

3. Ligações Químicas Deslocalizadas

3.1. Ressonância

3.2. Ligações Duplas em Conjugação

3.3. Ligação dupla em conjugação com um orbital p em um átomo adjacente

3.4. Hiperconjugação

3.5. Aromaticidade

3.6. Tautomerismo

Leitura Recomendada:

1) Organic Chemistry, J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Oxford, Oxford, 2001, cap. 7, cap. 17 (p. 415-416), cap. 19 (p. 483).

2) Organic Chemistry, P. Y. Bruice, 2nd ed., Prentice Hall, New Jersey, 1998, cap. 6.

3.1. Ressonância

Embora as ligações possam ser adequadamente descritas por uma única estrutura de Lewis, isto não é o suficiente para muitos compostos. Estes compostos contêm um ou mais orbitais ligantes que não estão restritos a dois átomos, mas estão espalhados por três ou mais. Tais ligações são ditas deslocalizadas.

Em uma ligação deslocalizadas, as diversas estruturas de Lewis são desenhadas e a molécula é considerada com uma média ponderada delas.

Esta representação de uma estrutura real por formas canônicas é chamada de ressonância. A energia da molécula real é menor do que qualquer uma das estruturas de Lewis.

A diferença de energia entre a molécula real e a estrutura de Lewis de menor energia é chamada de energia de ressonância.

A energia de ressonância não pode ser medida, mas pode ser estimada.

Íon Carbonato: Dados Experimentais

- ✓ Comprimentos de ligação típicos: C=O 1,22 Å; C-O 1,43 Å;
- ✓ Todas as ligações são iguais no íon carbonato: 1,30 Å;
- ✓ Carga está igualmente distribuída nos três átomos de oxigênio.

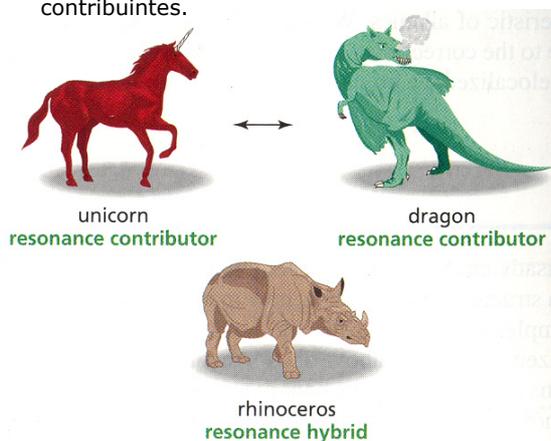
Como estes dados podem ser explicados?

Importante:

- a) Os pares de elétrons e ligações não mudam constantemente de posição ao longo do tempo!
- b) Apenas os elétrons de valência são redistribuídos ao mudar de uma estrutura contribuinte para outra.

Termos Importantes:

- i) Cada estrutura de Lewis individual é chamada de estrutura contribuinte ou forma canônica.
- ii) A molécula ou íon real é um híbrido de ressonância das várias estruturas contribuintes.



Bruice, p. 266: "Resonance contributors, like unicorns and dragons, are imaginary, not real. Only the resonance hybrid, like the rhinoceros, is real."

Algumas Regras para Escrever Estruturas Contribuintes:

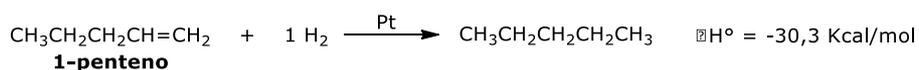
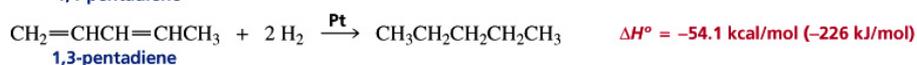
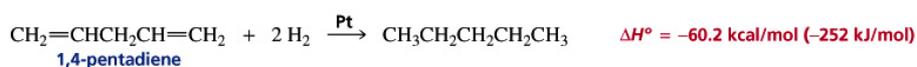
- 1) Todas as estruturas contribuintes devem ter o mesmo número de elétrons de valência.
- 2) Todas as estruturas contribuintes devem seguir as regras das ligações covalentes:
 - para elementos do 2º período (C, O, etc): até 8
 - para elementos do 3º período (S, P, etc): até 12
- 3) Posição dos núcleos não muda: as estruturas contribuintes diferem apenas na distribuição dos elétrons de valência.

Existem três tipos principais de estruturas que exibem deslocalização:

- i) Ligações duplas (ou triplas) em conjugação;
- ii) Ligação dupla (ou tripla) em conjugação com um orbital p em um átomo adjacente;
- iii) Hiperconjugação.

3.2. Ligações Duplas em Conjugação

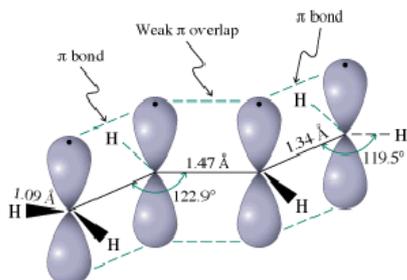
Que conclusão pode ser feita com base nos dados experimentais indicados abaixo sobre a estabilidade relativa de dienos conjugados e não conjugados?



Conjugação confere uma estabilidade extra ao sistema poli-insaturado.

Fatores desta estabilidade:

- i) Ligação central mais forte.
- ii) Deslocalização dos elétrons π que ocorre em dienos conjugados.



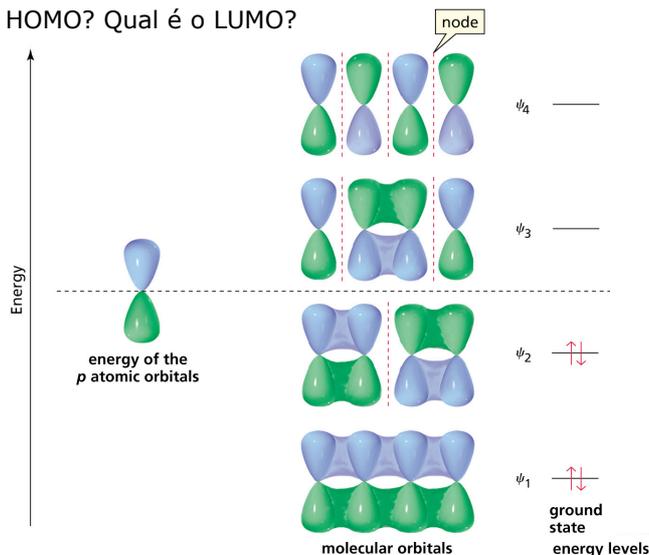
A energia de ressonância para butadienos é cerca de 4 Kcal/mol.

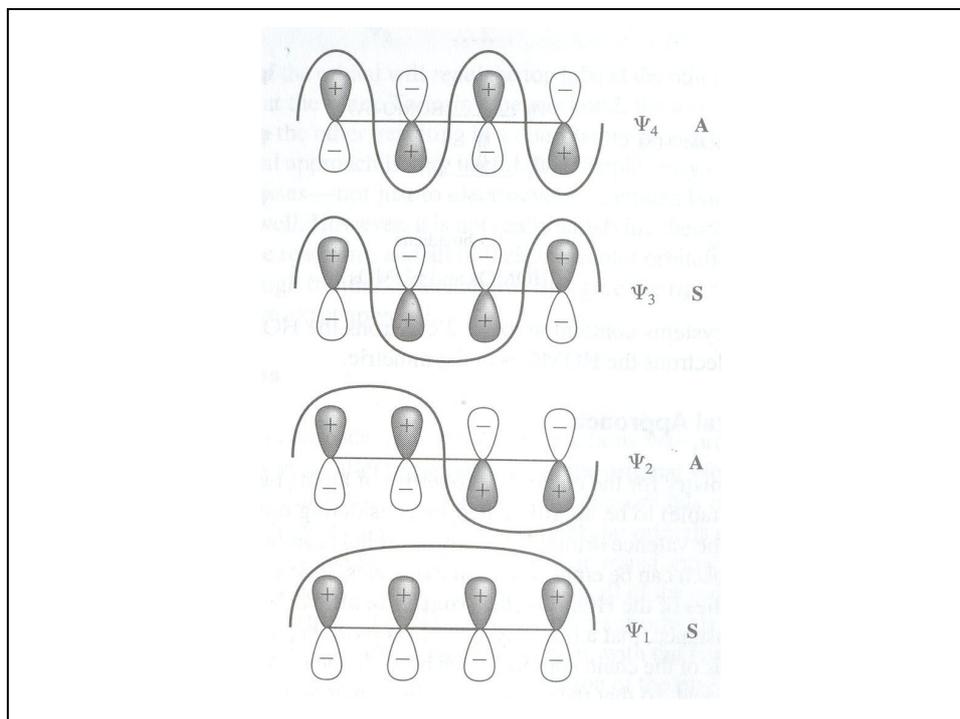
Table 8.2 Dependence of the Length of a Carbon–Carbon Single Bond on the Hybridization of the Orbitals Used in Its Formation

| Compound | Hybridization | Bond length (Å) |
|---|---------------|-----------------|
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ | sp^3-sp^3 | 1.54 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ | sp^3-sp^2 | 1.50 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ | sp^2-sp^2 | 1.47 |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ | sp^3-sp | 1.46 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$ | sp^2-sp | 1.43 |
| $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ | $sp-sp$ | 1.37 |

✓ Quatro orbitais atômicos p interagem para dar os quatro orbitais moleculares π do 1,3-butadieno.

✓ Qual é o HOMO? Qual é o LUMO?





Como as ligações π de uma molécula estão perpendiculares à ligação σ , a ligação π pode ser tratada independentemente.

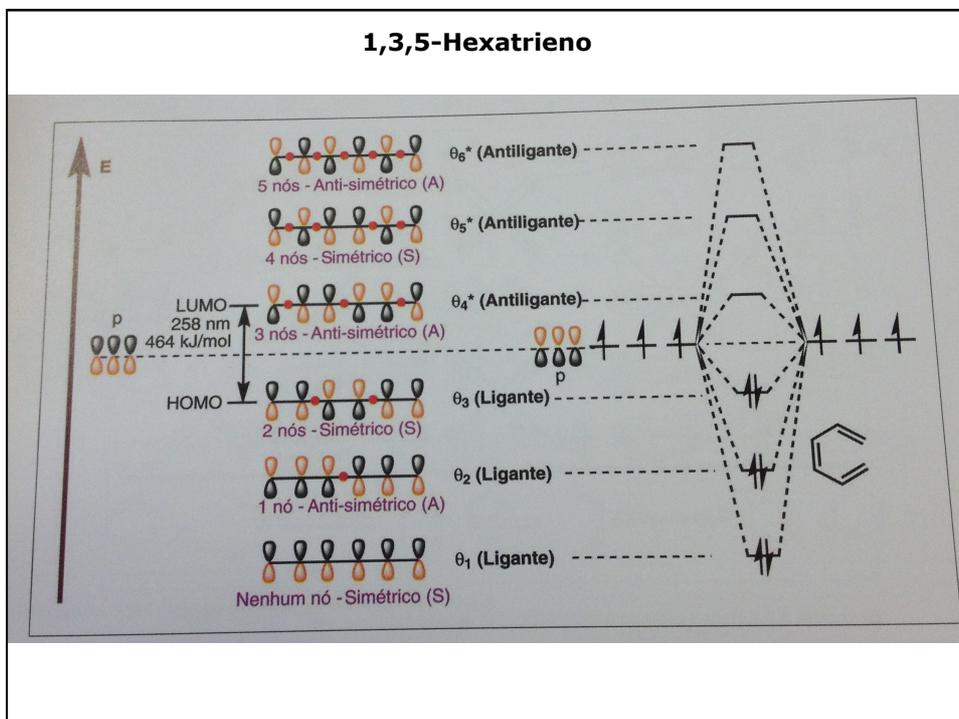
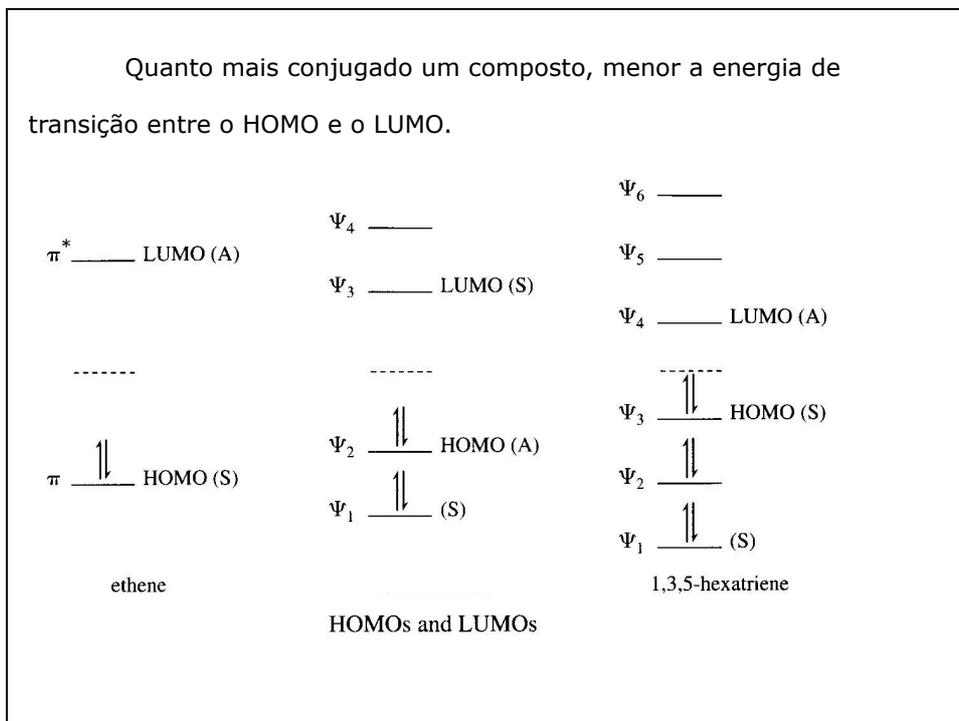
Orbitais em fase se sobrepõem para dar uma interação ligante, enquanto que fora de fase, criam um nodo.

Nodo é um local com zero de probabilidade de encontrar um elétron.

Um orbital molecular é ligante se o número de interações ligantes é maior do que o número de nodos. Um orbital anti-ligante se o número de interações ligantes é menor do que o número de nodos entre os núcleos.

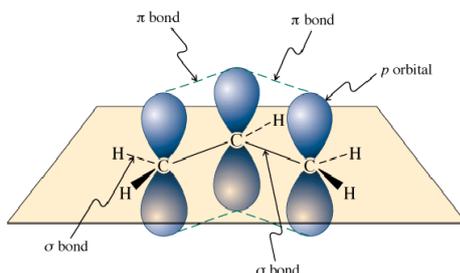
O número de orbitais moleculares é igual ao número de orbitais atômicos que foram combinados.

Nodos são colocados simetricamente na molécula.

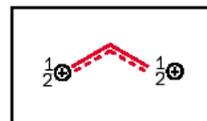


3.3. Ligação dupla em conjugação com um orbital p em um átomo adjacente

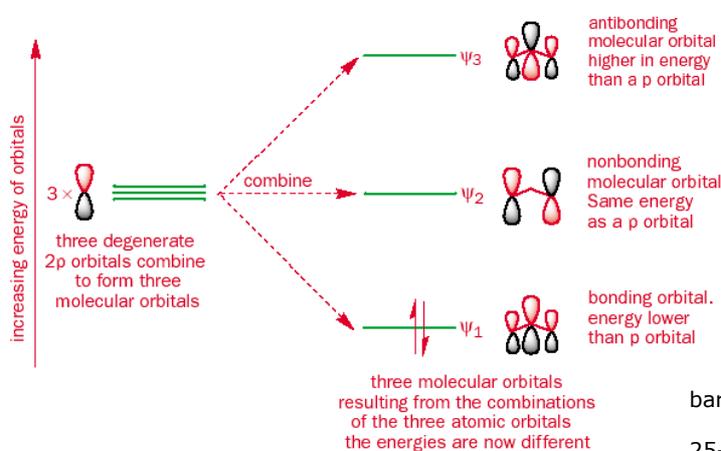
Quando um orbital p está em um átomo adjacente a uma ligação dupla, há três orbitais p paralelos que se sobrepõem. Isto cria três novos orbitais. O orbital do meio é um orbital não ligante de energia de ligação zero. O carbono central não participa do orbital não ligante.

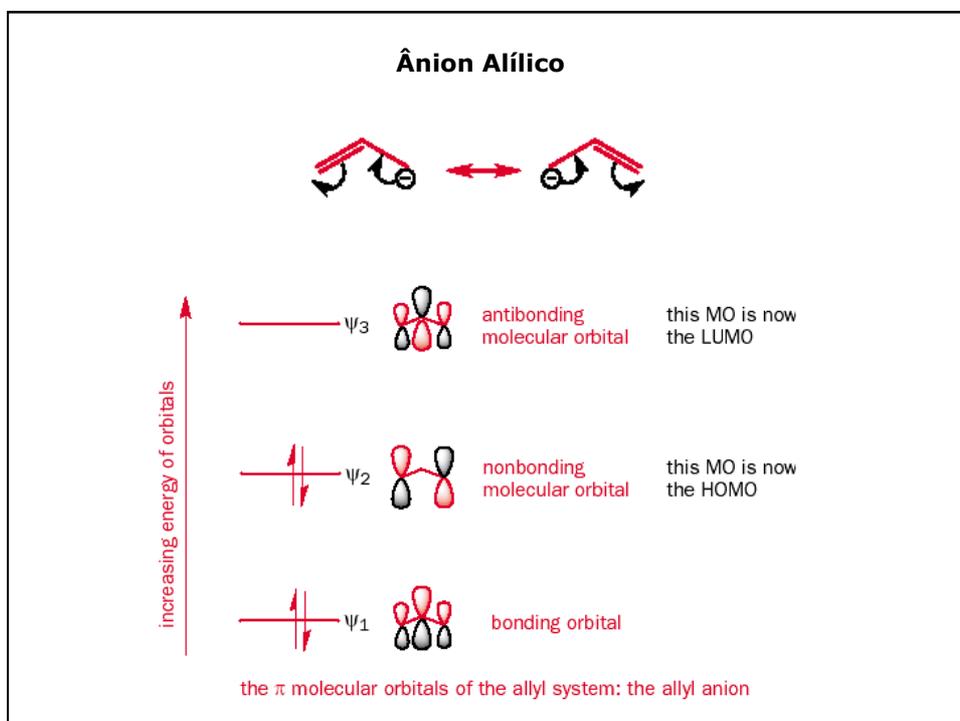
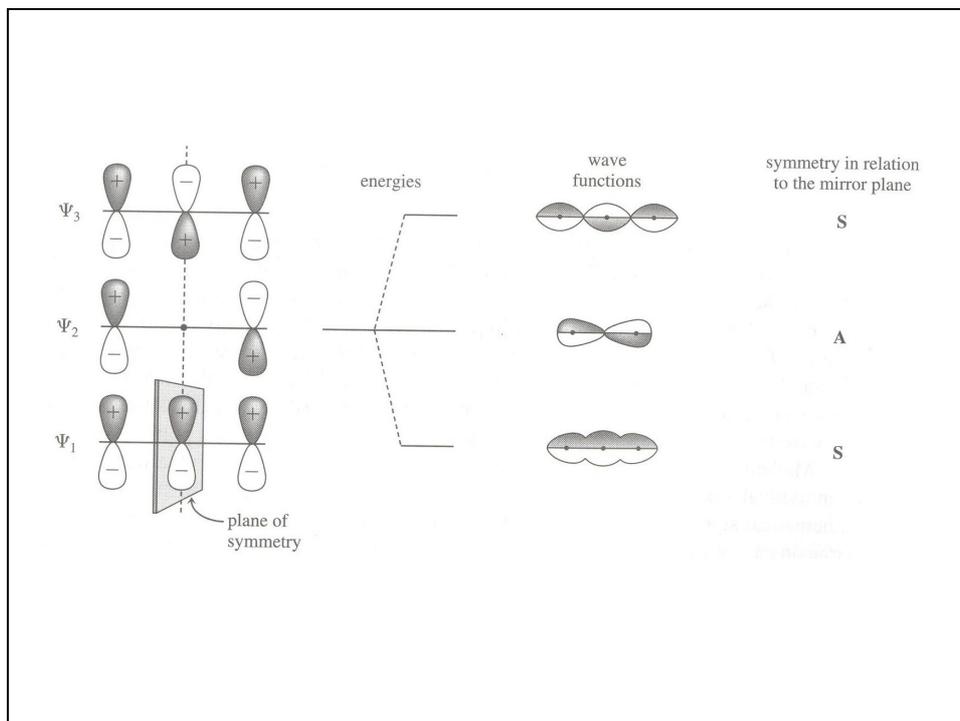


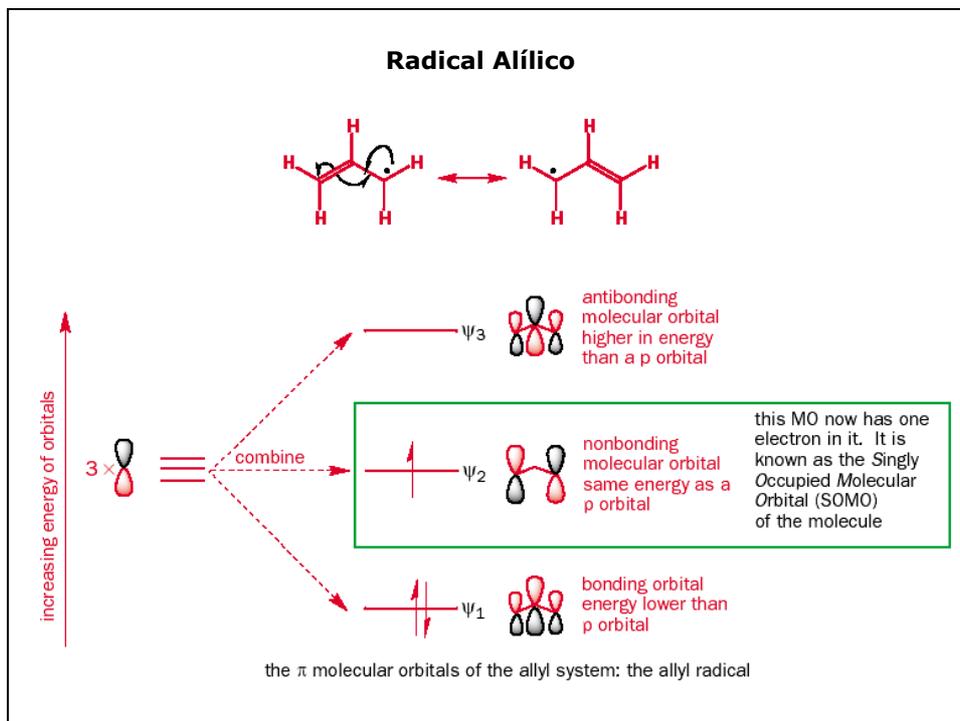
Cátion Alílico



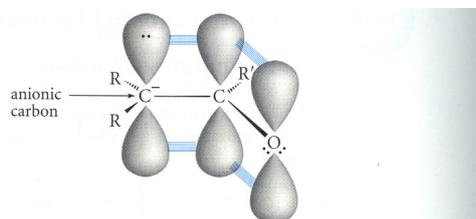
the π molecular orbitals of the allyl system: the allyl cation







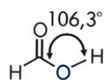
- ✓ Qualquer sistema contendo um átomo que tem um par não compartilhado e que está diretamente ligado a uma ligação múltipla pode mostrar este tipo de deslocalização.
- ✓ Estrutura dos Enolatos:



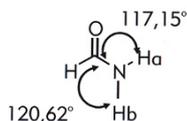
The p orbitals of an enolate anion. Notice that the unshared electron pair is in a p orbital that can overlap with the π -electron system of the carbonyl group. Notice also the trigonal planar geometry of the α -carbon.

Estruturas de Ressonância?

Comparação entre Ácidos Carboxílicos e Amidas



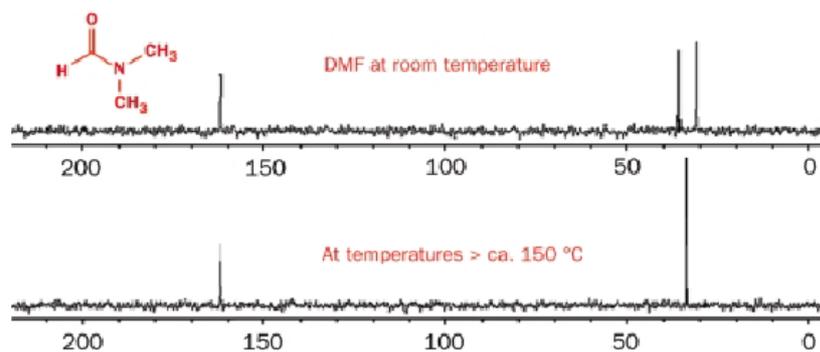
ácido fórmico

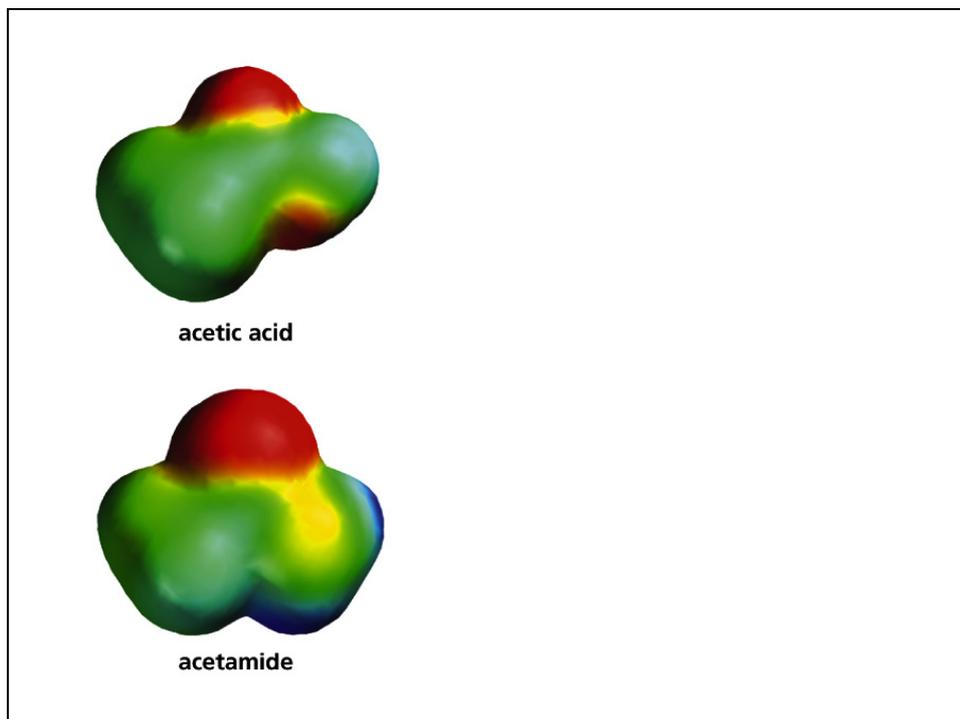


formamida

- ✓ O comprimento da ligação C-N é mais parecido com o de uma ligação C-N dupla do que simples.
- ✓ A energia para a rotação da ligação C-N é de 22 kcal/mol.
- ✓ O que este valor indica?

DMF: RMN de ^{13}C

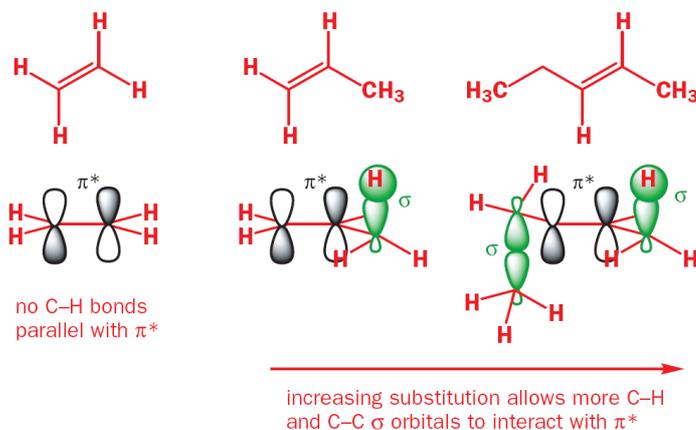




3.4. Hiperconjugação (ou Conjugação σ - π)

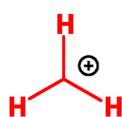
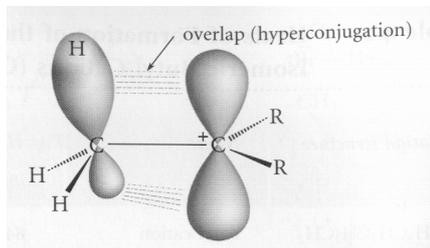
Hiperconjugação pode ser entendida como uma sobreposição de um orbital sigma de uma ligação C-H e o orbital π da ligação C-C.

O conceito de hiperconjugação surgiu da descoberta do efeito doador de elétrons de grupos alquila.



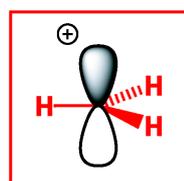
Algumas Características dos Carbocátions

- ✓ 6 elétrons de valência;
- ✓ Altamente reativos;
- ✓ Intermediários em reações orgânicas;
- ✓ Carbono é sp^2 .



methyl cation

planar trigonal sp^2 carbon atom

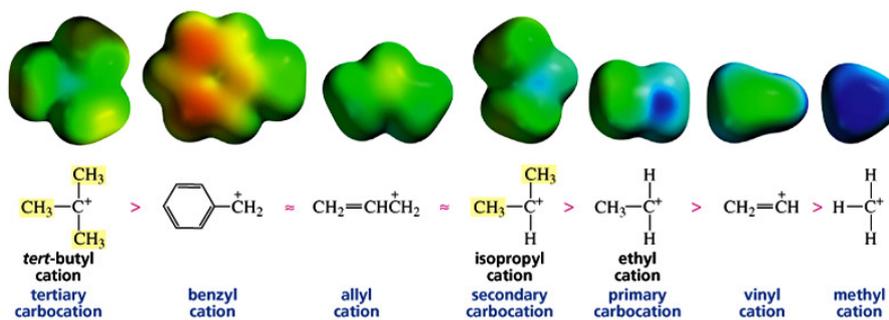


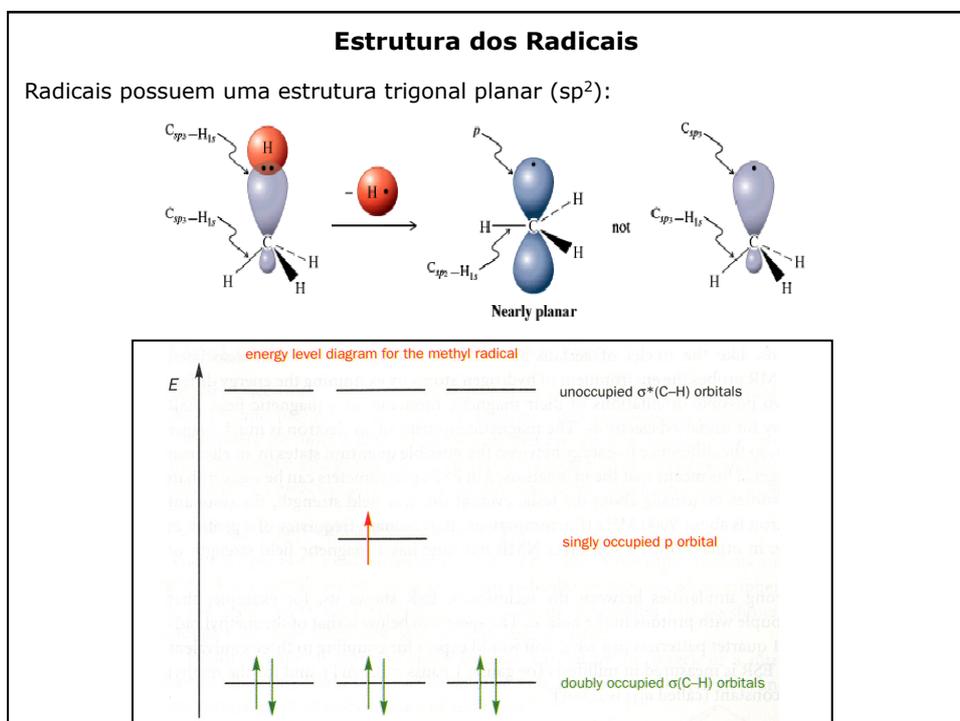
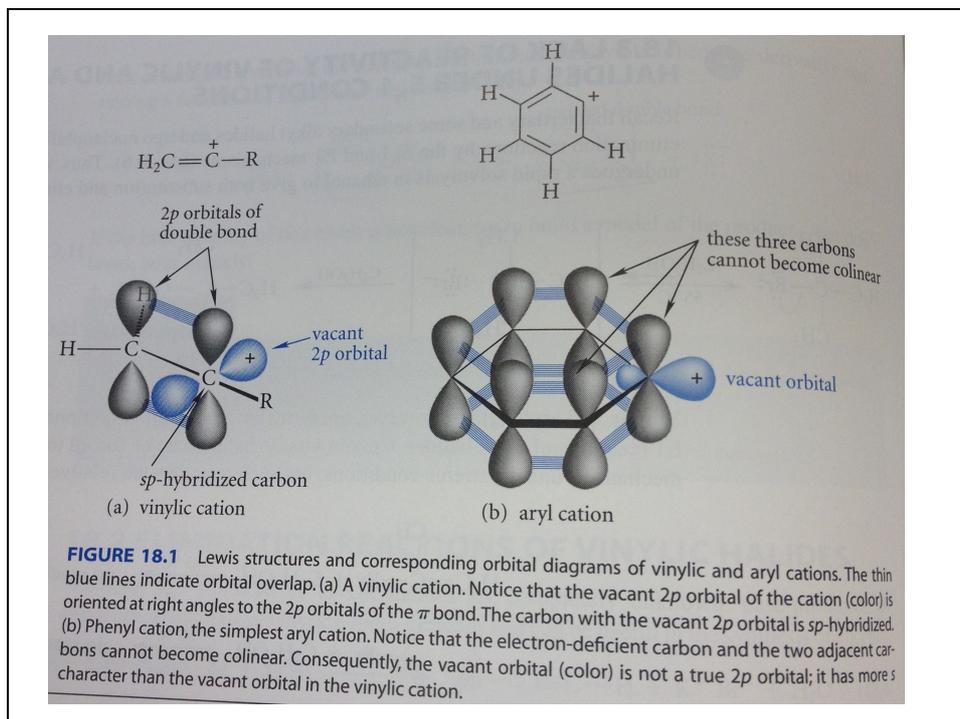
empty p orbital

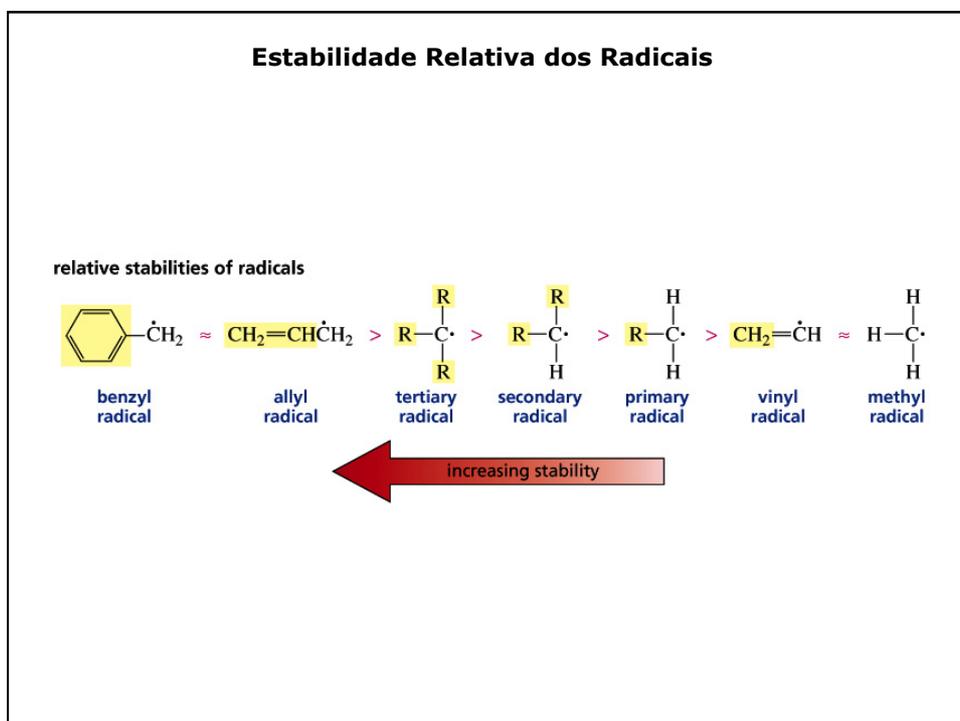
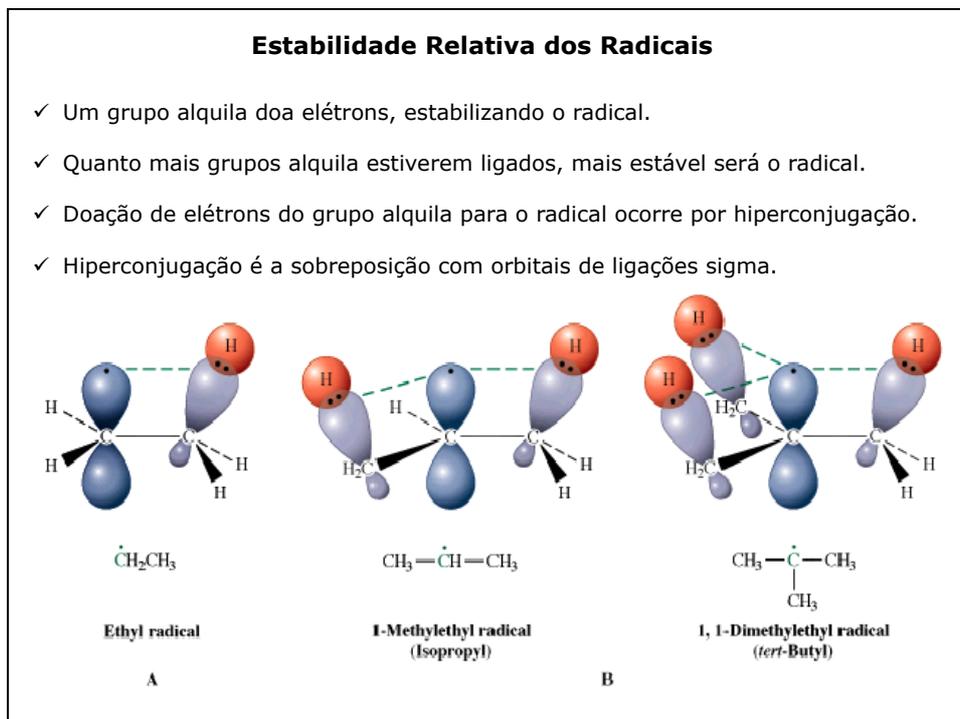
two electrons in each C-H bond

Ordem de Estabilidade de Carbocátions

relative stabilities of carbocations





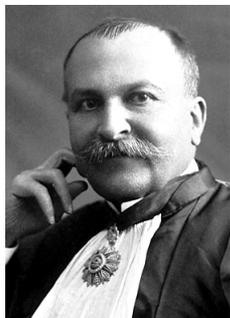


3.5. Aromaticidade

- ✓ 70% das drogas do World Drug Index possuem pelo menos um anel aromático!
- ✓ Foi facilmente estabelecido que compostos aromáticos são caracterizados por uma especial estabilidade e que eles sofrem reações de substituição mais facilmente do que de adição.

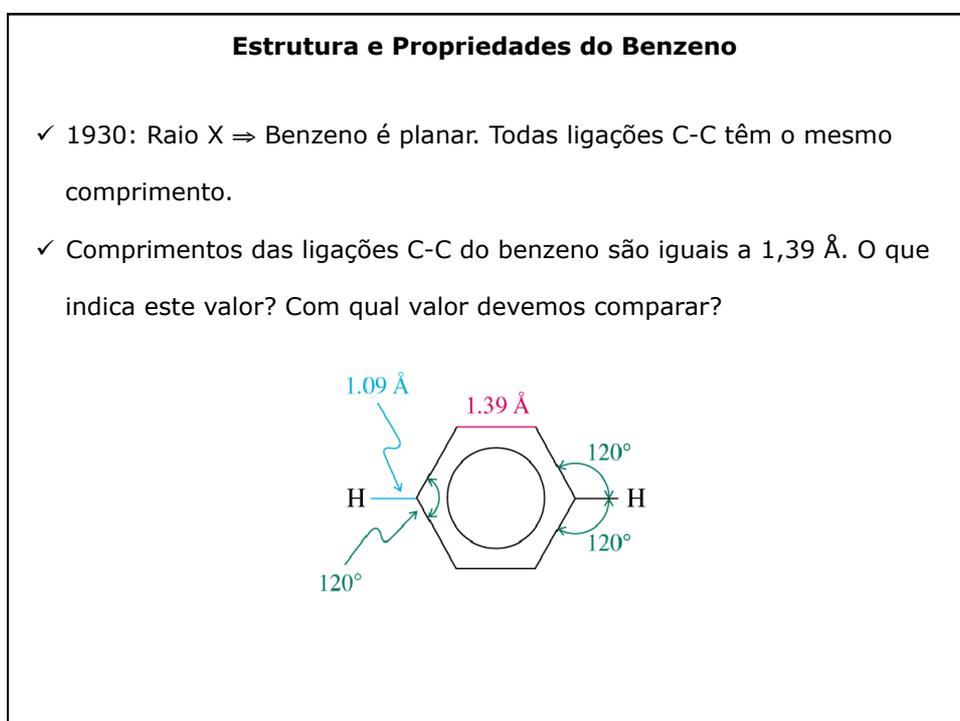
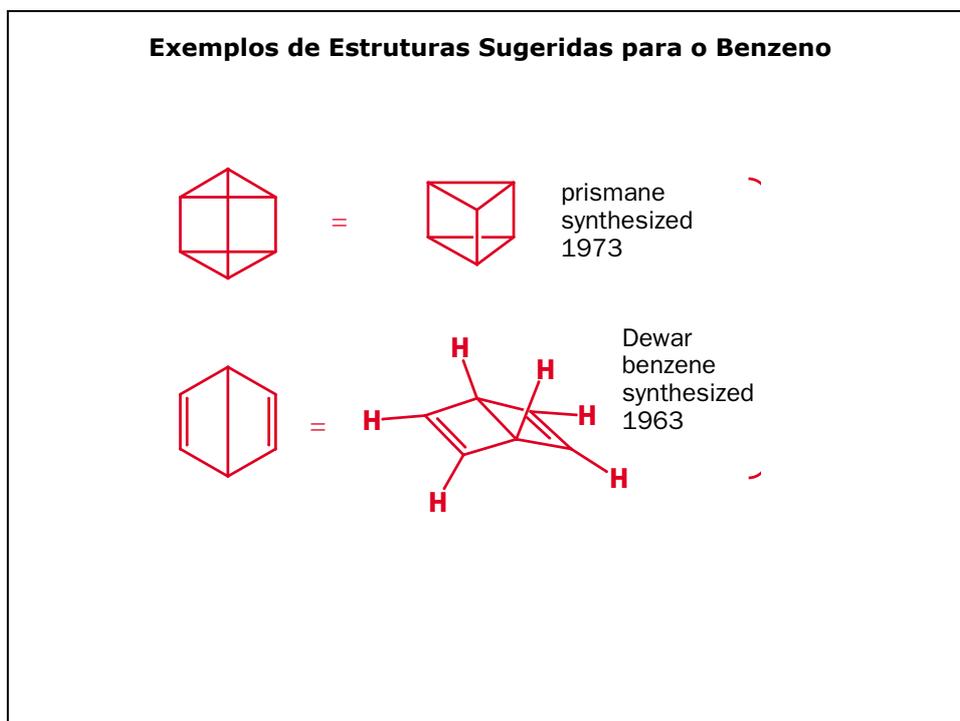
3.5.1. Estrutura e Propriedades do Benzeno

- ✓ 1825: Isolamento.
- ✓ 1834: Fórmula molecular C_6H_6 .
- ✓ 1901: Paul Sabatier, Hidrogenação para o ciclo-hexano. Qual a importância deste dado experimental?

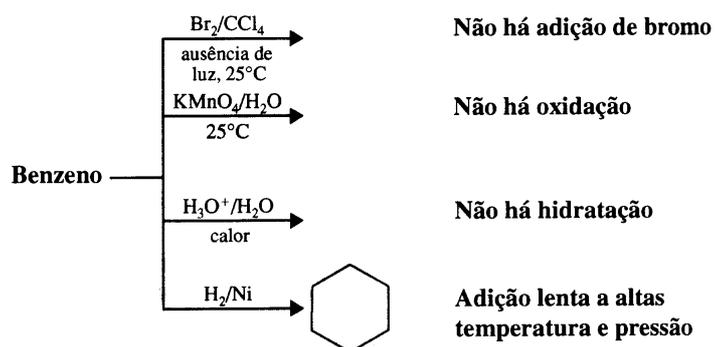


Nobel Prize, 1912:

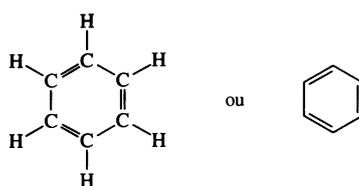
"for his method of hydrogenating organic compounds in the presence of finely disintegrated metals whereby the progress of organic chemistry has been greatly advanced in recent years"



- ✓ Século XIX: Era sabido que o benzeno era insaturado e esperava-se que reagisse como tal. Entretanto, isto não foi observado.
- ✓ O benzeno não apresenta o comportamento esperado para compostos insaturados. Exemplos:



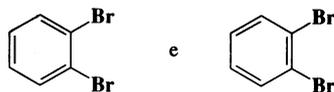
- ✓ 1865 – Estrutura de Kekulé para o benzeno: ligações simples e duplas alternadas, com cada átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono.



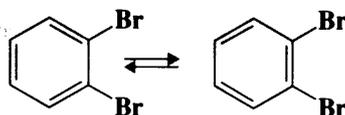
It Began with a Daydream: The 150th Anniversary of the Kekulé Benzene Structure

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201408034/abstract>

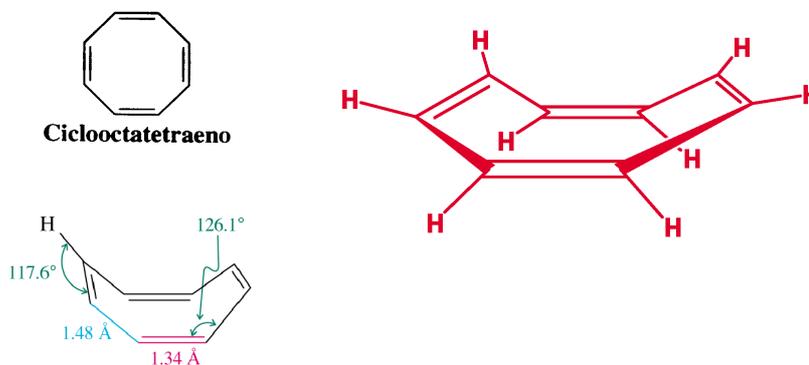
- ✓ Problema: Segundo a estrutura de Kekulé para o benzeno, existiriam dois isômeros para o 1,2-dibromobenzeno.

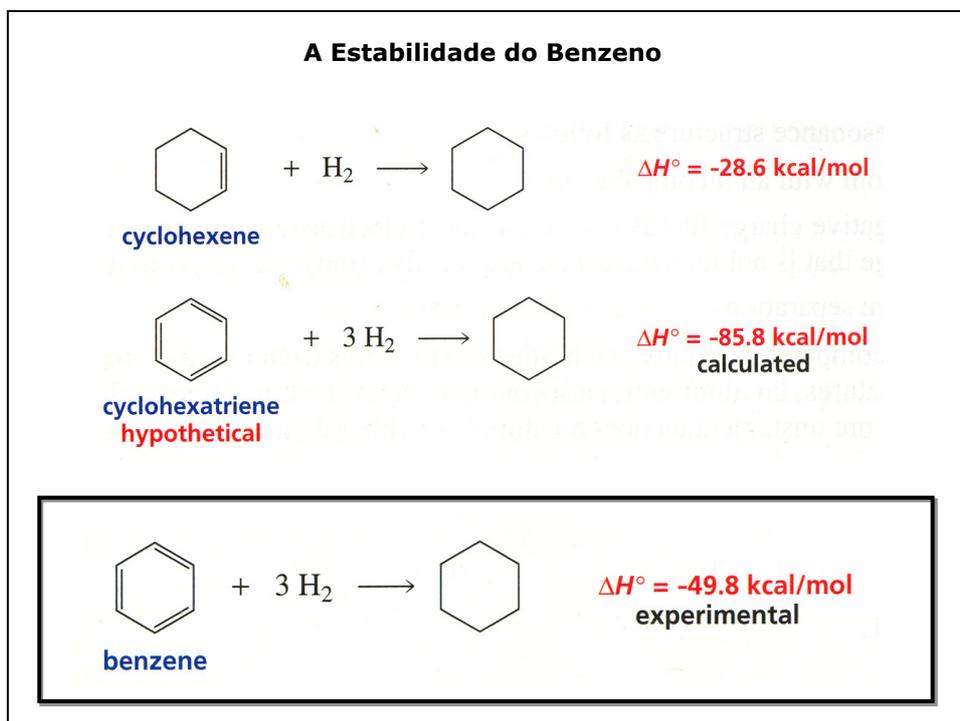


- ✓ Fato: Existe um único isômero do 1,2-dibromobenzeno
- ✓ Proposta de Kekulé: Isômeros estariam em equilíbrio:

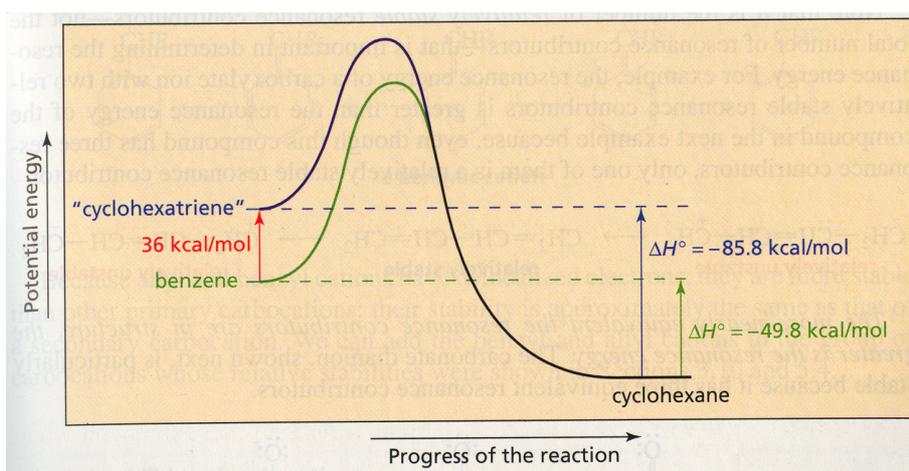


- ✓ 1911: Willstatter realiza a síntese do ciclooctatetraeno.
- ✓ O ciclooctatetraeno não possui as mesmas características do benzeno, ou seja, não é um composto aromático! Possui reatividade similar a um polieno.

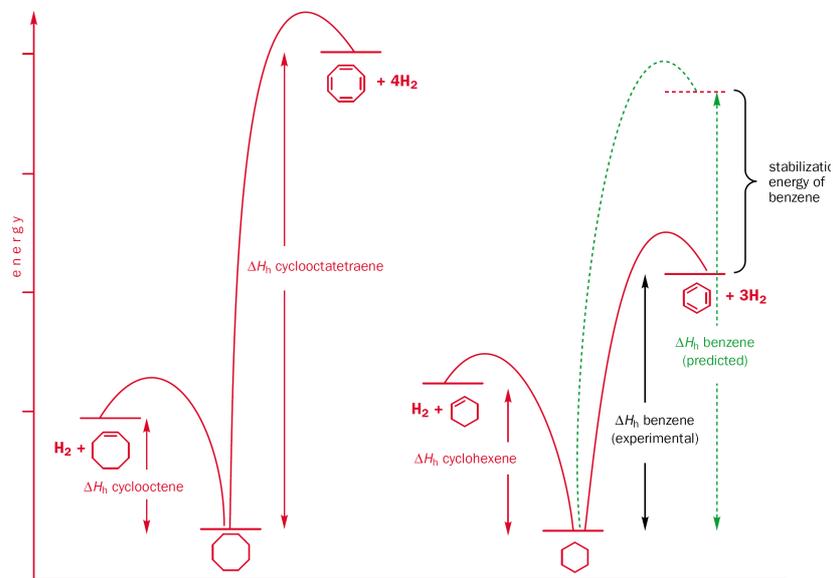




✓ A diferença entre a quantidade de calor realmente liberada e a calculada é chamada de energia de ressonância.

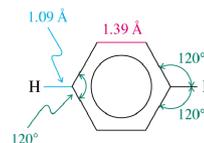
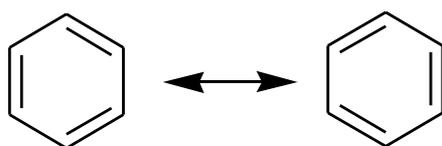


✓ A energia liberada na hidrogenação do ciclooctatetraeno é próxima ao valor esperado.

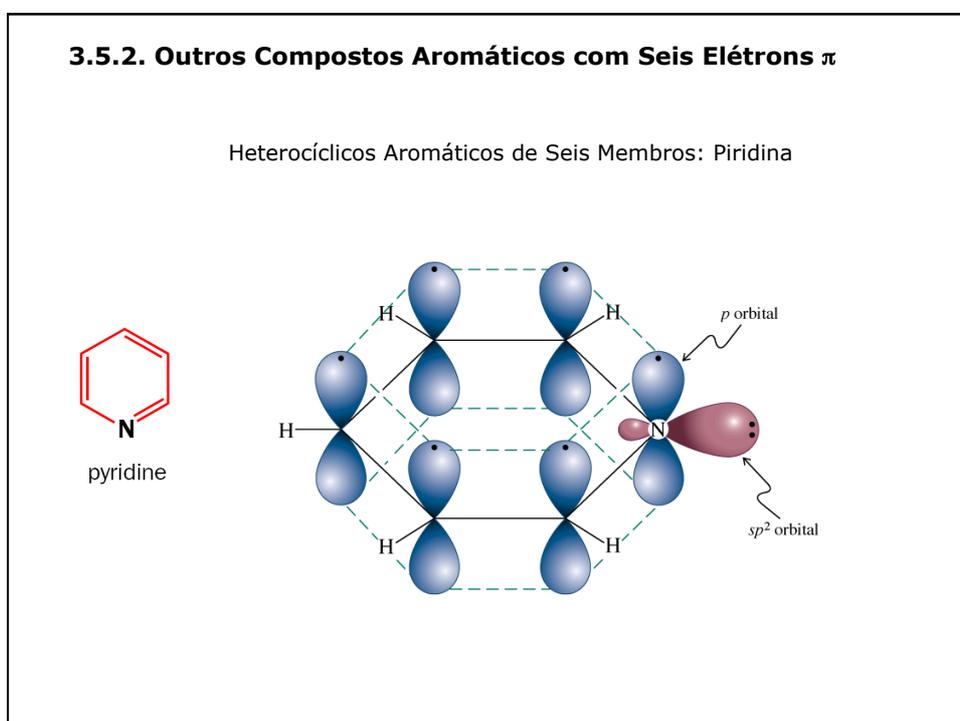
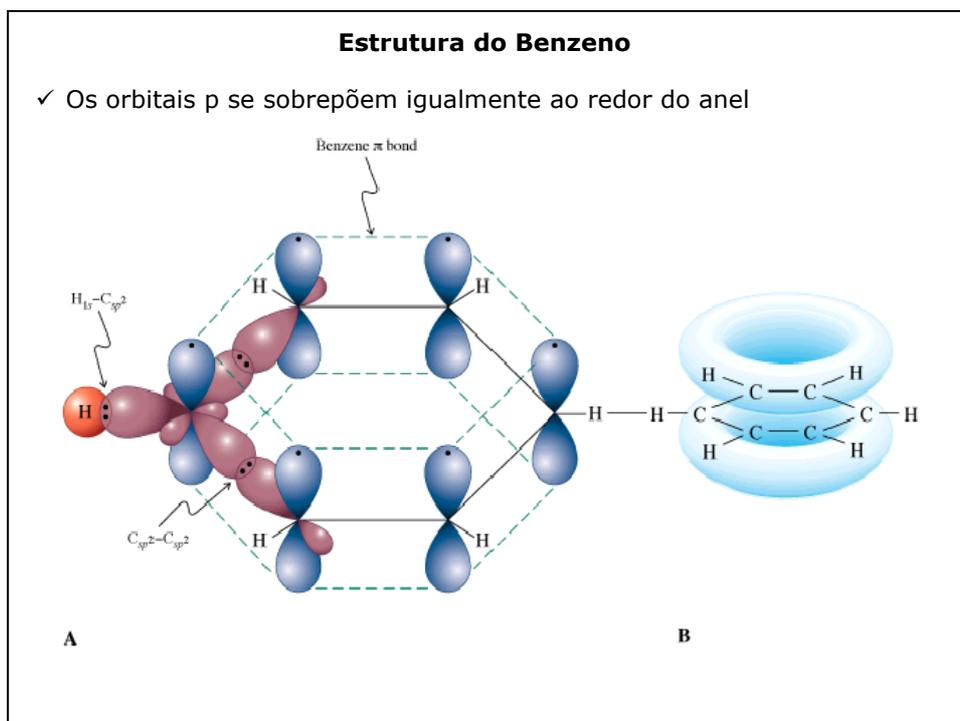


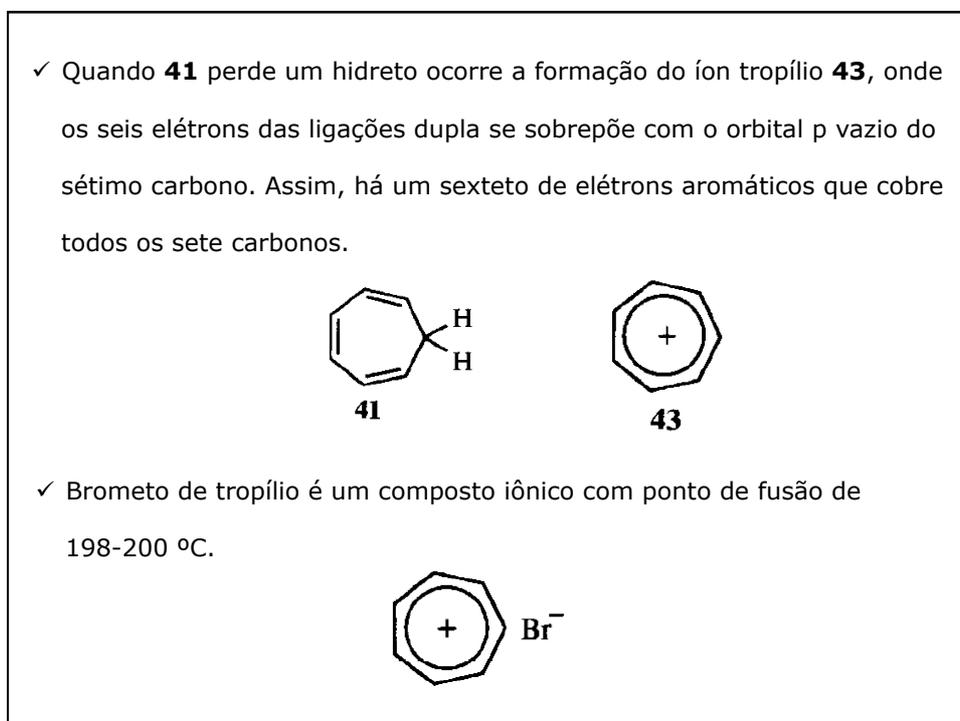
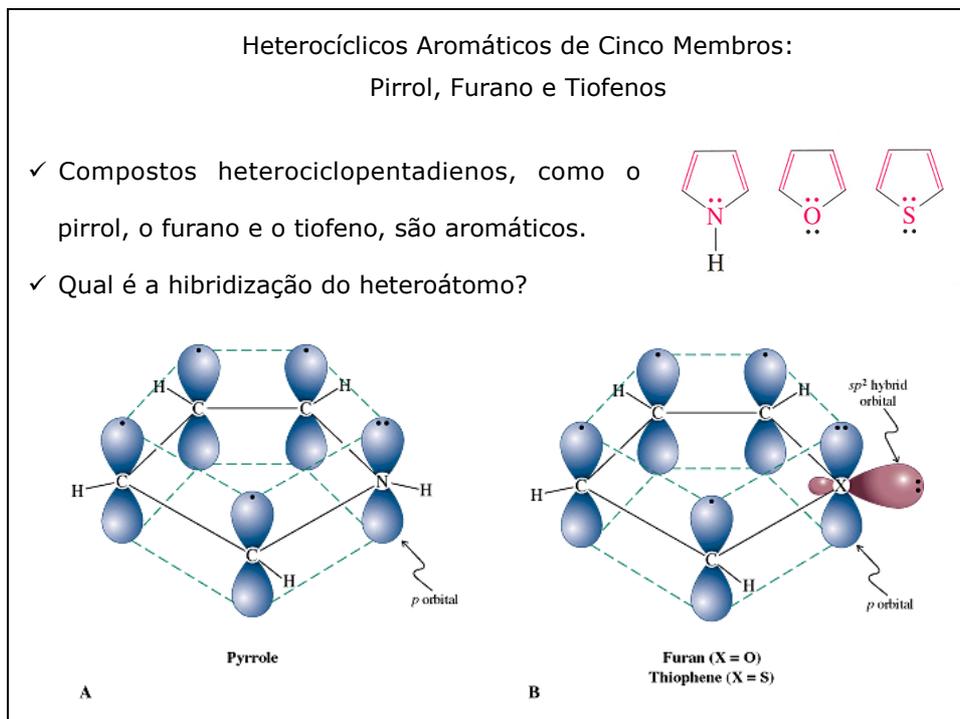
Estrutura do Benzeno

Híbrido de ressonância:



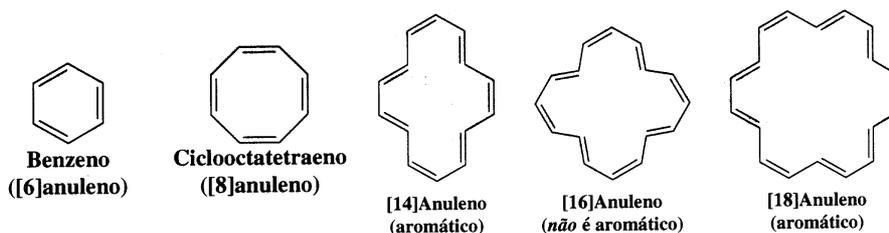
- ✓ As ligações carbono-carbono no benzeno não são ligações nem simples nem duplas.
- ✓ Molécula do benzeno é planar e todas as ligações C-C possuem o mesmo comprimento.
- ✓ O conceito original da palavra aromático mudou com o tempo. Atualmente, este termo refere-se a moléculas com uma estabilidade particular (energia de ressonância).





3.5.3. Regra de Hückel

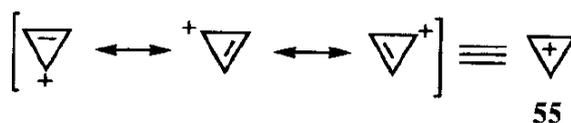
- ✓ A regra de Hückel (1931) é aplicada a compostos formados por um **anel plano** em que cada átomo possui um orbital p tal como o benzeno.
- ✓ Anéis planos monocíclicos que contenham **$4n+2$ elétrons π** , onde $n=0, 1, 2, 3$, etc podem ter energia de ressonância substancial.



Ao verificar se uma molécula é aromática, nota-se as seguintes características:

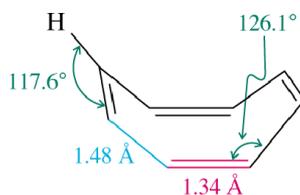
- Distâncias de ligação iguais ou aproximadamente iguais, exceto quando a simetria do sistema é alterada por um heteroátomo ou alguma outra forma;
- Planaridade;
- Estabilidade química;
- A habilidade de sofrer substituição aromática;
- Análise do espectro de ^1H RMN.

Em analogia ao íon tropílio, um anel de três membros com uma ligação dupla e uma carga positiva no terceiro átomo é um sistema $4n+2$ e, portanto, aromático:

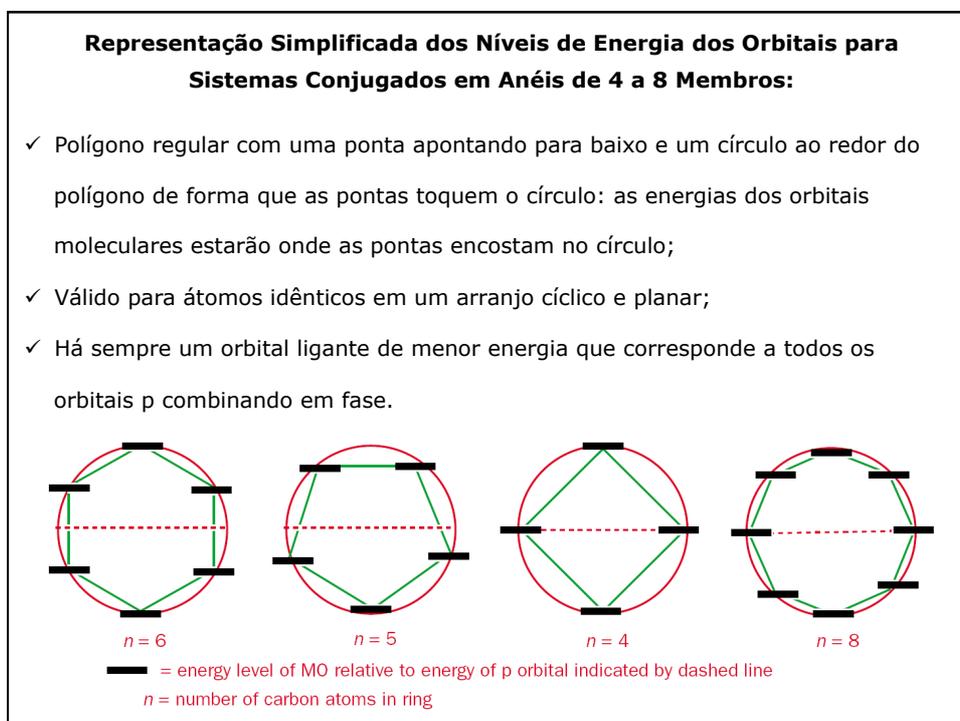
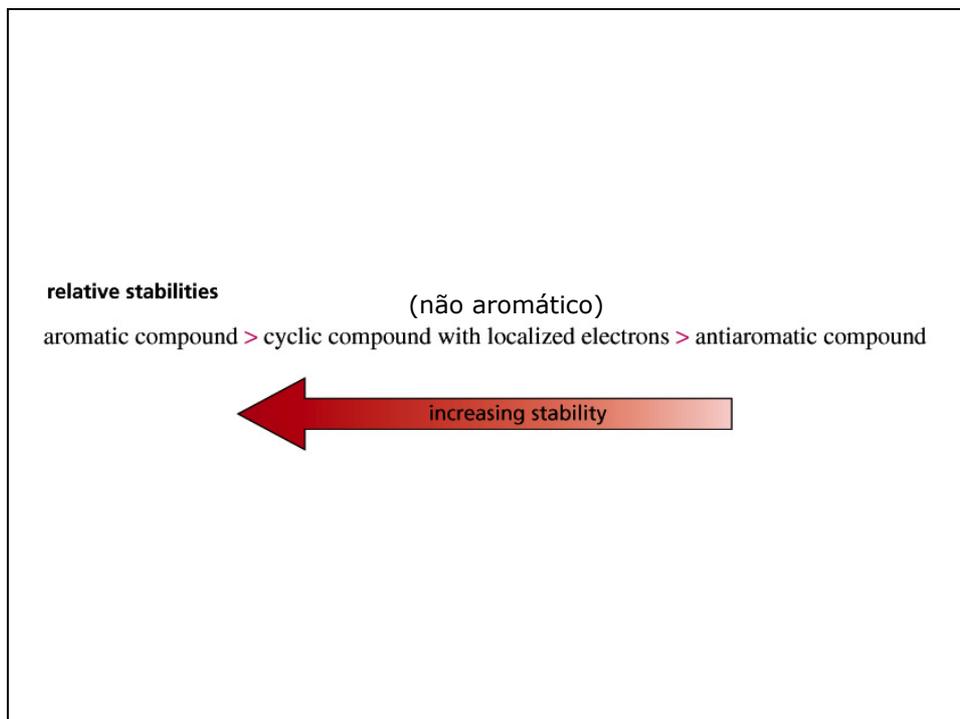


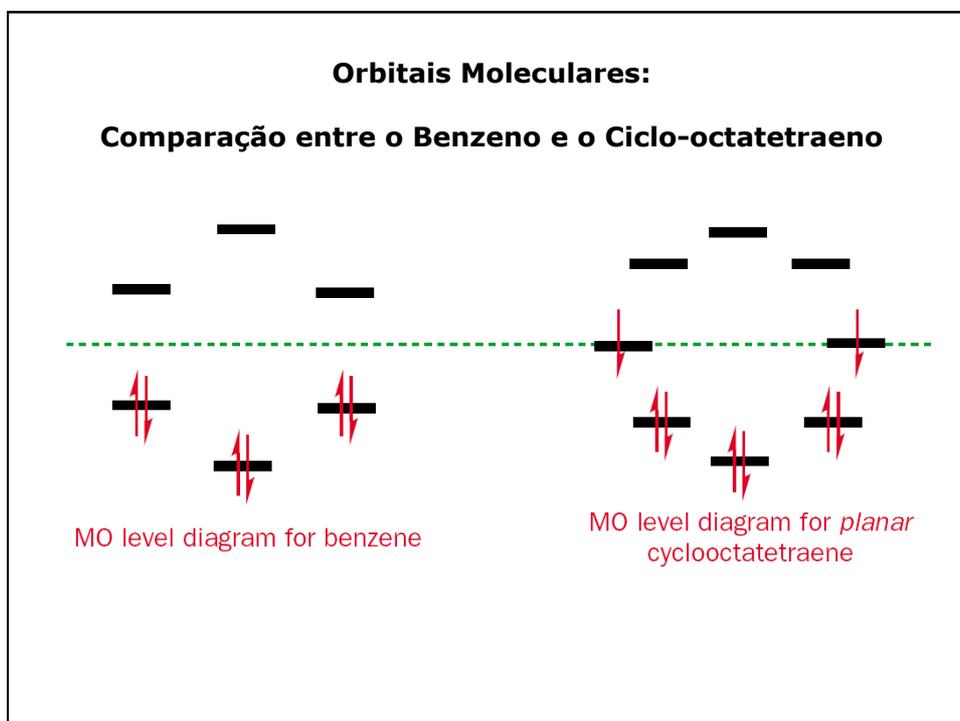
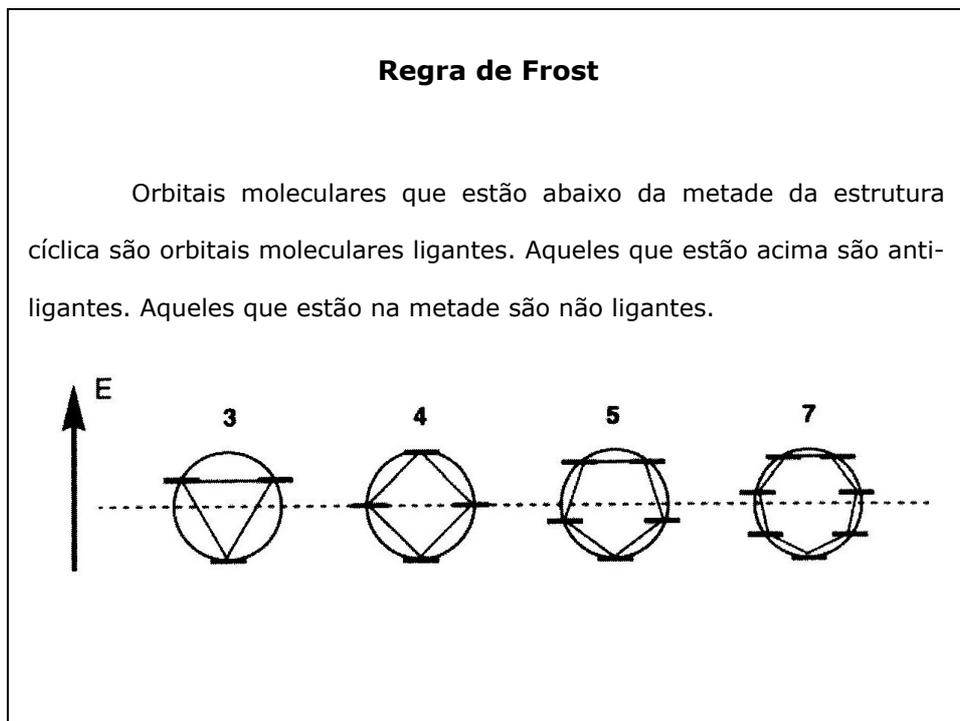
3.5.4. Anti-Aromático

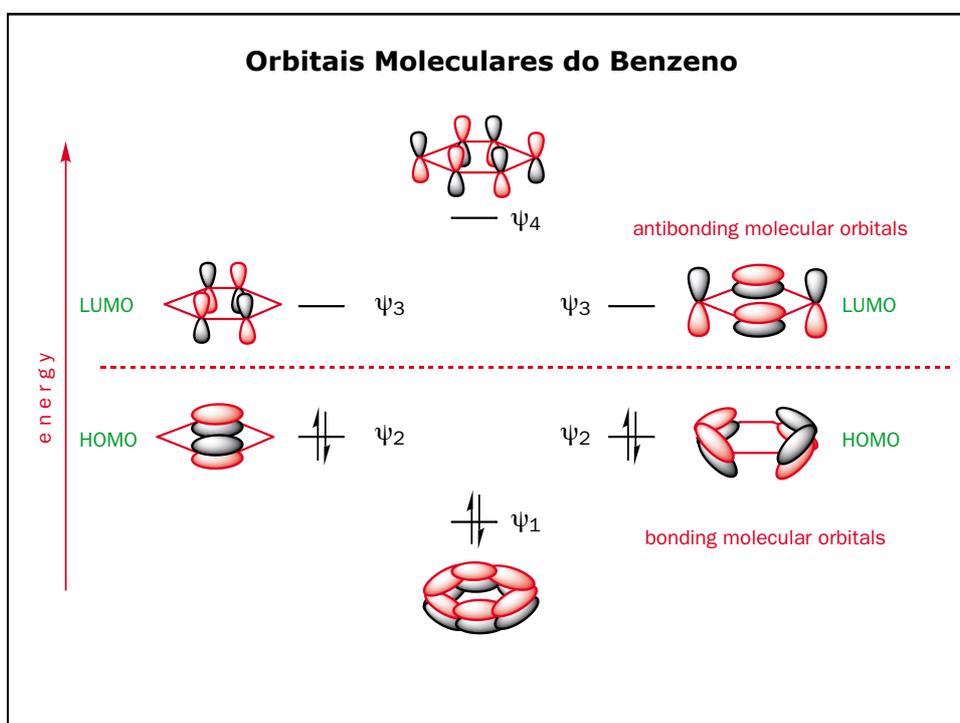
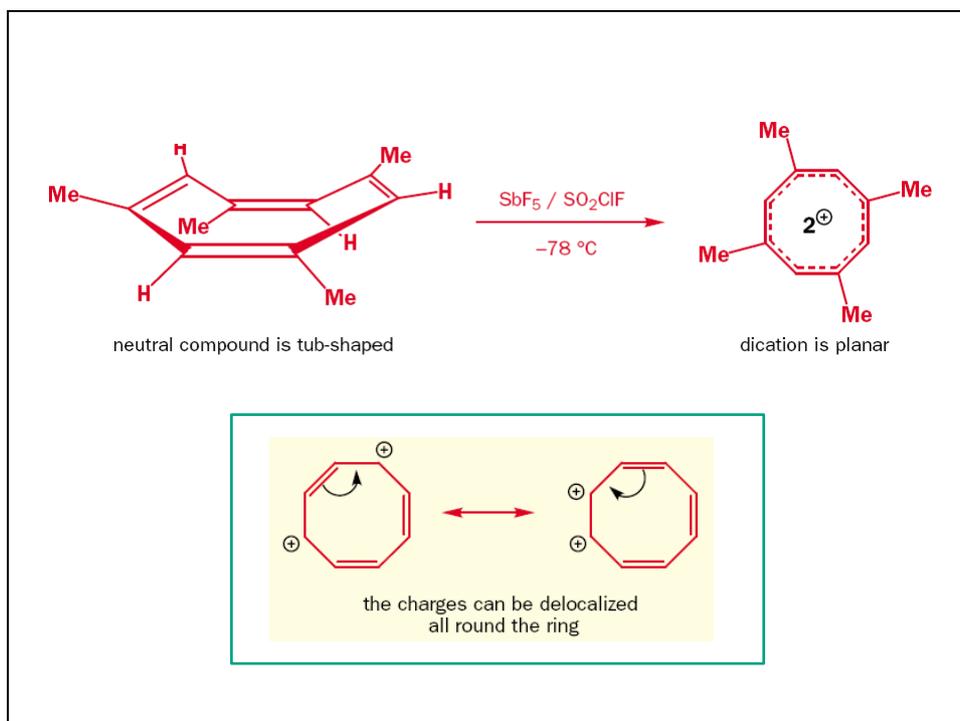
- ✓ Quando o loop fechado planar contém $4n$ elétrons π , a molécula é desestabilizada por ressonância, sendo **anti-aromática**.
- ✓ Pq o benzeno é planar e o ciclooctatetraeno não?

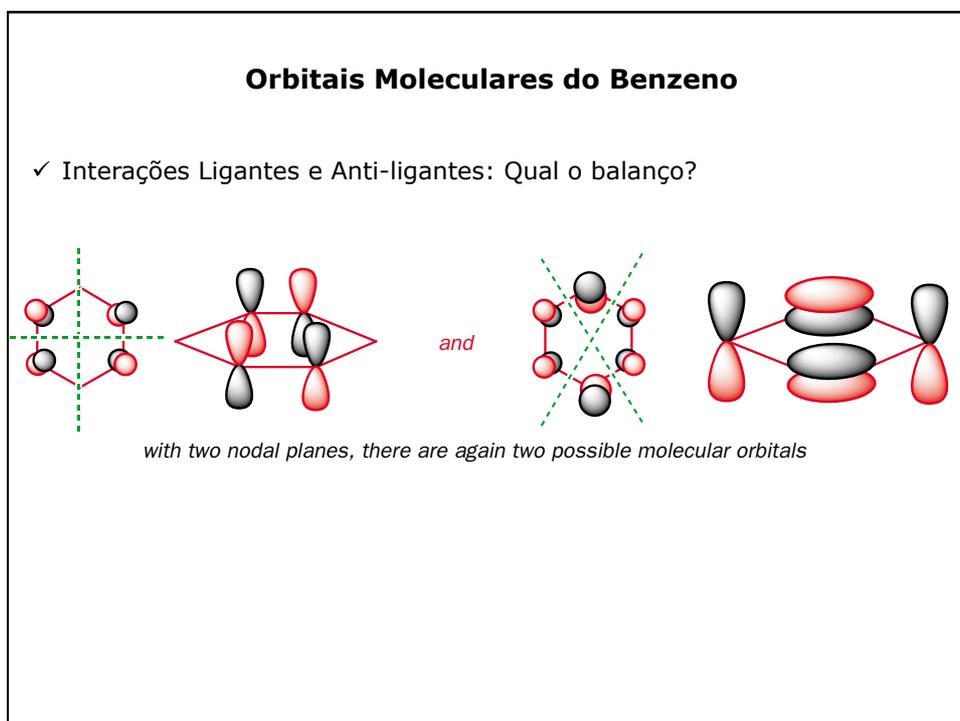
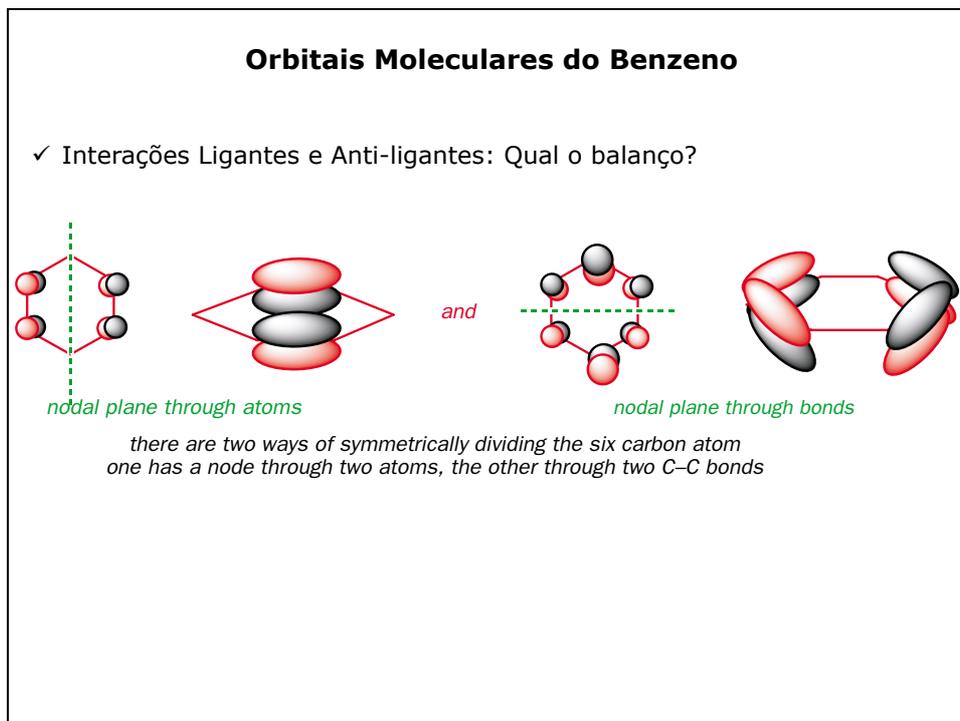


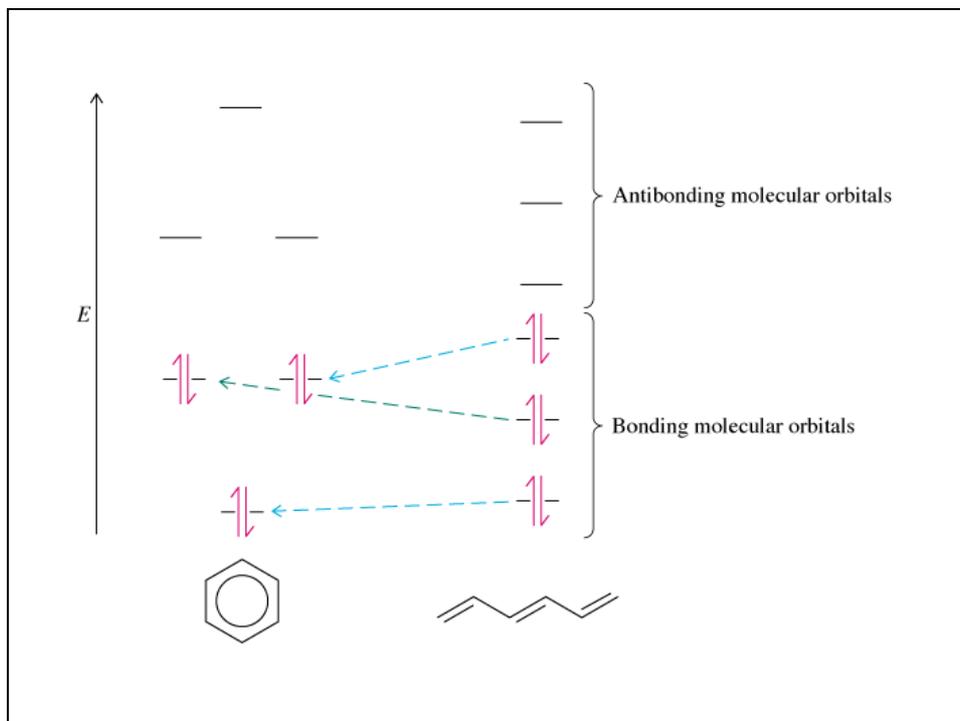
- ✓ **Aromaticidade** é caracterizada por **estabilização**
- ✓ **Anti-aromaticidade** é caracterizada por **desestabilização**.





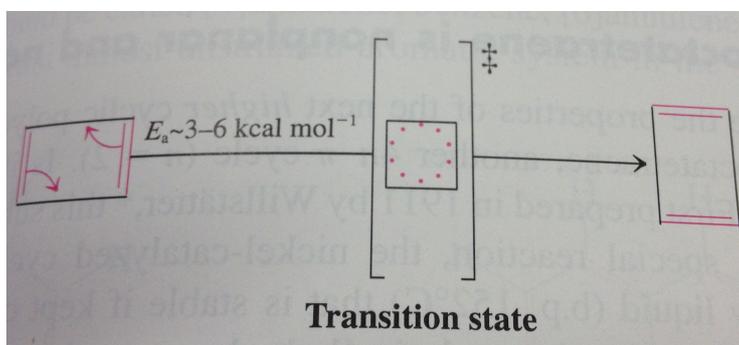






1,3-Ciclobutadieno

- ✓ O 1,3-ciclobutadieno possui ligações simples mais longas, é sensível ao ar, muito reativo e possui duas formas em equilíbrio.
- ✓ Como podemos explicar estes dados experimentais?



3.6. Tautomerismo

Para a maioria dos compostos todas as moléculas têm a mesma estrutura, seja ou não ela satisfatoriamente representada por uma fórmula de Lewis. Contudo, para muitos outros compostos há uma mistura de dois ou mais compostos estruturalmente distintos que estão em rápido equilíbrio.

Quando este fenômeno, chamado de tautomerismo, existe, há uma rápida transformação entre moléculas. Em muitos casos, é um próton que é transferido de um átomo de uma molécula para outra.

As formas cetônica e enólica dos compostos carbonilados são isômeros constitucionais, que são facilmente interconvertidos na presença de traços de ácidos e bases. As formas cetônica e enólica interconvertíveis são chamadas de tautômeros e sua interconversão tautomerização. Pq a forma cetônica é normalmente mais estável? Exemplos:

