

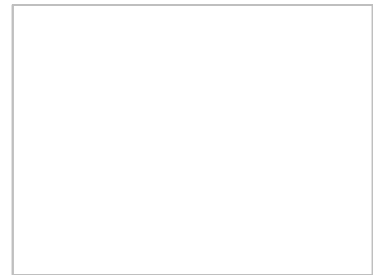


**Instituto de Química – USP**

**QFL 0450**

**Química Geral e Orgânica para Biomedicina**

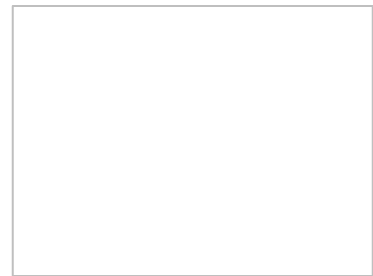
**Ligações Químicas Deslocalizadas**





# Ligações Químicas Deslocalizadas

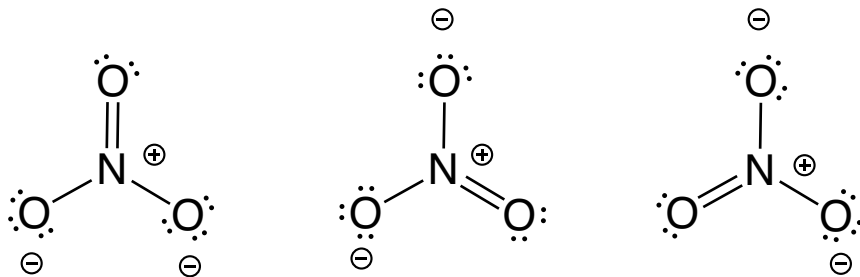
1. Ressonância
2. Ligações Duplas em Conjugação
3. Hiperconjugação
4. Ligação dupla em conjugação com um orbital p em um átomo adjacente
5. Tautomerismo
6. Aromaticidade





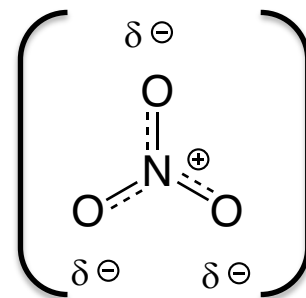
# Nitrato

*comprimentos de  
ligação distintos*



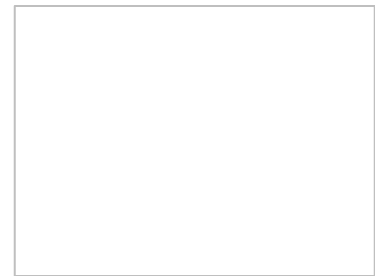
formas canônicas

*comprimentos de  
ligação idênticos*



híbrido de ressonância

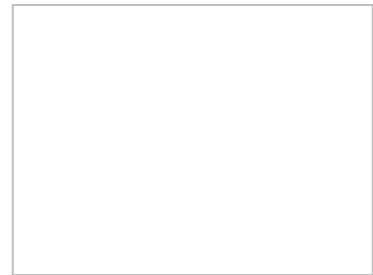
$$\Delta E_{\text{ressonância}} = E_{\text{híbrido}} - E_{\text{canônica}}$$





# Nitrato

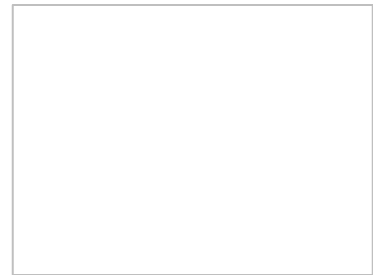
- ✓ Comprimentos de ligação típicos: N=O 1,20 Å; N-O 1,40 Å;
- ✓ Todas as ligações são iguais no íon nitrato: 1,24 Å;
- ✓ Carga está igualmente distribuída nos três átomos de oxigênio
- ✓ Não existe “reação de interconversão”.
- ✓ Termos importantes:
  - estrutura contribuinte ou forma canônica
  - híbrido de ressonância





# 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.

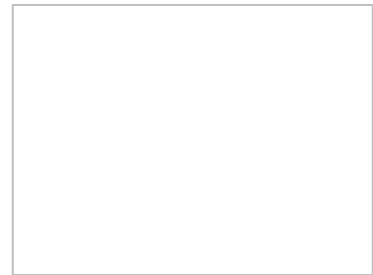




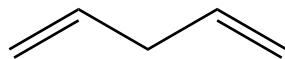
# Deslocalização

Existem quatro tipos principais de estruturas que exibem deslocalização:

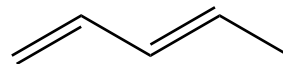
1. Ligações duplas (ou triplas) em conjugação;
2. Ligação dupla (ou tripla) em conjugação com um **orbital p** em um átomo adjacente;
3. Ligação dupla (ou tripla) em conjugação com um **par de elétrons não ligante** em um átomo adjacente;
4. Hiperconjugação.



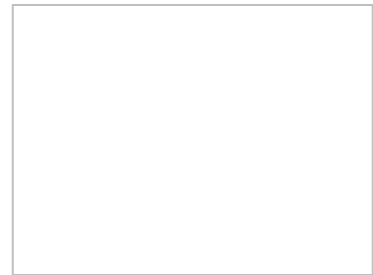
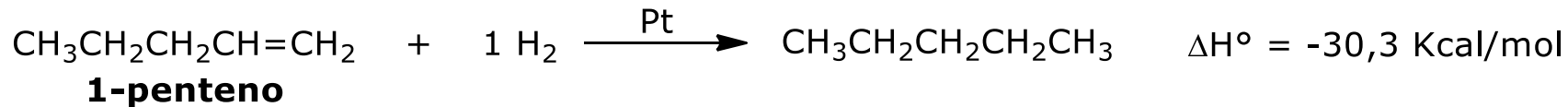
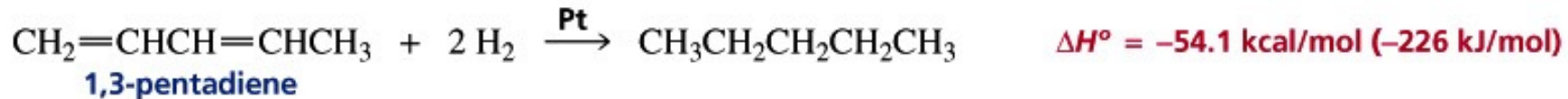
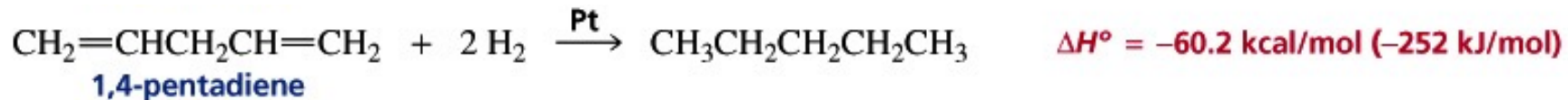
# Ligações duplas em conjugação



1,4-pentadieno



1,3-pentadieno



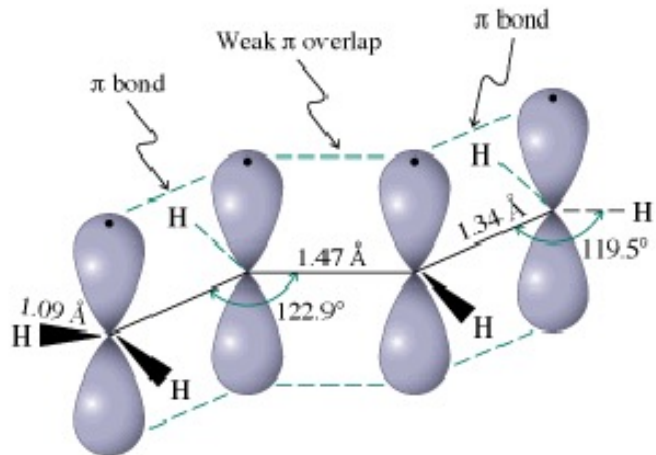


# 1,3-Butadieno

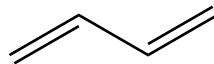
Conjugação confere uma estabilidade extra ao sistema poli-insaturado.

Fatores desta estabilidade:

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

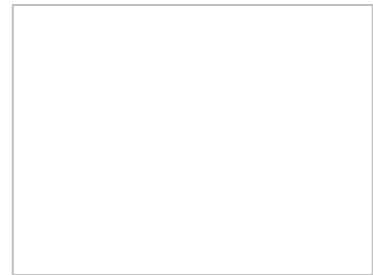


butadieno



Ligação central no butano: 1,54 Å

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

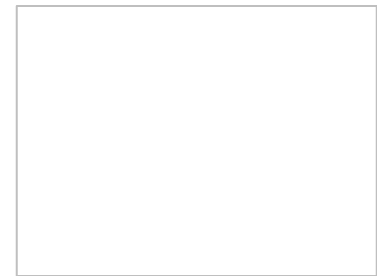
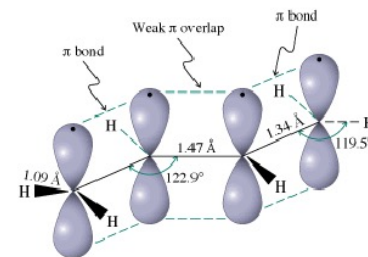
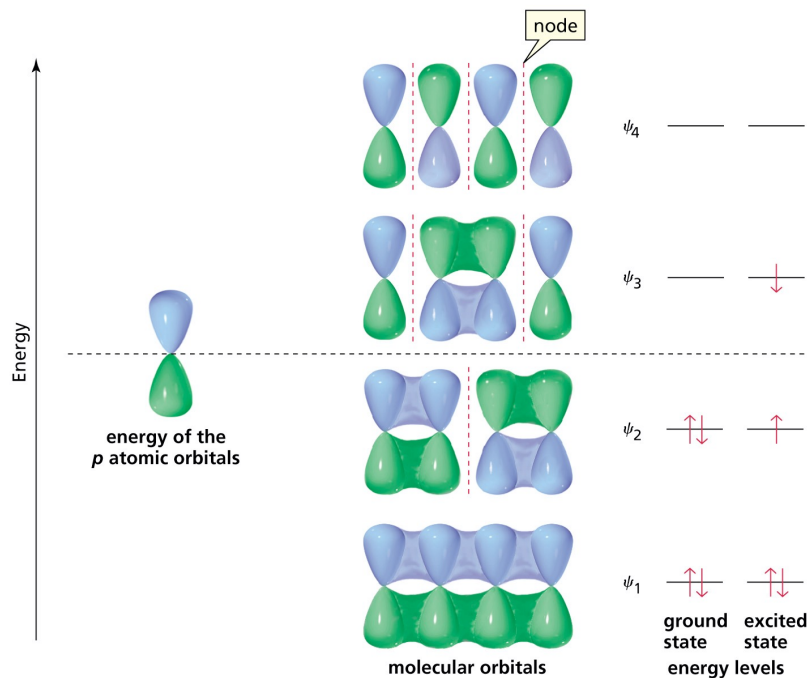






# 1,3-Butadieno

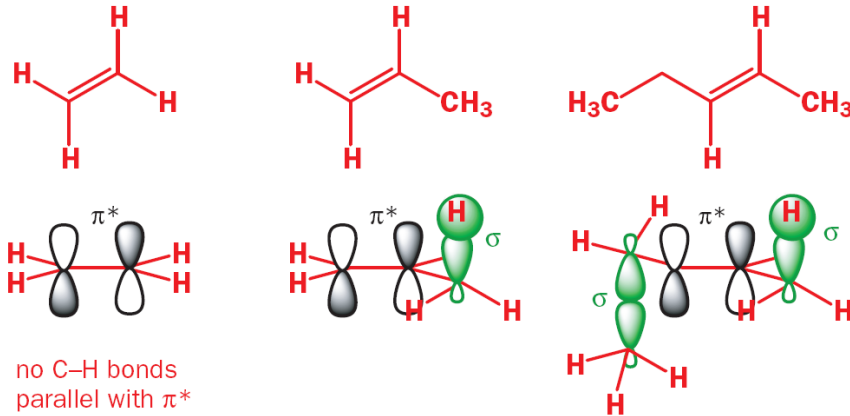
Quatro orbitais atômicos  $p$  interagem para dar os quatro orbitais moleculares  $\pi$  do 1,3-butadieno.



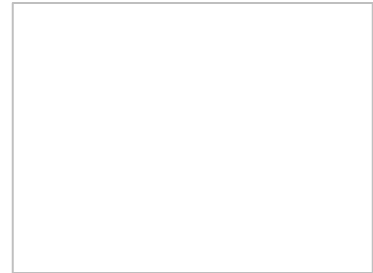


# Hiperconjugação (ou Conjugação $\sigma-\pi$ )

Hiperconjugação pode ser entendida como uma sobreposição de um orbital sigma de uma ligação C-H e o orbital  $\pi^*$  da ligação C-C.



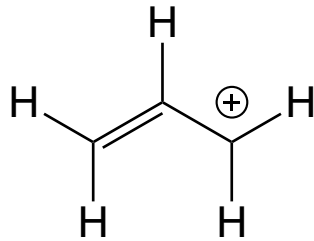
increasing substitution allows more C-H and C-C  $\sigma$  orbitals to interact with  $\pi^*$



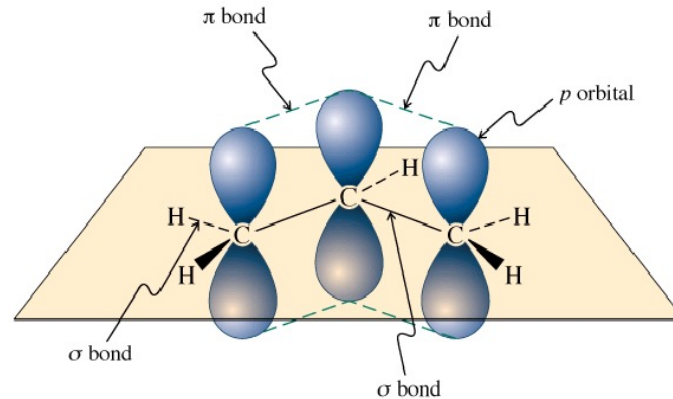


# Conjugação de uma ligação dupla e orbital p

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.



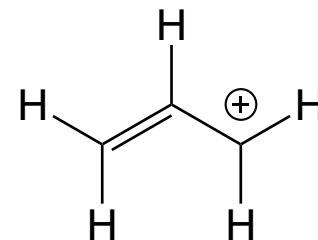
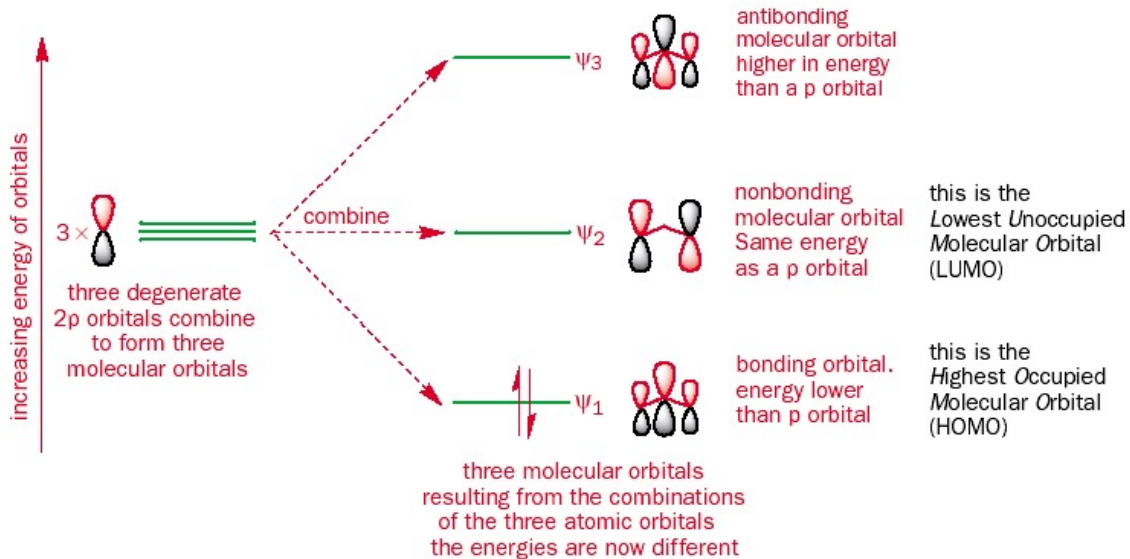
cátion alílico



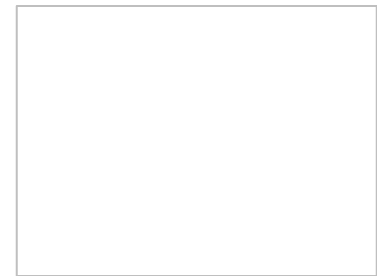
# Cátion alílico



the  $\pi$  molecular orbitals of the allyl system: the allyl cation



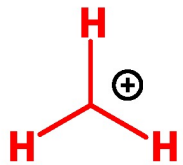
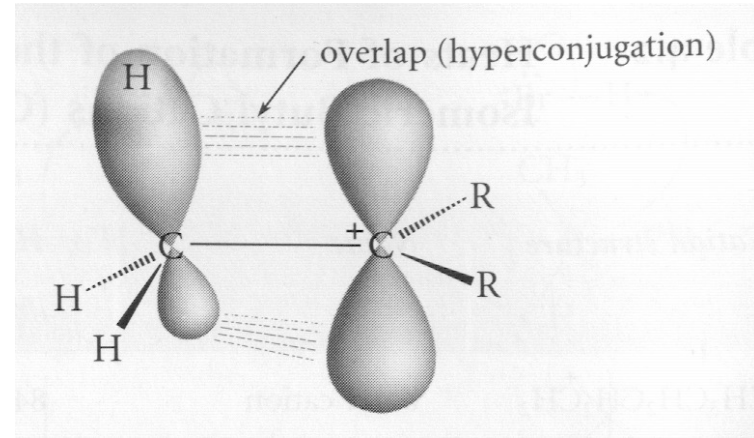
barreira rotacional:  
25-28 Kcal/mol





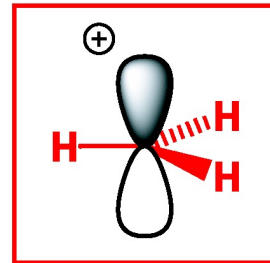
# Carbocátions

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



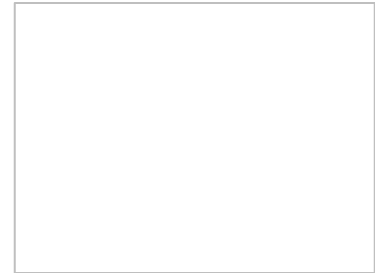
methyl  
cation

planar trigonal  
 $sp^2$  carbon atom



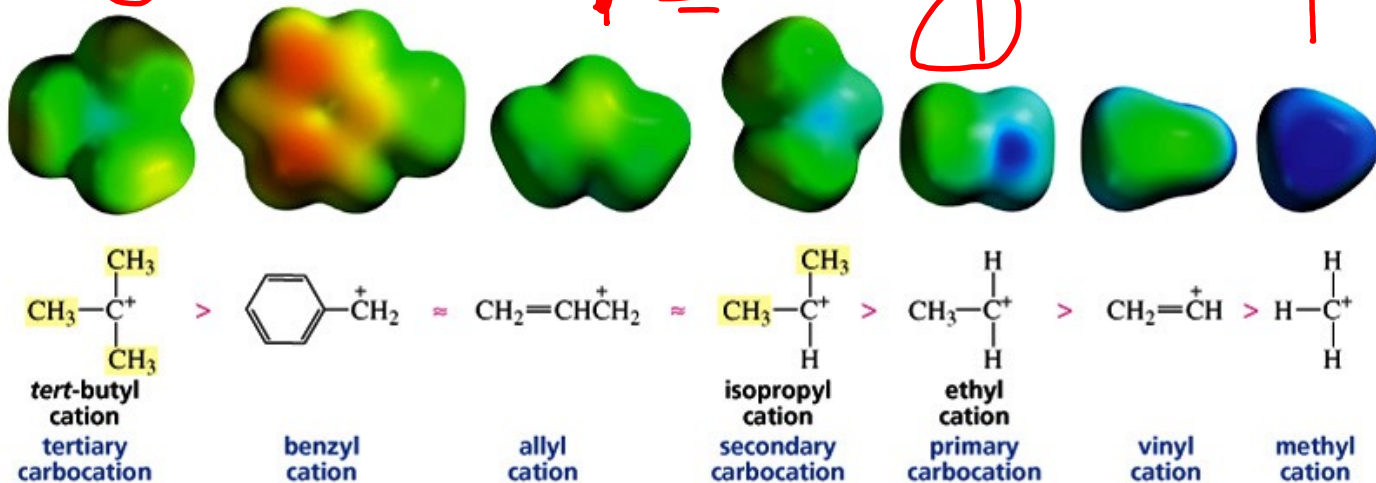
empty p orbital

two electrons in  
each C-H bond



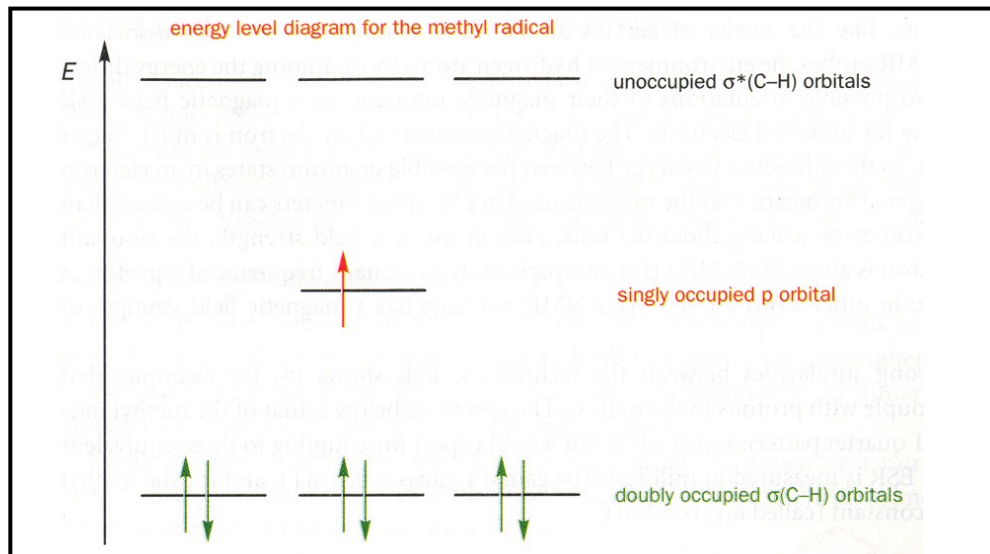
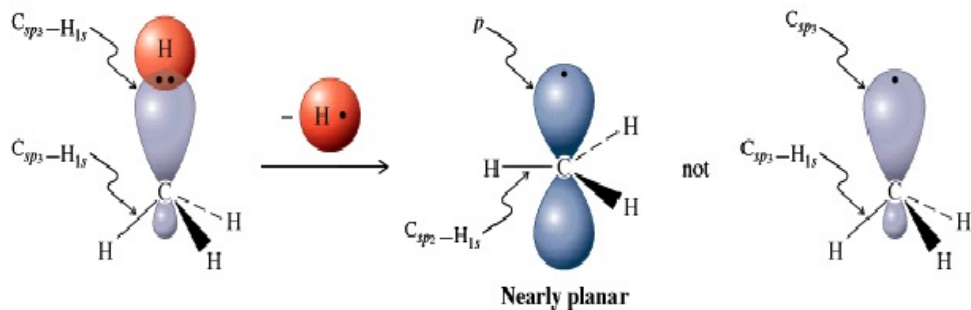
# Estabilidade dos carbocátions

relative stabilities of carbocations

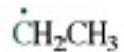
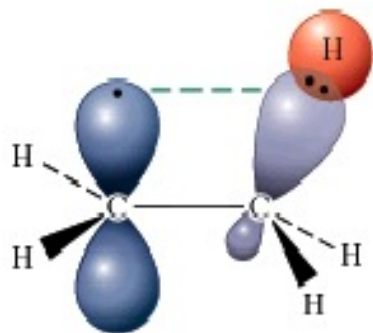


← increasing stability

# Radicals

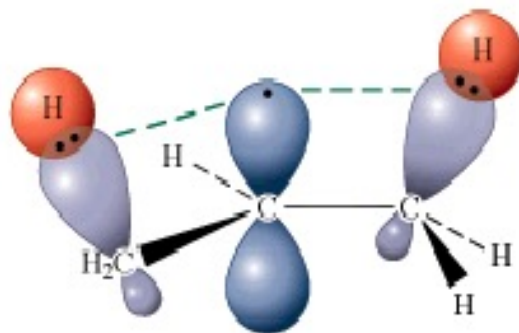


# Estabilidade de radicais



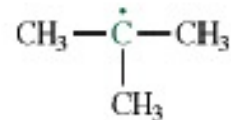
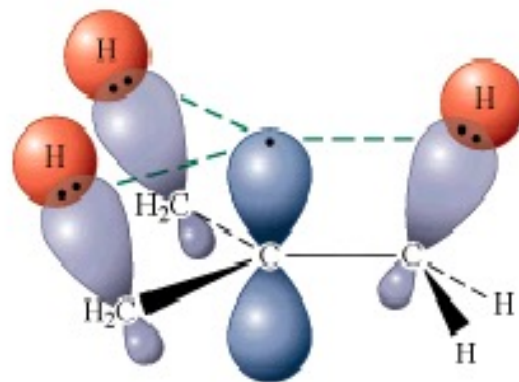
Ethyl radical

A



1-Methylethyl radical  
(Isopropyl)

B

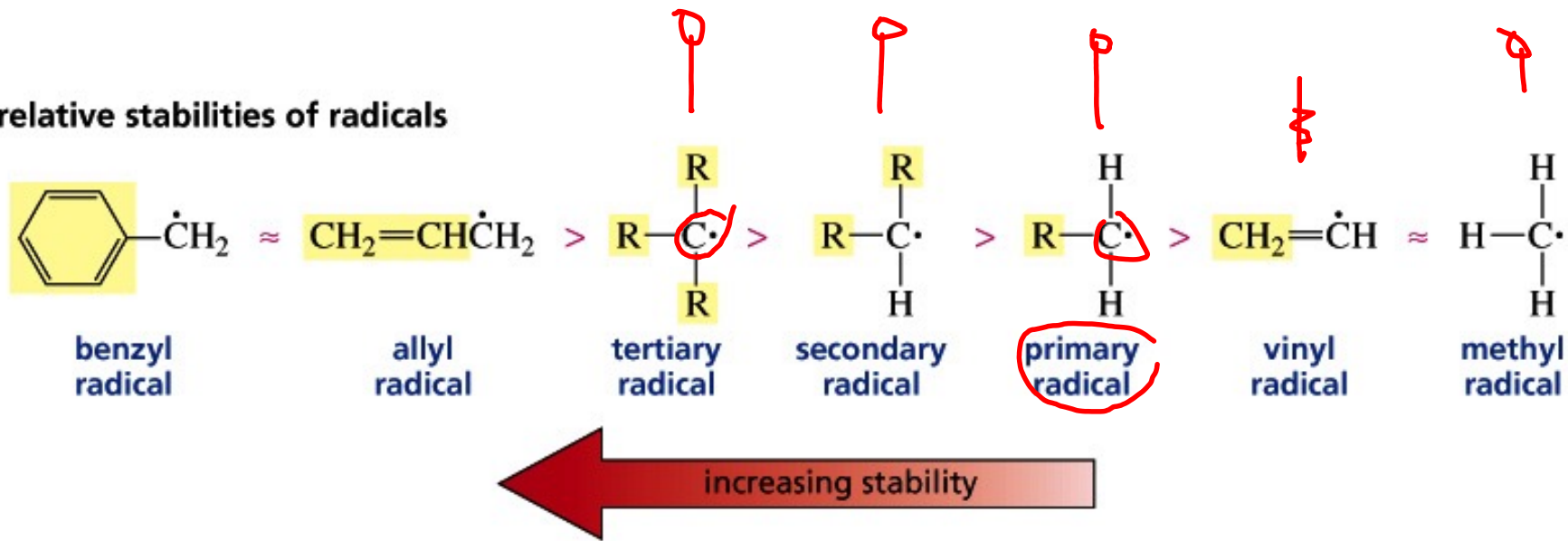


1, 1-Dimethylethyl radical  
(*tert*-Butyl)

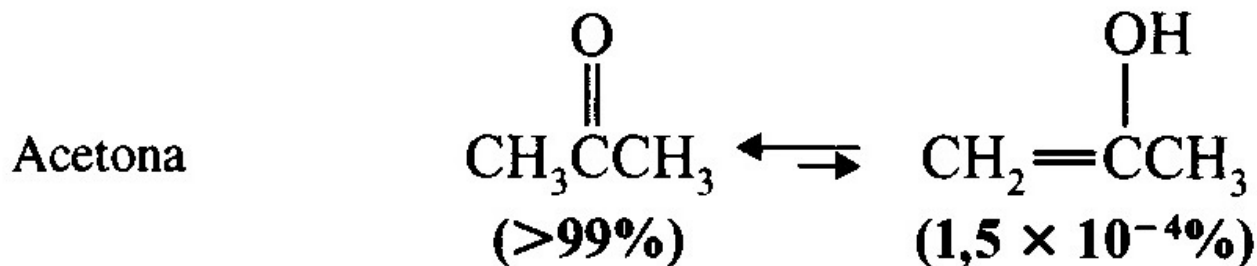
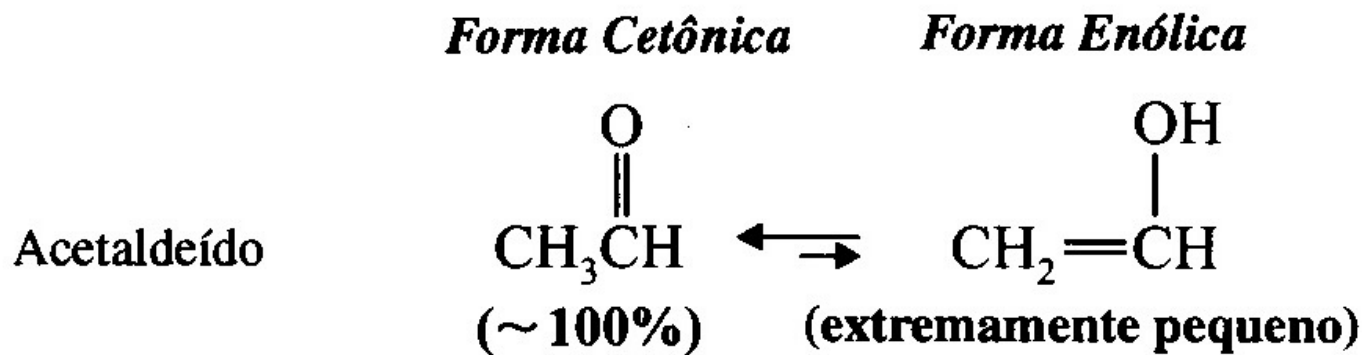


# Estabilidade de radicais

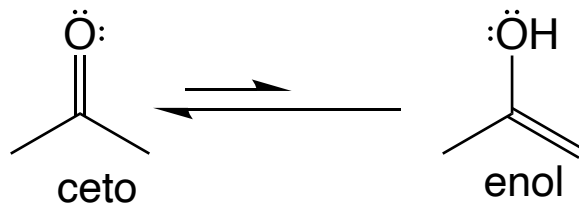
relative stabilities of radicals



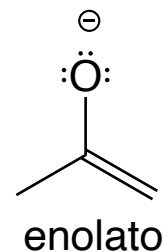
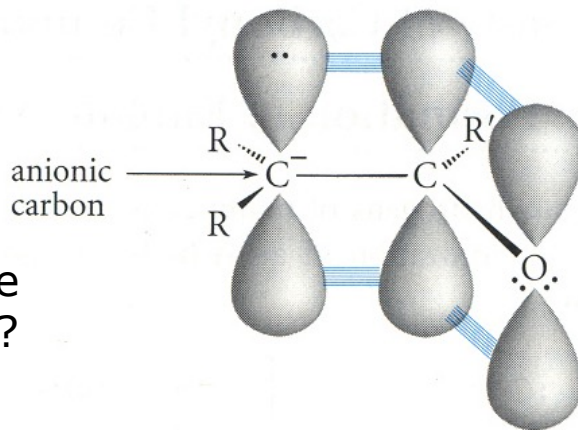
# Tautomerismo



# Enolatos



Estruturas de Ressonância?



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