

Estruturas canônicas de ressonância

Prática de Ensino de Química e Bioquímica - QBQ5825-1

Monitora: Erica Luiz dos Santos

Disciplina: Química Orgânica I - QFL 0341

Introdução

Entre os muitos conceitos ensinados em química orgânica, ressonância é um dos mais difíceis de compreender por alunos de graduação, o que é motivo de grande preocupação devido à sua influência sobre a estrutura, reatividade química e propriedades físicas de muitas moléculas orgânicas. A ressonância é também necessária para compreender mecanismos de reação, conjugação, aromaticidade, espectroscopia, entre outros (Perez, 2010). Vários trabalhos têm sido publicados (Davies *et al.*, 2005; Silverstein, 1999) sugerindo estratégias para melhorar o ensino de estruturas canônicas de ressonância, trazendo um maior aproveitamento do conteúdo por parte dos alunos.

Objetivos

Utilizar o ensino tradicional e o computador como auxiliares no ensino de estruturas canônicas de ressonância. Melhorar a compreensão dos alunos em relação às estruturas de ressonância, estabilidade dos contribuintes de ressonância em relação à carga formal, separação de cargas entre outros.

Materiais e Métodos

O conteúdo sobre estruturas canônicas de ressonância foi introduzido pela professora Antonia Tavares do Amaral. Durante as aulas e os plantões de monitoria, verificou-se a dificuldade por parte dos alunos para desenhar e entender a reatividade dos híbridos de ressonância. Observaram-se os erros mais comuns entre os estudantes, como movimento dos elétrons em direção ao átomo menos eletronegativo, estruturas de ressonância com diferentes números de elétrons, violação da regra do octeto, equívocos ao distribuir a carga formal dos átomos. Entretanto a principal dúvida verificada entre a grande maioria dos alunos foi na hora selecionar a estrutura mais estável, ou seja, aquela que dá maior contribuição para o híbrido de ressonância. Após observar quais eram as principais dúvidas e erros cometidos pelos estudantes, aplicou-se a segunda lista de exercícios (Anexo 1 – Lista II) de igual nível de dificuldade que a primeira e destacaram-se os principais equívocos que estavam sendo cometidos por eles em termos de estruturas de ressonância. Para demonstrar aos alunos que ressonância tem uma base matemática (Perez, 2010), as estruturas canônicas de ressonância também foram analisados de modo quantitativo. Escolheram-se quatro alunos fora do período de aula e monitoria e realizaram-se cálculos teóricos no programa Spartan 4.0 para Windows para verificar qual estrutura era mais estável para contribuir para o híbrido de ressonância com posteriores discussões. A estrutura escolhida para a discussão foi o cátion bisfenílico (Anexo I, Lista II – exercício 4).

Resultados

Os erros citados no item anterior foram menos freqüentes na resolução da segunda lista de exercícios, sugerindo que os alunos foram capazes de melhorar seus conhecimentos e habilidades com a aula de revisão de estruturas de ressonância onde foram enfatizados seus principais erros previamente observados. Foi possível desenhar todas as estruturas de ressonância para o cátion bis-fenílico através do programa Spartan 4.0 para Windows e verificar qual estrutura contribui mais para o híbrido de ressonância. Também foi possível reforçar o conceito de estabilidade das estruturas através de dados numéricos e cálculos das energias relativas de cada estrutura envolvida na formação do híbrido de ressonância. Isto possibilitou novamente reforçar os conceitos de estruturas de Lewis, regra do octeto, delocalização de elétrons, separação de cargas e estabilidades dos compostos.

Conclusão

Os resultados deste trabalho ofereceram oportunidades para os estudantes contestar e entender os conceitos de ressonância introduzidos inicialmente à medida que o curso progrediu. A experiência realizada mostrou que a utilização de programas de modelagem molecular é útil para melhorar a compreensão dos alunos em questões da estabilidade de estruturas reativas por uma abordagem quantitativa.

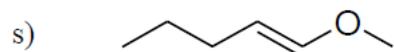
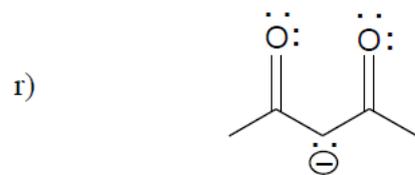
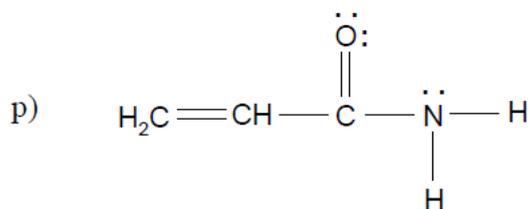
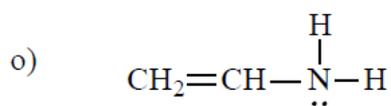
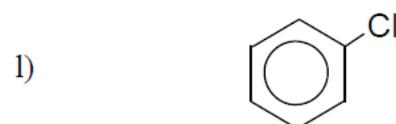
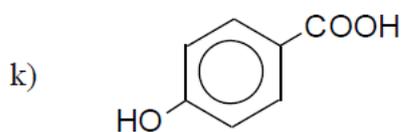
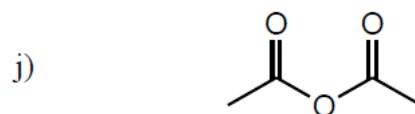
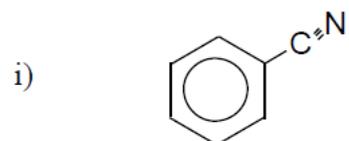
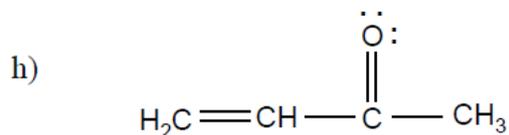
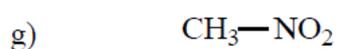
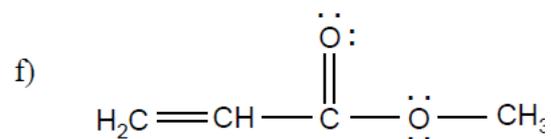
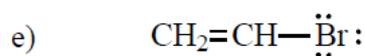
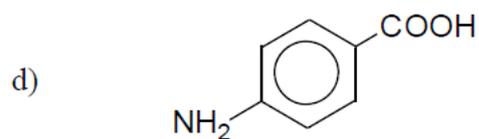
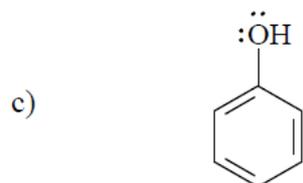
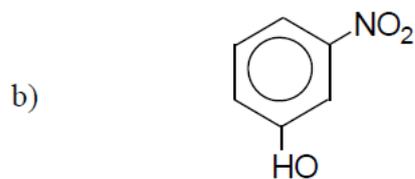
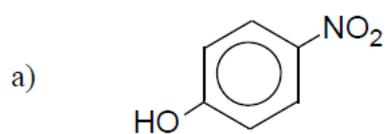
Referências

1. Perez, B. R.; Olivera, L. J.; Rodríguez, J. E. (2010) Assessment of Organic Chemistry Students' Knowledge of Resonance-Related Structures. *Journal of Chemical Education*, **87**,547-551.
2. Davies, D. R.; Hill, M. L. (2005) Generation of an animated molecular level: an exercise in structure interpretation and identification of resonance hybrid contributing structures. *Chemical Educator*, **10**, 416–418.
3. Silverstein, T. P. J. (1999) The "big dog-puppy dog" analogy for resonance. *Chemical Education*. **76**, 206-208.

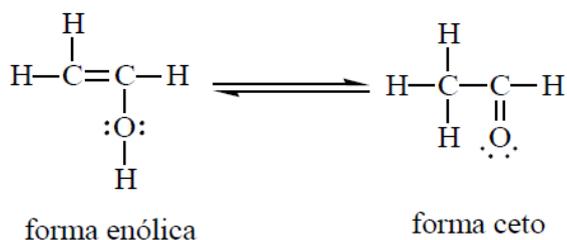
ANEXO I

LISTA DE EXERCÍCIOS – Estruturas canônicas de ressonância (I)

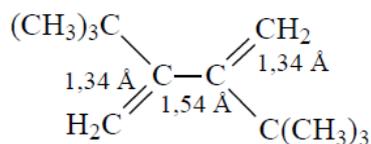
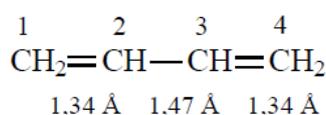
1. Escreva as estruturas canônicas de ressonância para cada molécula abaixo:



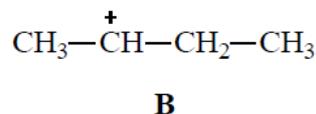
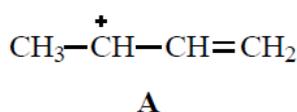
2. As formas ceto e enólica representadas abaixo podem ser consideradas estruturas canônicas de ressonância, ou não? Explique.



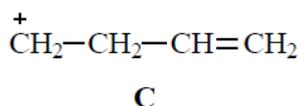
3. Baseando-se nas estruturas eletrônicas de cada composto, sugira uma explicação para os seguintes valores do comprimento de ligação carbono-carbono determinados experimentalmente:



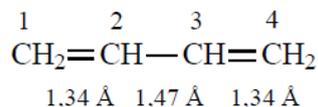
4. Sugira a hibridização para os átomos de carbono das estruturas **A** e **B**. Em seguida, escreva as estruturas de ressonância de **A** e **B**. Qual das espécies **A** ou **B** você espera que seja mais estável? Explique.



- 4a. Você acredita que a estrutura abaixo (**C**) é uma das estruturas canônicas de ressonância propostas para a espécie **A**, do exercício anterior? Explique.



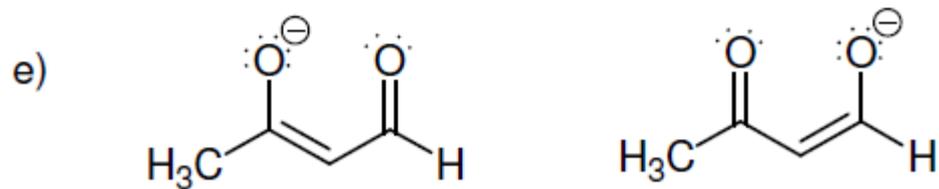
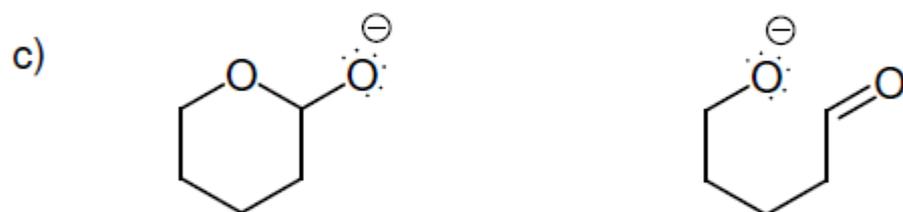
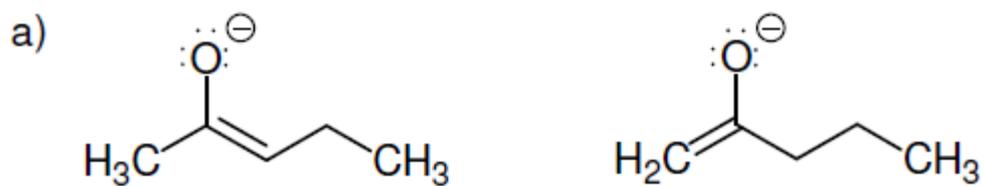
5. Os valores do comprimento de ligação do buta-1,3-dieno foram determinados e são os seguintes:



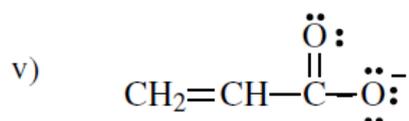
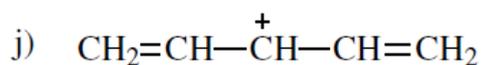
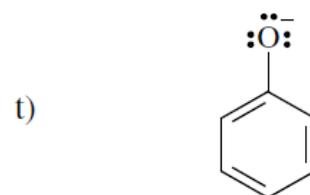
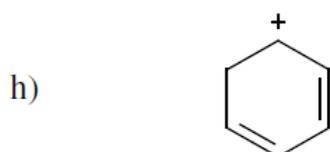
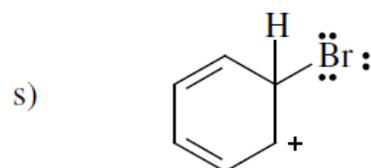
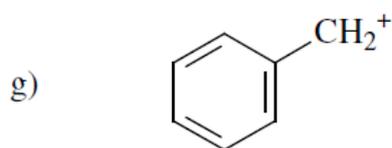
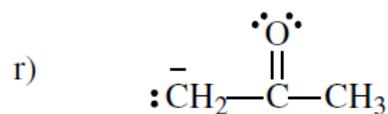
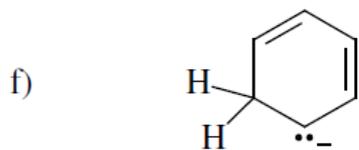
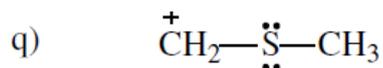
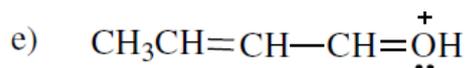
Baseando-se na estrutura sugira uma explicação para as seguintes observações experimentais: o comprimento da ligação C1-C2 e da ligação C3-C4 têm (dentro dos erros experimentais) o mesmo valor que o da dupla ligação carbono-carbono do eteno. Já o comprimento da ligação C2-C3 do buta-1,3-dieno (1,47 Å) é menor do que o da simples ligação no etano (1,54 Å).

LISTA DE EXERCÍCIOS – Estruturas canônicas de ressonância (II)

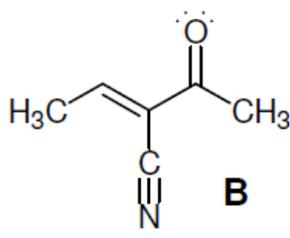
1. Circule os seguintes pares de estruturas que não constituem estruturas de ressonância. Para cada par de estruturas de ressonância, desenhe as setas curvas para converter a primeira estrutura na segunda.



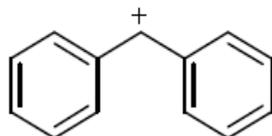
2. Escreva as estruturas canônicas de ressonância de cada uma das espécies abaixo:



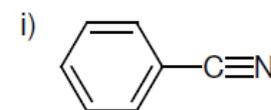
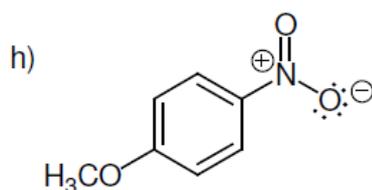
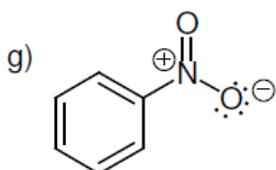
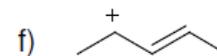
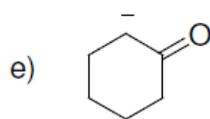
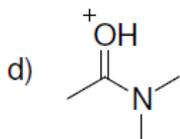
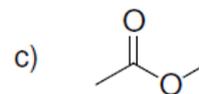
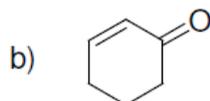
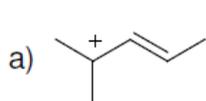
3. Desenhe todas as estruturas de ressonância relevantes para B e coloque em ordem de energia (1 = menor energia). Se duas ou mais estruturas de ressonância são similares em energia, coloque-as então no mesmo nível.



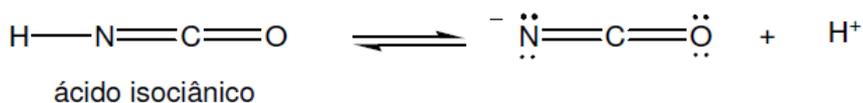
4. O cátion bis-fenílico é extremamente estável. Explique esse fato baseando-se nas estruturas de ressonância do mesmo.



5. Desenhe as estruturas de ressonância para cada um dos compostos e, a seguir. Classifique-as em ordem decrescente de contribuição para o híbrido.



6. Sugira uma explicação – considerando as estruturas eletrônicas das moléculas envolvidas, para o seguinte fato experimental: as dissociações do ácido cianico e do ácido isocianico - representadas pelas equações abaixo – leva, a formação de um mesmo ânion (cianato):



7. Você considera que a estrutura D pode ser proposta com uma das estruturas canônicas que descreve o radical alila? Explique.

