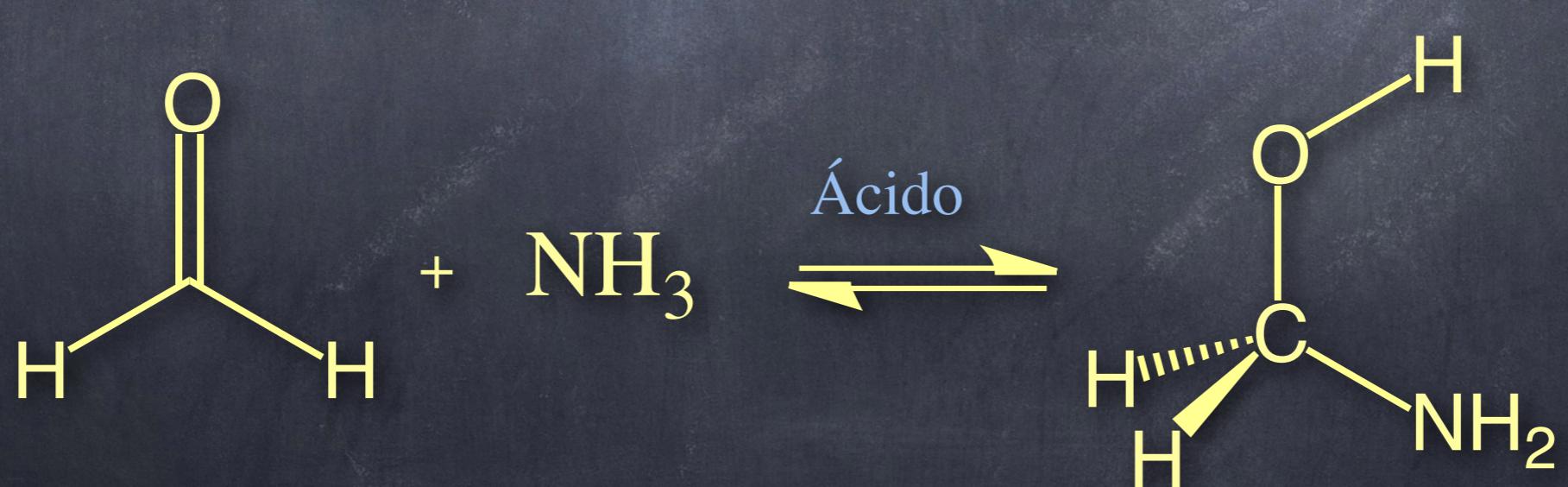
- Reactividade do grupo carbonilo.
- O ácido, que permite aumentar a velocidade da reacção sem, no entanto, ser consumido durante o processo, é designado como **catalisador**.
- Formalmente, a reacção pode ser escrita segundo o esquema abaixo.



# Reactividade Química

## • Reactividade do grupo carbonilo.

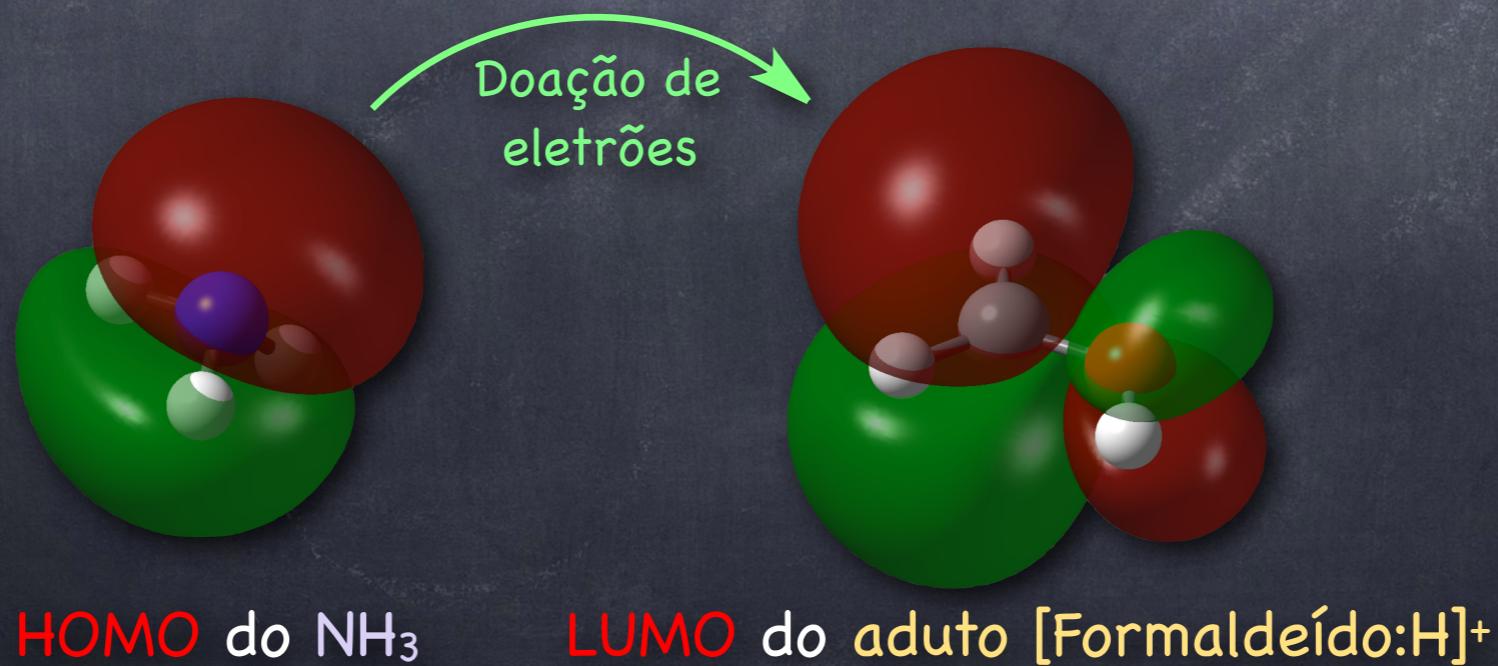
- Como o aldeído é um **eletrófilo**, isto é, é um **aceitador de eletrões**, reage com **nucleófilos** (neste caso a **amina**, que é um **doador de eletrões**). Assim, esta reacção designa-se como **adição nucleofílica** a grupos **carbonilo**. Neste caso concreto, será uma **adição nucleofílica catalisada por um ácido**.



# Reactividade Química

## • Reactividade do grupo carbonilo.

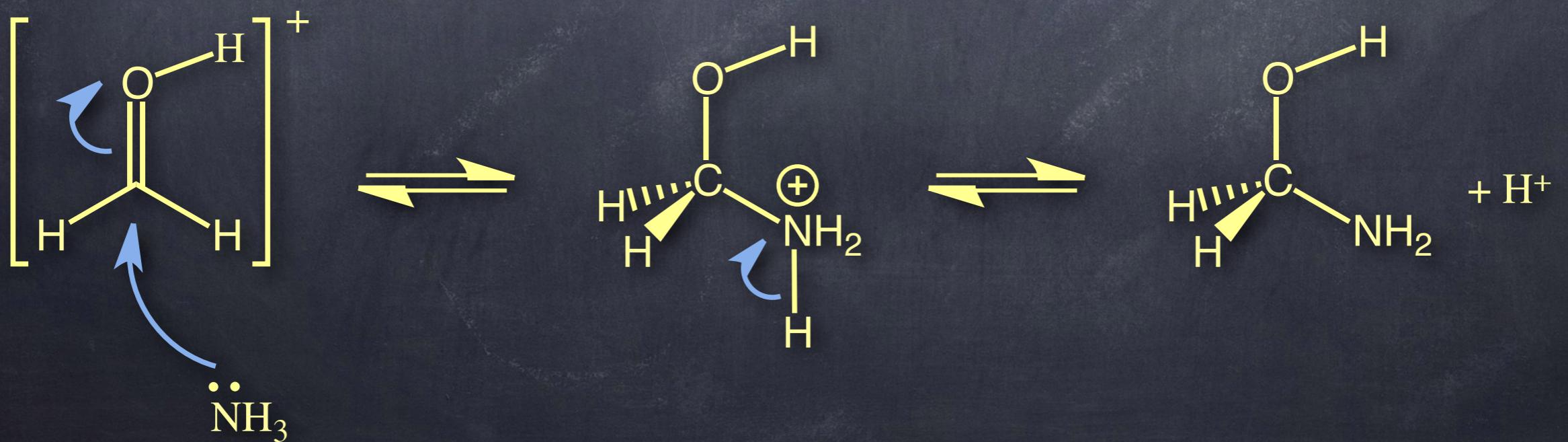
- Graficamente, poderíamos representar o mecanismo da reacção com **setas curvas**, utilizando as estruturas tridimensionais obtidas com um cálculo de orbitais moleculares dos reagentes, como abaixo.
- No entanto isto não é prático, nem viável para moléculas grandes.



# Reactividade Química

## • Reactividade do grupo carbonilo.

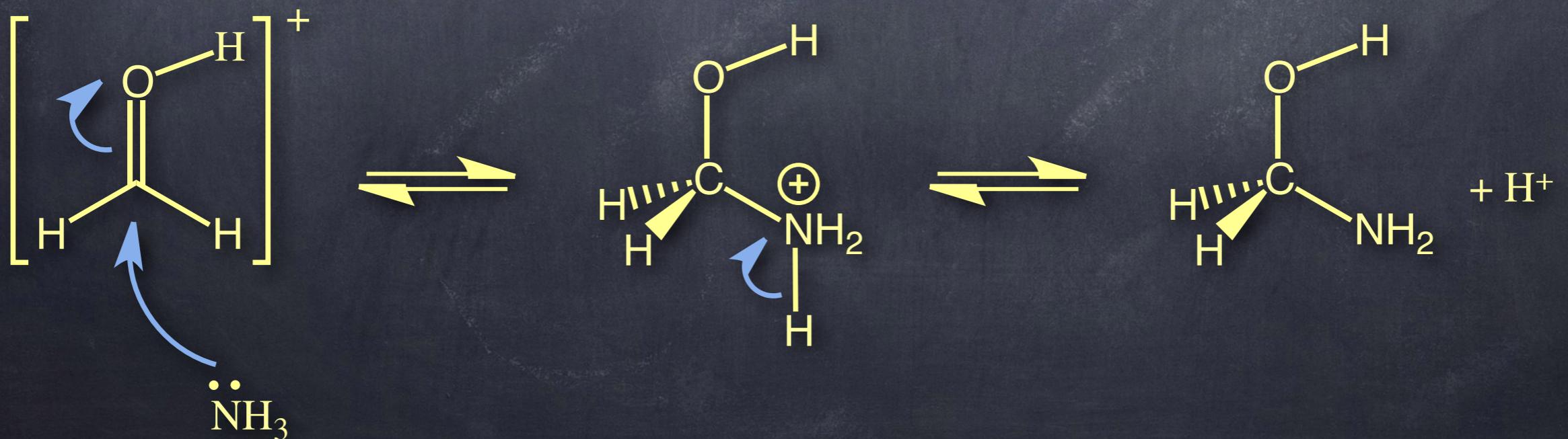
- Graficamente, poderíamos representar o mecanismo da reacção com **setas curvas**, utilizando as estruturas tridimensionais obtidas com um cálculo de orbitais moleculares dos reagentes, como abaixo.
- No entanto isto não é prático, nem viável para moléculas grandes.
- Em vez dessa representação, utiliza-se um formalismo mais simples, baseado nas **estruturas de Lewis** e na **TEV**.



# Reactividade Química

## • Reactividade do grupo carbonilo.

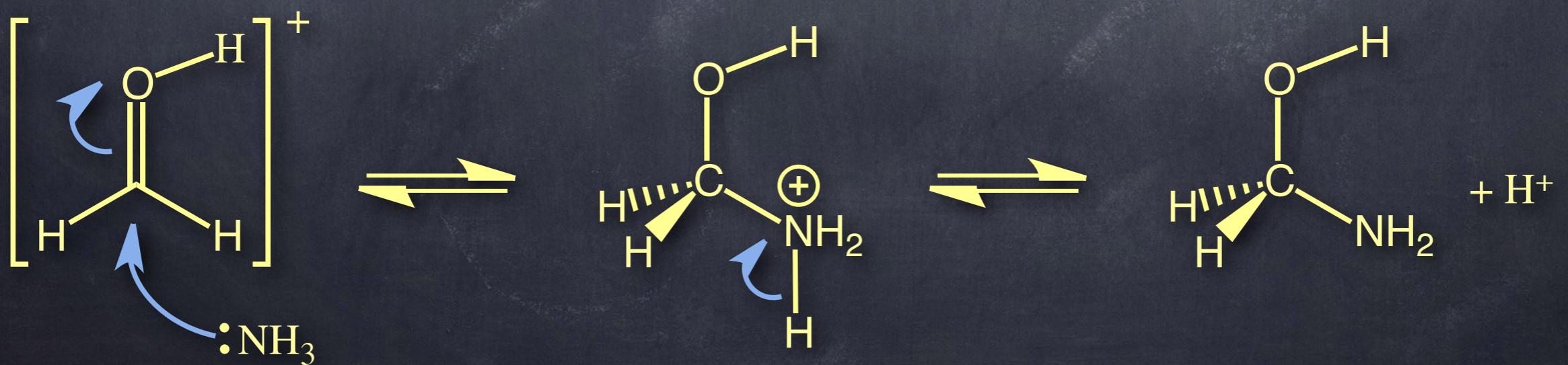
- No entanto, é evidente que este formalismo, apesar de prático, simplifica demasiadamente o assunto.
- Por exemplo, o ataque da amina ao aldeído é feito no átomo de carbono, mas não se percebe a direcção desse mesmo ataque.
- Pressupõe-se que esse conhecimento existe! Se não existir, podemos incorrer em erros graves.



# Reactividade Química

## • Reactividade do grupo carbonilo.

- Ou seja, a utilização do formalismo abaixo apresentado é muito importante, mas pressupõe-se que as informações obtidas da TOM são conhecidas.
- No entanto, muitas vezes, a TEV é suficiente para a rationalização do mecanismo.
- Vejamos, por exemplo, como descrevemos a reacção abaixo segundo a TEV.



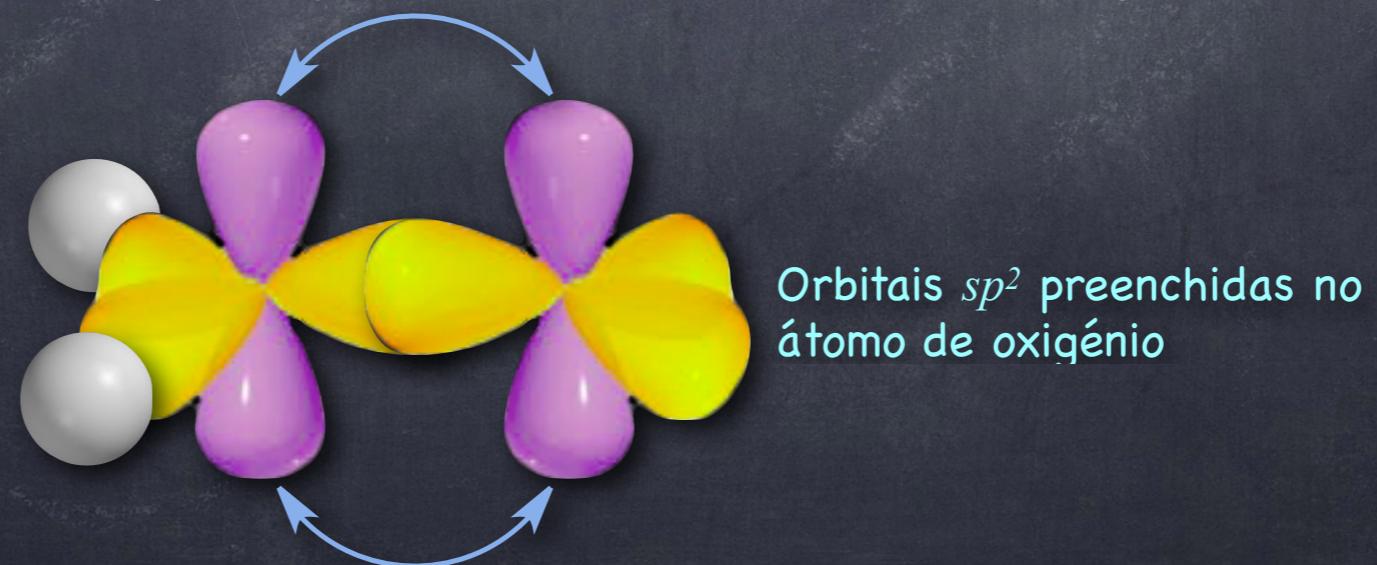
# Reactividade Química

## ● Reactividade do grupo carbonilo.

- Segundo a TEV, os átomos de carbono e de oxigénio terão hibridação  $sp^2$ .
- Assim, o formaldeído é formado por uma ligação  $\sigma$  estabelecida entre o átomo de carbono e o átomo de oxigénio, utilizando duas orbitais híbridas  $sp^2$  (uma em cada átomo).
- O átomo de carbono liga-se aos átomos de hidrogénio através de ligações  $\sigma$ , por sobreposição de duas orbitais híbridas  $sp^2$  do átomo de carbono e de uma orbital  $1s$  de cada átomo de hidrogénio.
- Nos átomos de carbono e de oxigénio existem duas orbitais  $p$  semi-preenchidas (uma em cada átomo) que podem coalescer para formarem uma orbital  $\pi$ .

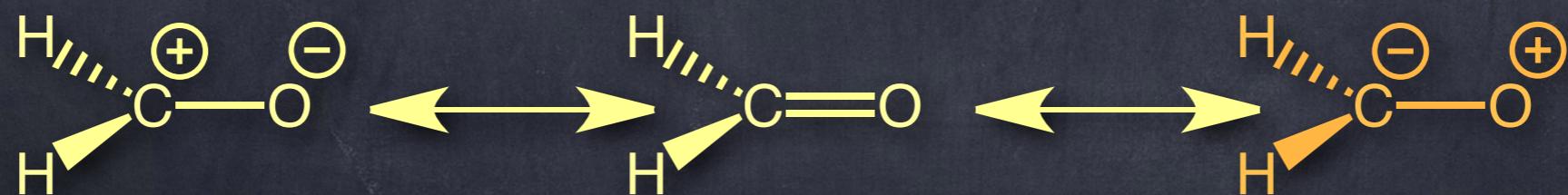
# Reactividade Química

- Reactividade do grupo carbonilo.
- O problema é que, segundo a TEV, todas as orbitais moleculares estão preenchidas com dois eletrões.
- Assim, não haverá nenhuma orbital que possa aceitar eletrões dum nucleófilo!
- A TEV resolve o problema, considerando que o grupo carbonilo existe como três formas canónicas, duas delas zwitteriónicas (com carga positiva num átomo e carga negativa no outro, sendo a carga total nula).



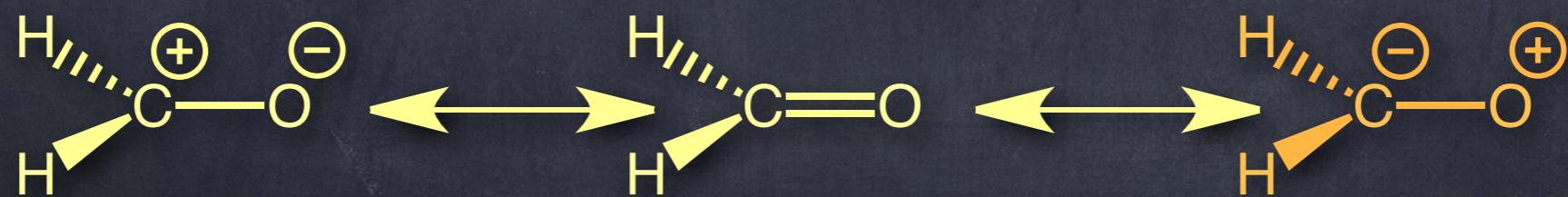
# Reactividade Química

- Reactividade do grupo carbonilo.
- Recorrendo a estruturas de Lewis, representamos o formadeído como uma mistura das três formas abaixo.
- Repare-se que nenhuma delas existe realmente, mas todas contribuem (designando-se por contributores) para a distribuição eletrónica total.
- As configurações eletrónicas abaixo representadas são muito importantes em TEV, uma vez que permitem descrever mais rigorosamente as energias das ligações químicas.
- Aconselha-se a rever este assunto para a molécula de hidrogénio!



# Reactividade Química

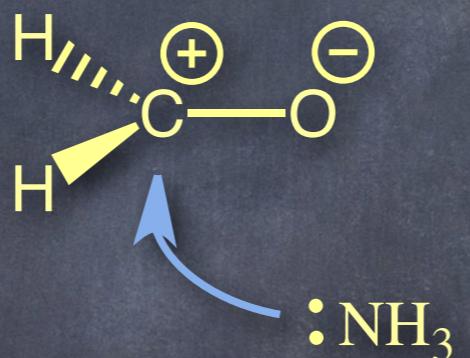
- Reactividade do grupo carbonilo.
- A configuração eletrónica central é a mais provável, sendo a da direita a menos provável, uma vez que as cargas se encontram nos átomos que pior as suportam.
- A configuração da esquerda, apesar de ser pouco provável, visto que corresponde a uma separação de carga e o átomo de carbono não obedecer à regra do octeto tem, no entanto, uma probabilidade razoável, visto as cargas se situarem nos átomos que melhor as suportam.



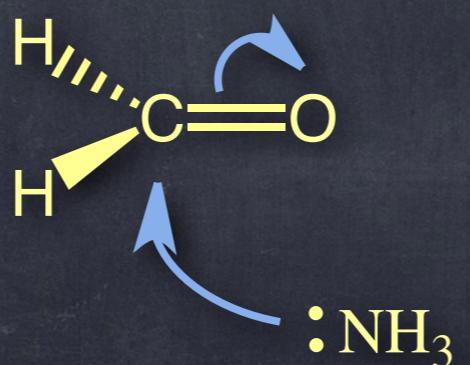
# Reactividade Química

## • Reactividade do grupo carbonilo.

- Assim, poderíamos imaginar o ataque do nucleófilo (neste caso o amoníaco) à estrutura com a configuração eletrónica da esquerda.



- No entanto, como a configuração mais provável é a neutra, preferimos escrever:



# Reactividade Química

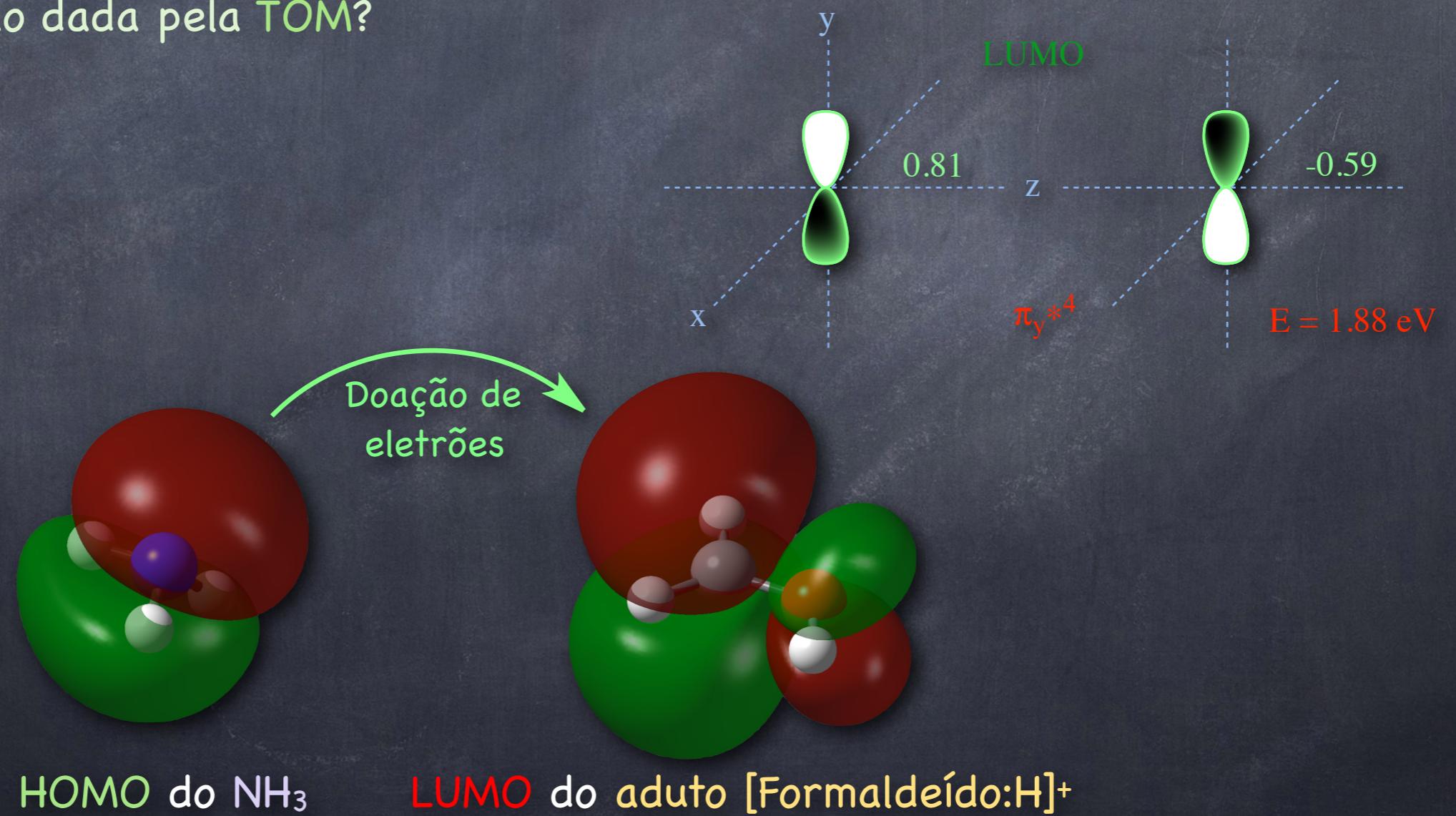
## • Reactividade do grupo carbonilo.

- Ou seja, o nucleófilo ataca o átomo de carbono, com a simultânea movimentação do par de eletrões da orbital  $\pi$  para o átomo de oxigénio.
- O movimento eletrónico tem de ser simultâneo, de modo a evitar que o átomo de carbono adquira mais do que oito eletrões no nível de valência.
- Forma-se um intermediário zwitteriónico, em que o átomo de carbono é tetraédrico e com hibridação  $sp^3$ .



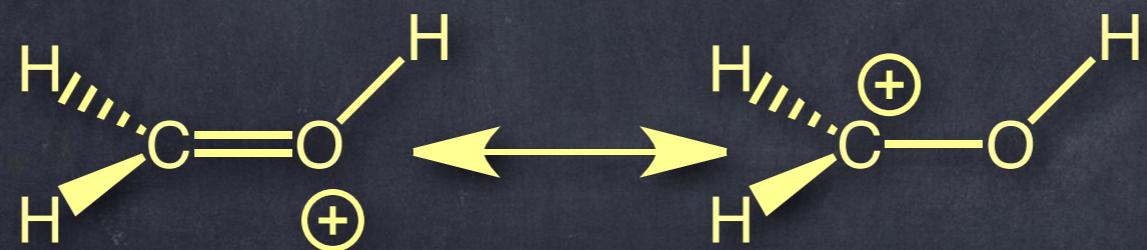
# Reactividade Química

- Reactividade do grupo carbonilo.
- Poderemos observar a alteração da ordem de ligação segundo a descrição dada pela TOM?



# Reactividade Química

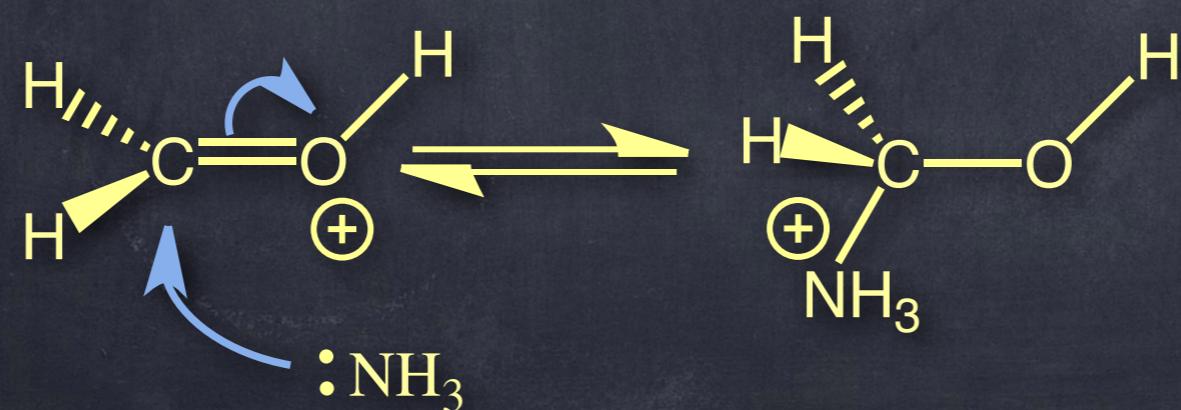
- Reactividade do grupo carbonilo.
- E como podemos justificar o papel do ácido como catalisador da reacção?
- Segundo a TEV, o papel do ácido é **estabilizar** a configuração eletrónica zwitteriónica, em que a **carga positiva** fica sobre o átomo de carbono.
- Isto acontece porque o ácido *aceita* o par de eletrões correspondente à **carga negativa** que se situaria sobre o átomo de oxigénio.



# Reactividade Química

## • Reactividade do grupo carbonilo.

- Significa isto que o átomo de carbono do aldeído tem agora maior capacidade como **eletrófilo**, reagindo com o amoníco mais facilmente.
- Por outras palavras, o **ácido** funcionou como **catalisador** da reacção, porque tornou o átomo de **carbono** do aldeído mais **eletrofílico**.



# Reactividade Química

- ⦿ Reactividade do grupo carbonilo.
- ⦿ Podemos então concluir que tanto a TEV como a TOM permitem rationalizar a reacção de adição nucleofílica a grupos carbonilo.
- ⦿ No entanto, a abordagem da TEV é qualitativa, enquanto que a abordagem da TOM pode ser tanto qualitativa como quantitativa.
- ⦿ Na maioria dos casos, nós utilizamos as duas teorias em simultâneo. No entanto, é importante percebermos qual a contribuição de cada uma delas, de modo a evitarmos raciocínios erróneos.

# Reactividade Química

- ➊ Reactividade do grupo carbonilo.
- ➋ O grupo carbonilo pode reagir com muitos nucleófilos. No entanto, a reatividade é sempre interpretada da forma como o fizemos para a adição de amoníaco ao formaldeído, com ou sem catálise por ácidos.
- ➌ Mais importante ainda, praticamente todas as reacções químicas orgânicas podem ser racionalizadas segundo estes conceitos.

# Reactividade Química

- ⦿ Reactividade química e simetria orbital.
- ⦿ Segundo a TOF, para duas moléculas reagirem facilmente têm de obedecer a algumas condições:
  - ⦿ 1<sup>a</sup> À medida que as duas moléculas reagentes se aproximam uma da outra, deverá ocorrer um fluxo de eletrões da HOMO do doador eletrónico para a LUMO do aceitador eletrónico.
  - ⦿ 2<sup>a</sup> A HOMO do doador e a LUMO do aceitador devem-se aproximar de tal forma que ocorra interacção construtiva entre as duas OMs.
  - ⦿ 3<sup>a</sup> A HOMO do doador e a LUMO do aceitador devem possuir energias relativamente próximas. (Atenção ao caso das transferências eletrónicas para formação de iões. Nestes casos a LUMO do aceitador é de energia mais baixa do que a HOMO do doador.)

# Reactividade Química

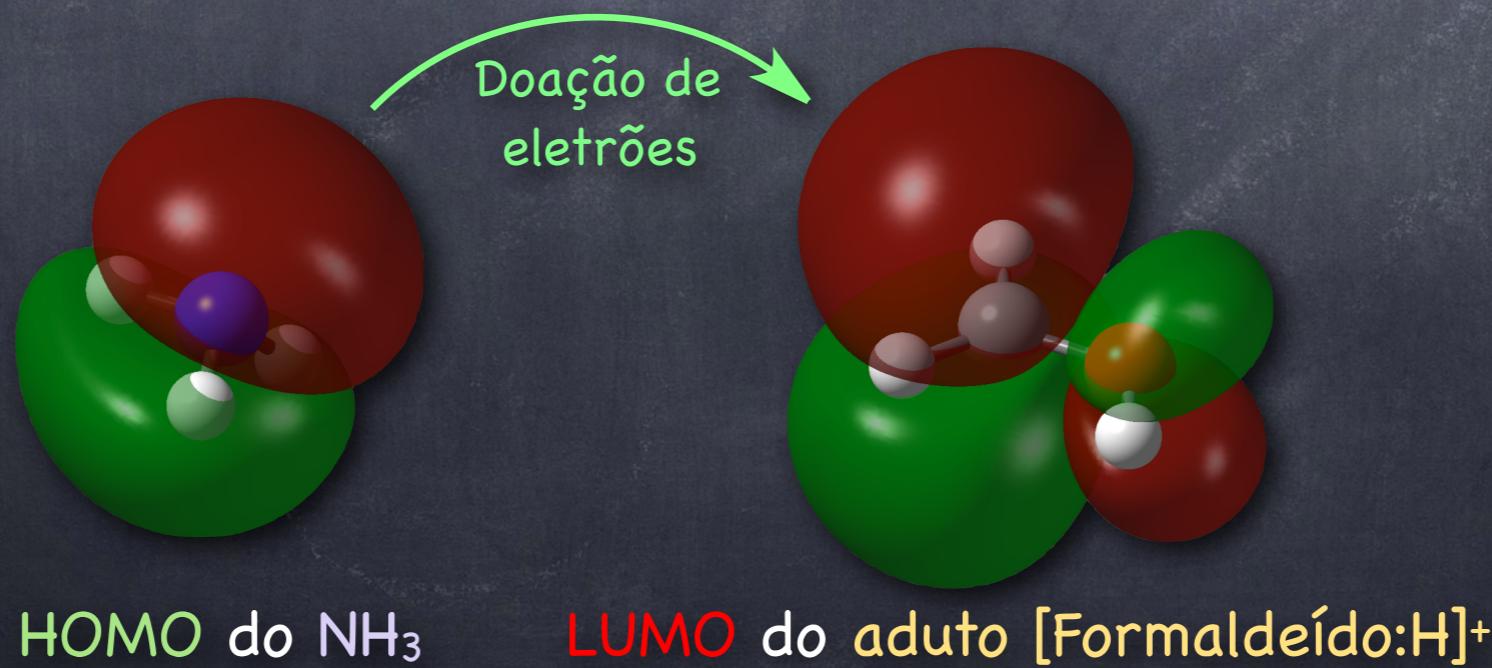
- ⦿ Reactividade química e simetria orbital.
- ⦿ Segundo a TOF, para duas moléculas reagirem facilmente têm de obedecer a algumas condições:
  - ⦿ 1<sup>a</sup> À medida que as duas moléculas reagentes se aproximam uma da outra, deverá ocorrer um fluxo de eletrões da HOMO do doador eletrónico para a LUMO do aceitador eletrónico.
  - ⦿ 2<sup>a</sup> A HOMO do doador e a LUMO do aceitador devem-se aproximar de tal forma que ocorra interacção construtiva entre as duas OMs.
  - ⦿ 3<sup>a</sup> A HOMO do doador e a LUMO do aceitador devem possuir energias relativamente próximas.
  - ⦿ 4<sup>a</sup> O resultado da mistura HOMO→LUMO deve corresponder à formação e quebra de ligações químicas.

# Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Todas as reacções que estudámos anteriormente obedecem a estas quatro regras.

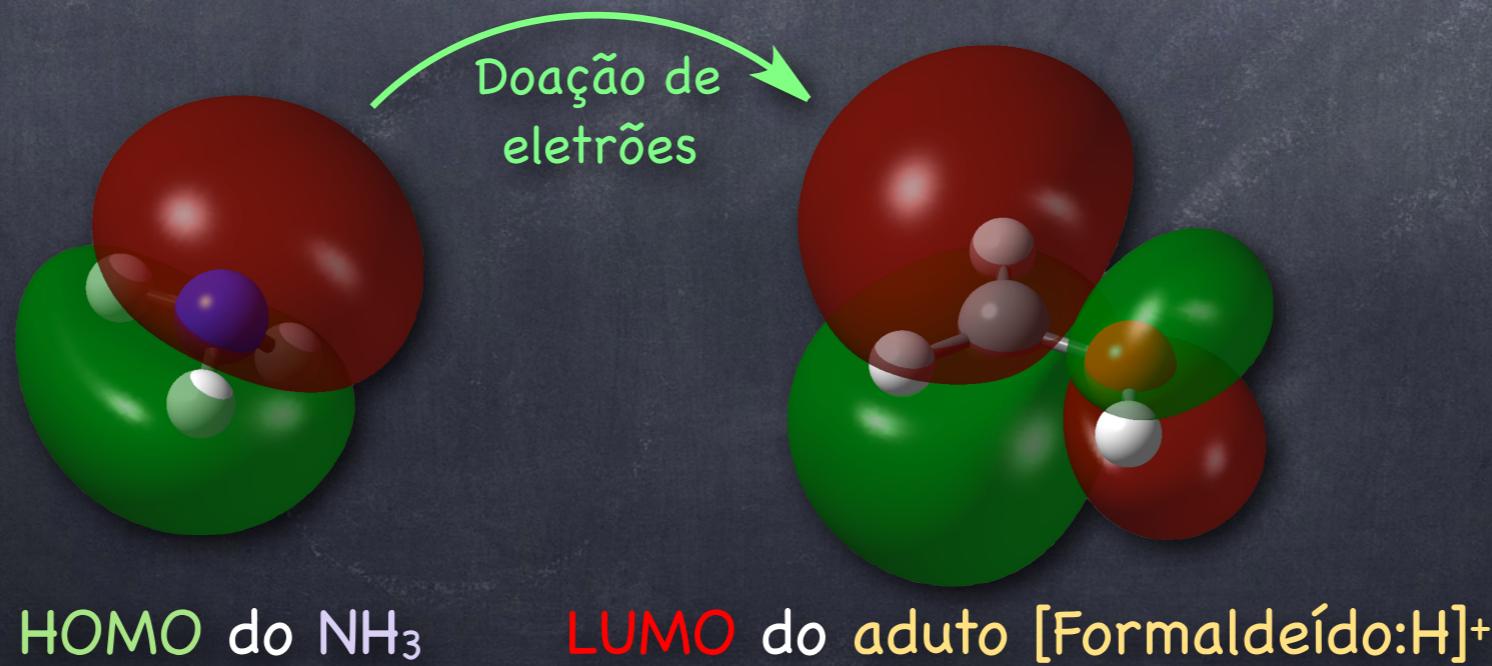
# Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- 1<sup>a</sup> À medida que as duas moléculas reagentes se aproximam uma da outra, deverá ocorrer um fluxo de eletrões da **HOMO** do doador eletrónico para a **LUMO** do aceitador eletrónico.



# Reactividade Química

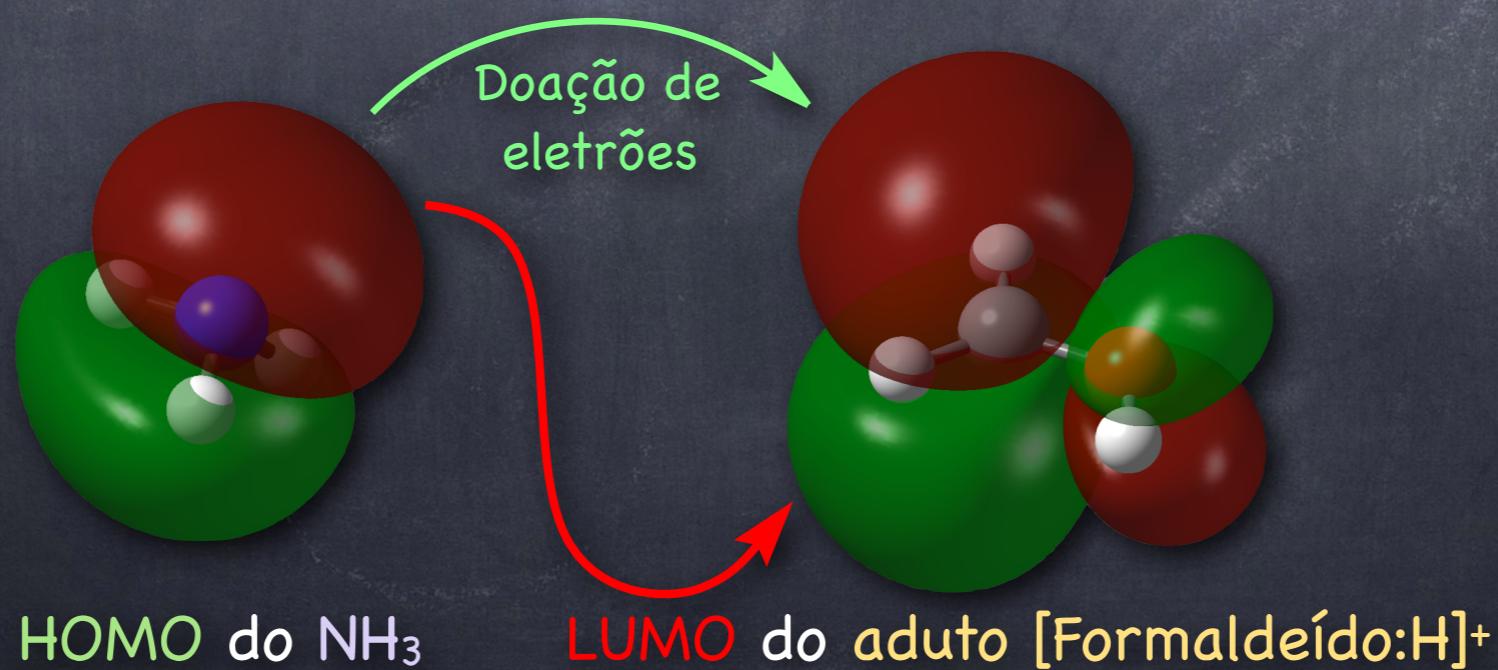
- Reactividade química e simetria orbital.
- 2<sup>a</sup> A **HOMO** do doador e a **LUMO** do aceitador devem-se aproximar de tal forma que ocorra **interacção construtiva** entre as duas OM's.



# Reactividade Química

## • Reactividade química e simetria orbital.

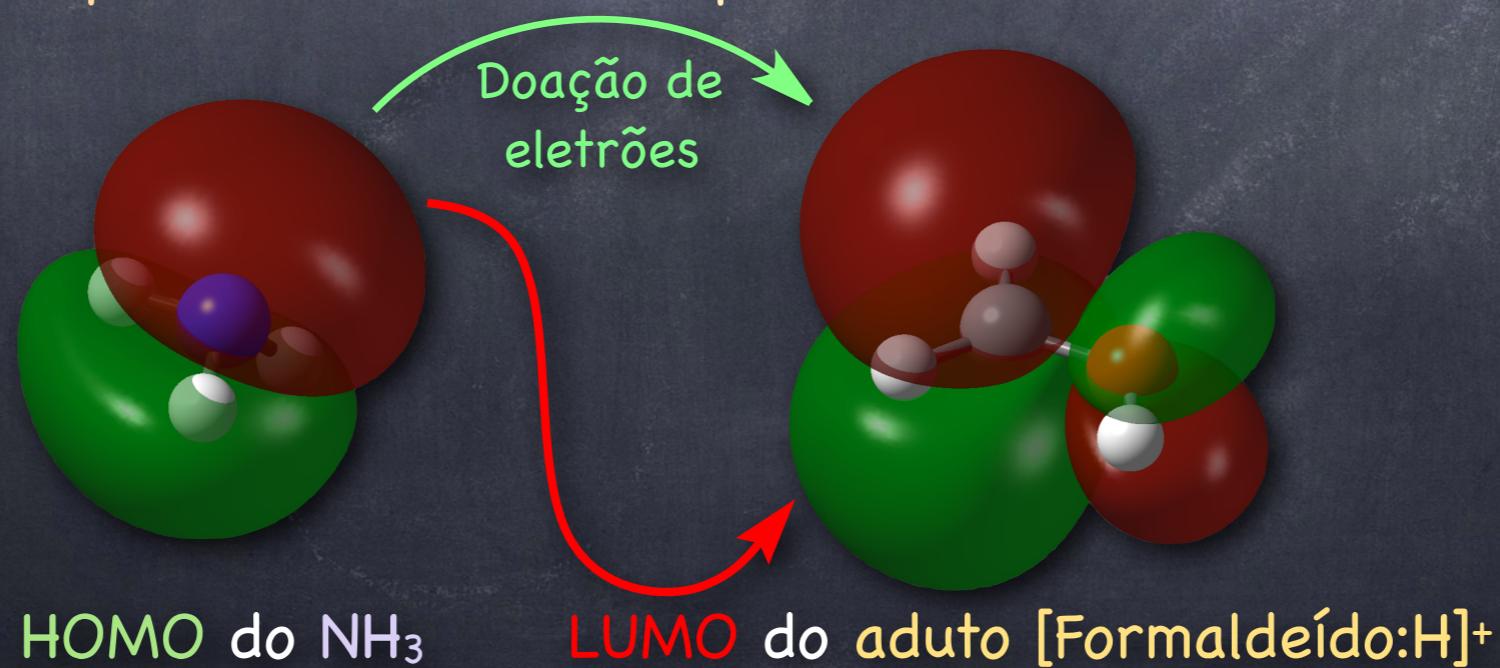
- Como podemos ver na figura, o lóbulo positivo da HOMO do amoníaco está a misturar-se com o lóbulo positivo da LUMO do aduto. Ou seja, a interferência é construtiva e, como tal, permitida por simetria.
- Mas será que podíamos desenhar a seta representativa do movimento eletrónico, como marcado agora a vermelho?



# Reactividade Química

## • Reactividade química e simetria orbital.

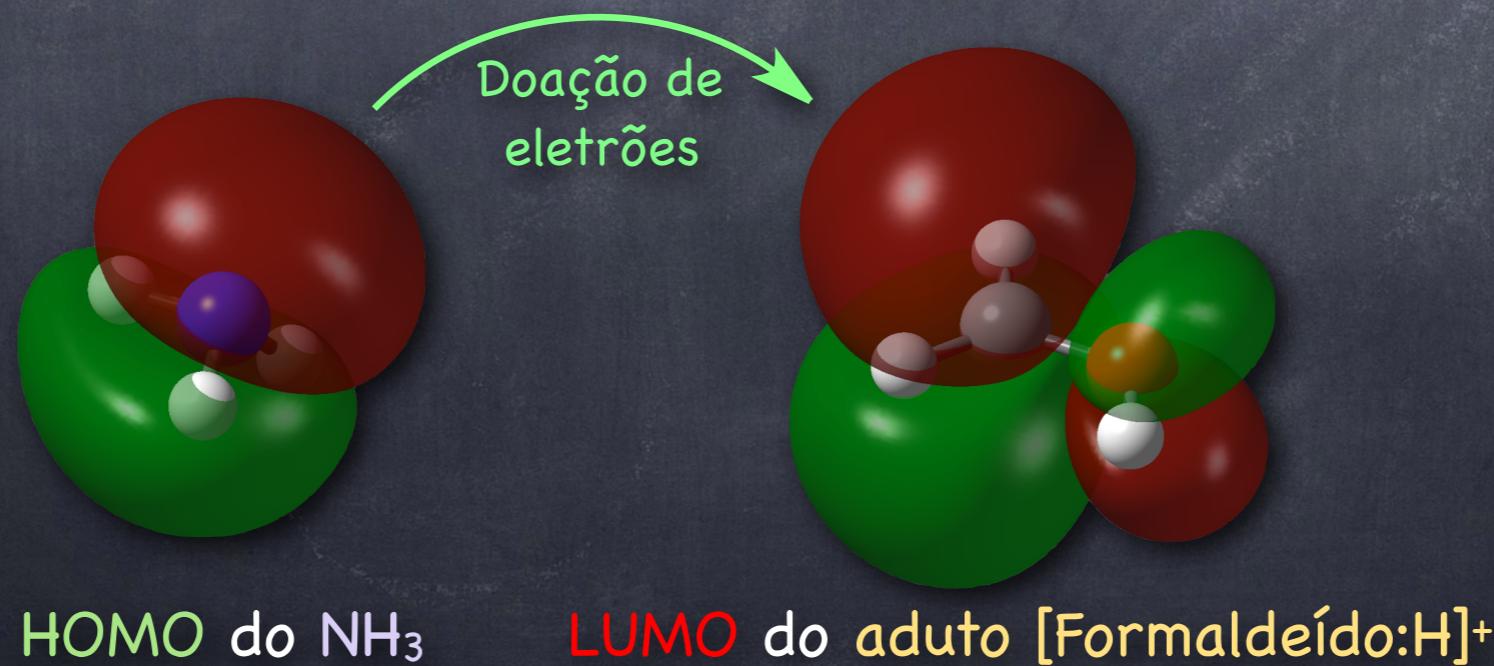
- Aparentemente teríamos uma situação de reacção proibida por simetria. No entanto, como as duas moléculas são independentes, podemos multiplicar as orbitais de qualquer uma delas por -1, o que inverte os sinais dos coeficientes. Ou seja, o movimento eletrónico indicado pela seta vermelha tem a mesma probabilidade de acontecer que o movimento marcado pela seta verde. Por outras palavras, são ambos permitidos por simetria, sendo equivalentes.



# Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- 3<sup>a</sup> A **HOMO** do doador e a **LUMO** do aceitador devem possuir energias relativamente próximas.

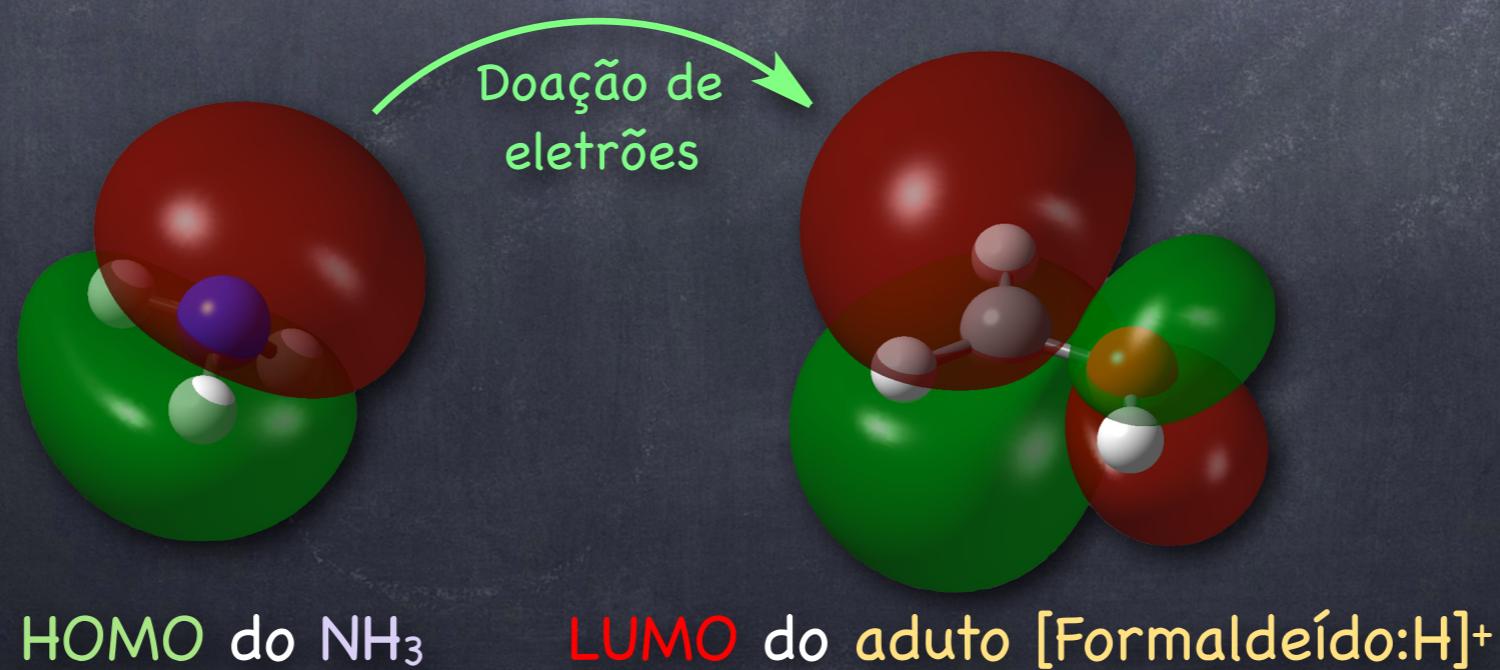
Quando utilizámos catalisadores para promover algumas reacções, estivemos a ajustar o sistema à 3<sup>a</sup> regra.



# Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- 4º O resultado da mistura  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  deve corresponder à formação e quebra de ligações químicas.

Formação duma nova ligação  $\sigma$  e quebra da ligação  $\pi$ .



# Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Todas as reacções que estudámos anteriormente obedecem a estas quatro regras.
- Reacções que obedecem a todas as quatro regras, são ditas reacções permitidas por simetria e, geralmente, ocorrem com energias de activação relativamente pequenas.

# Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Evidentemente, há muitos casos em que a simetria **dificulta** ou **impossibilita** a ocorrência de reacção química.
- Vejamos, como exemplo, a reacção de troca isotópica entre  $H_2$  e  $D_2$ .

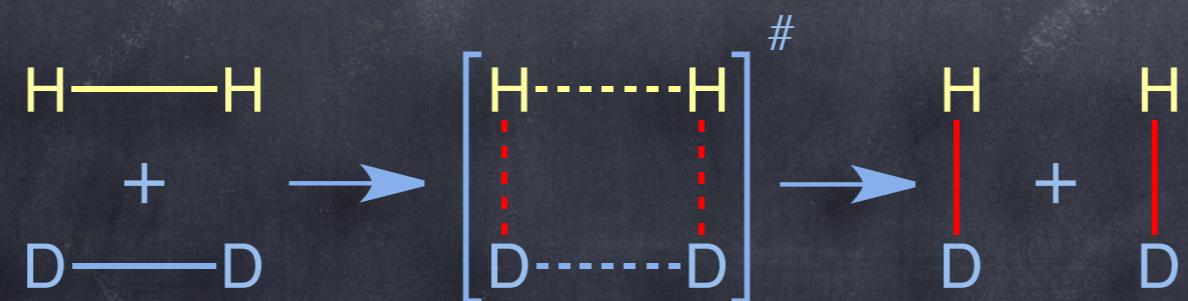


# Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Vejamos, como exemplo, a reacção de troca isotópica entre  $H_2$  e  $D_2$ .



- Poderíamos imaginar a reacção ocorrendo por aproximação das duas moléculas, lado a lado, de modo a formarem um **estado de transição** (ET) em que os quatro átomos se encontram ligados, evoluindo depois para o produto  $HD$ .

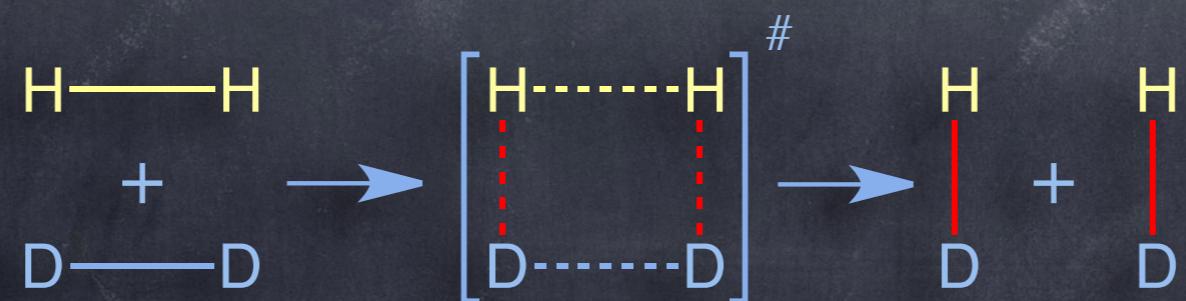


# Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.
- Vejamos, como exemplo, a reacção de troca isotópica entre  $H_2$  e  $D_2$ .



- Para a reacção poder ocorrer, a HOMO duma das moléculas terá de se misturar com a LUMO da outra molécula, obedecendo às regras de simetria.



# Reactividade Química

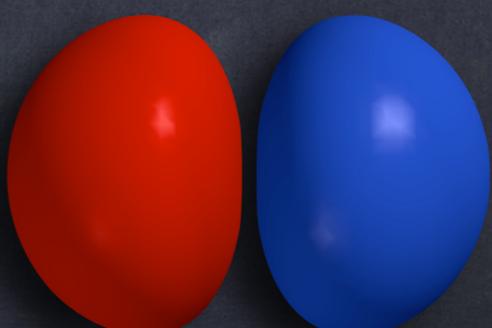
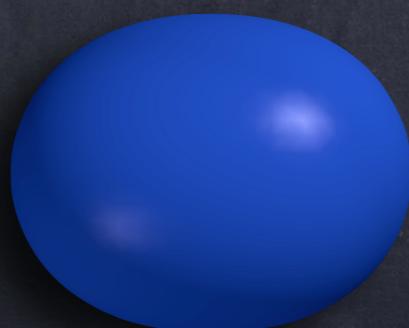
- Reactividade química e simetria orbital.
- Vejamos, como exemplo, a reacção de troca isotópica entre H<sub>2</sub> e D<sub>2</sub>.



- As HOMO e LUMO de cada molécula serão idênticas (os dois tipos de átomos só diferem na existência de mais um neutrão no núcleo do deutério), podendo ser representadas como:

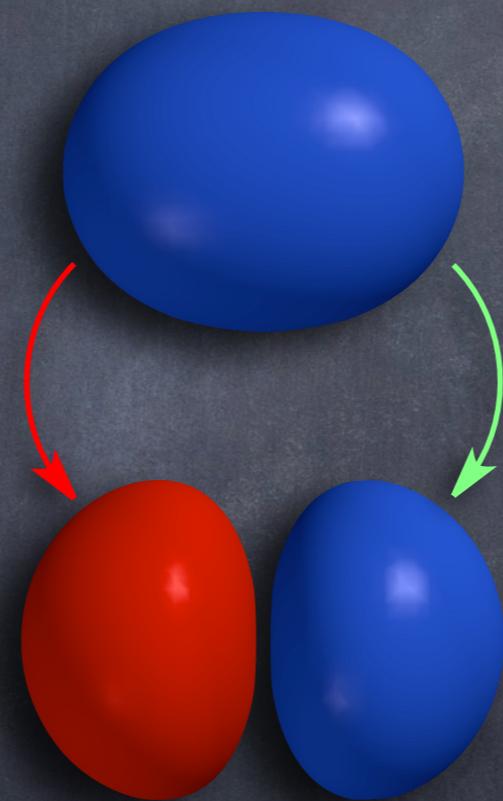
$$\psi(\sigma^l) = c^l (1s_A + 1s_B)$$

$$\psi(\sigma^*) = c^* (1s_A - 1s_B)$$



# Reactividade Química

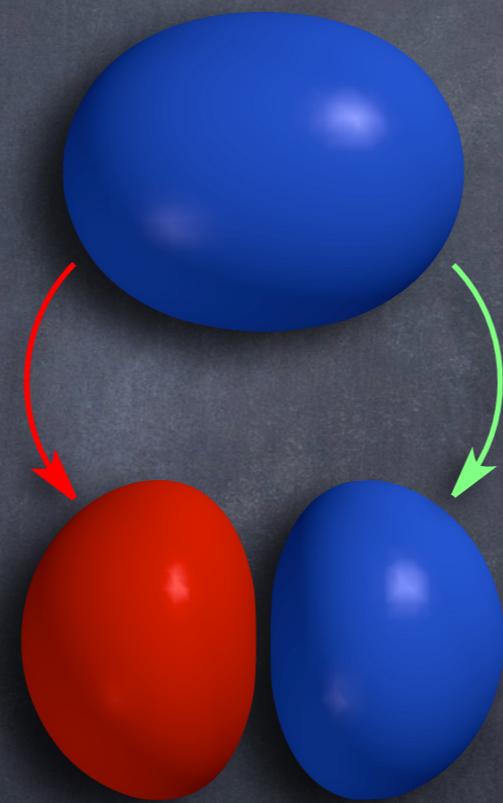
- Reactividade química e simetria orbital.  $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$
- Então, o esquema que desenhámos corresponde à aproximação:



- O que implica uma interacção positiva e uma interacção negativa. Ou seja, a mistura total é nula, e a reacção é proibida por simetria.

# Reactividade Química

- Reactividade química e simetria orbital.  $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$
- Então, o esquema que desenhámos corresponde à aproximação:



- Veja-se que aqui não há alteração da situação por multiplicação dumas das OMs por -1. A interacção total será sempre nula.