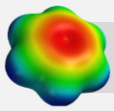
Introdução a compostos aromáticos

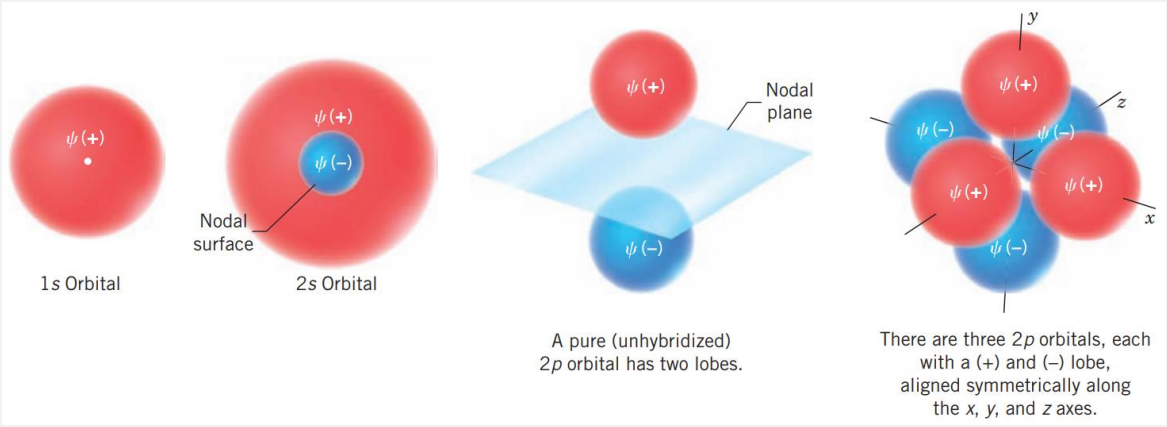


Tópicos

- Revisão: orbitais, estruturas de Lewis, ressonância
- Conjugação – sistemas π
- Orbitais moleculares
- Benzeno
- Aromaticidade
  - Regras
  - Regra de Hückel e Diagramas de Frost
  - Exemplos de compostos aromáticos

2

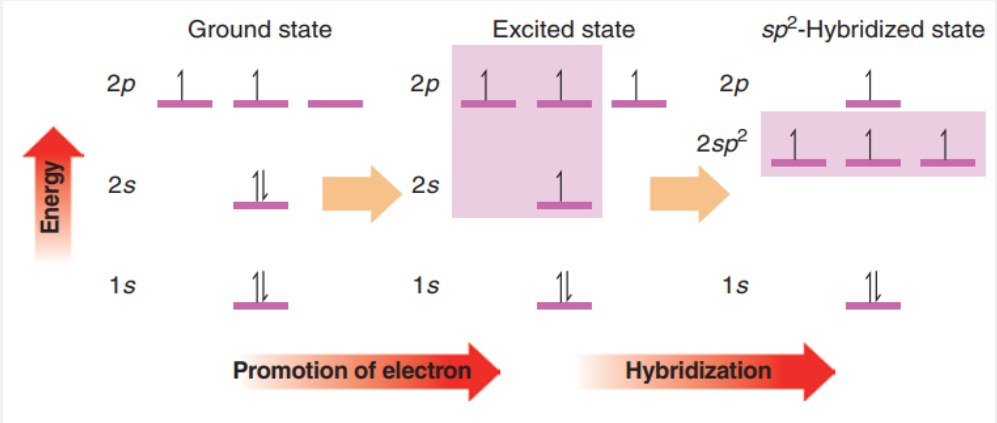
Orbitais



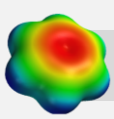
3

Hibridização

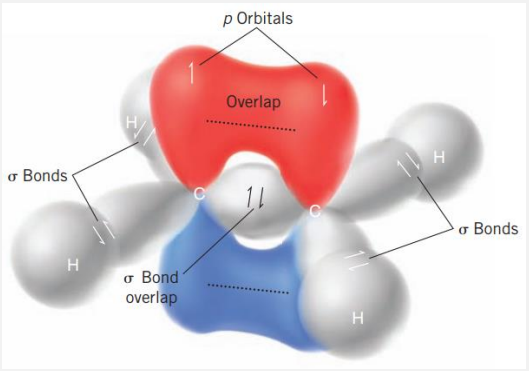
- Como descrever a ligação química usando orbitais? Exemplo: carbono sp^2

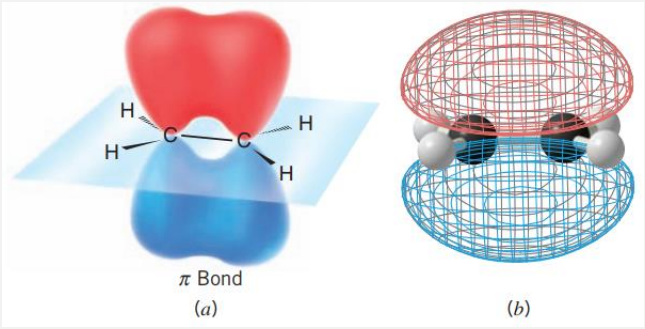


4



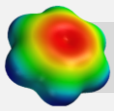
Eteno e ligação π





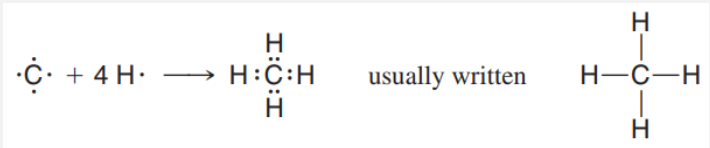
- Ligação π = sobreposição lateral de orbitais p
- Mais fraca que uma ligação σ – reatividade

5

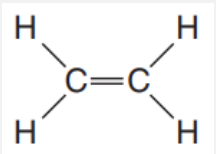


Estruturas de Lewis

- Fórmulas estruturais: um traço representa um par de elétrons compartilhado entre dois átomos
- A ligação química é **localizada** em orbitais híbridos



- Eteno: ligação π

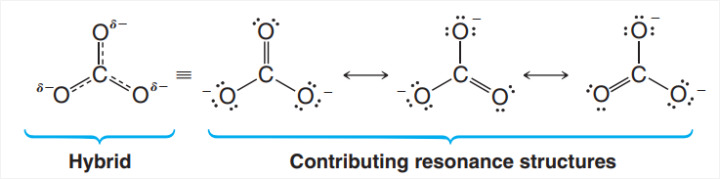


6

Ressonância

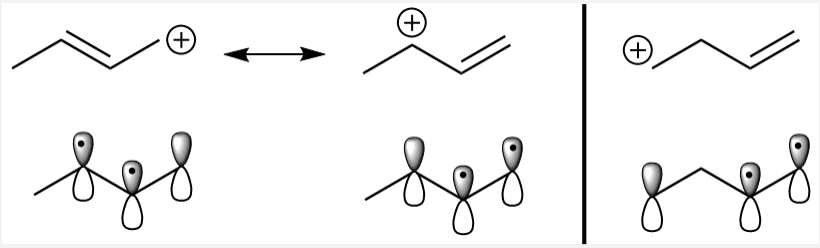
Se uma espécie pode ser representada por duas ou mais estruturas de Lewis que diferem somente na posição dos elétrons:

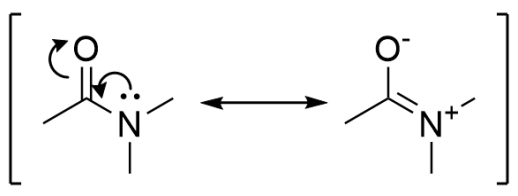
- A espécie "real" é um híbrido de ressonância
- Sua energia é menor que a das estruturas de ressonância
- A contribuição de cada estrutura de ressonância depende de sua energia: menor energia = maior contribuição

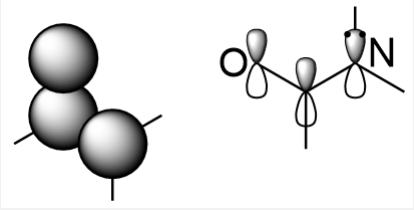


7

Ressonância







8

Ressonância – Regras

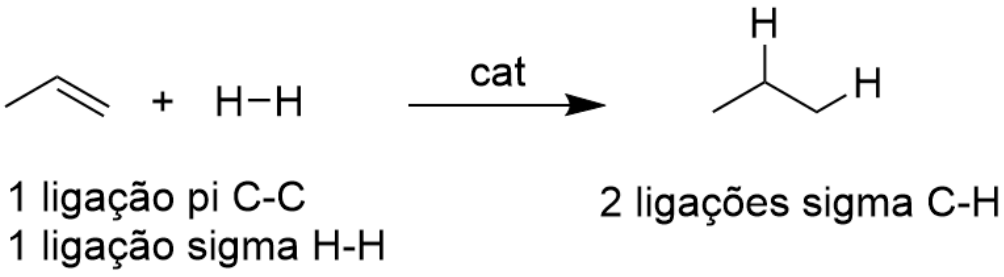
1. Estruturas de ressonância só existem no papel e não representam movimento de elétrons

   - A estrutura real é um híbrido, uma combinação de todas as estruturas de Lewis individuais
2. Só é permitido reorganizar elétrons, nunca os núcleos

   *- Usar ligações **π** e pares de elétrons livres em orbitais **p***
3. Todas as estruturas devem ser estruturas de Lewis apropriadas (regra do octeto)
4. Necessário: sobreposição dos orbitais p – sistema π

9

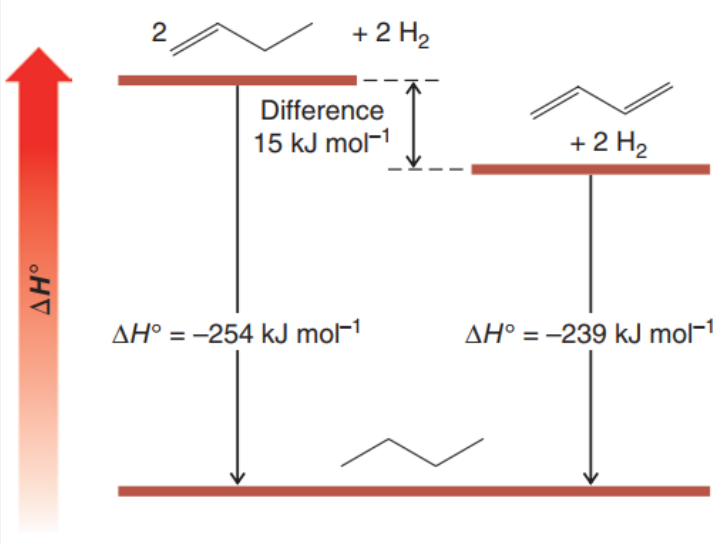
Entalpia de hidrogenação



Libera ou consome energia?

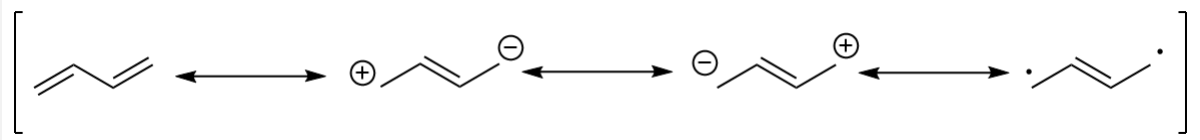
10

Conjugação



11

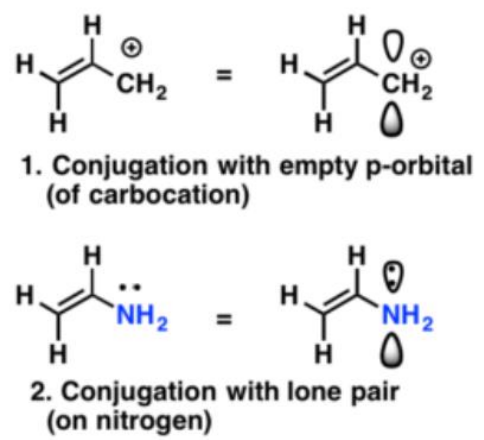
Conjugação



- A formação de um sistema π por orbitais p em átomos adjacentes permite a deslocalização dos elétrons
- A estabilização de espécies em que pode haver deslocalização de elétrons em um sistema π denomina-se **conjugação**
- Os orbitais p podem ser orbitais de uma ligação π, orbitais vazios (carbocátions), semipreenchidos (radicais) ou preenchidos (pares de elétrons livres)

12

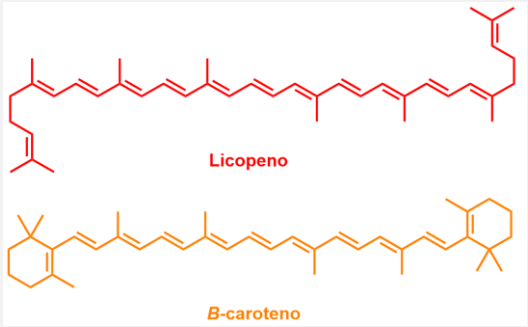
Conjugação



13

Efeitos da conjugação

- Cor
- Estabilização *x* aumento da reatividade



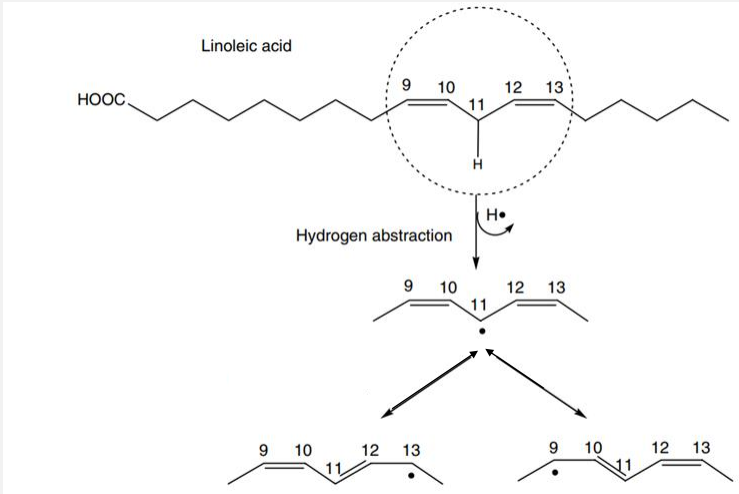
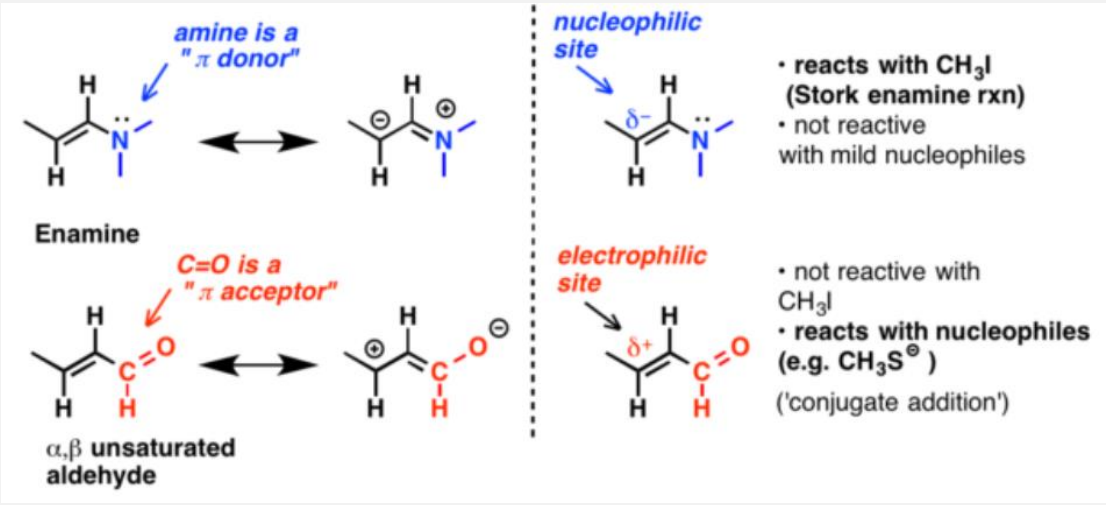


FIGURE 4.22 The initiation step of lipid oxidation for linoleic acid.

14

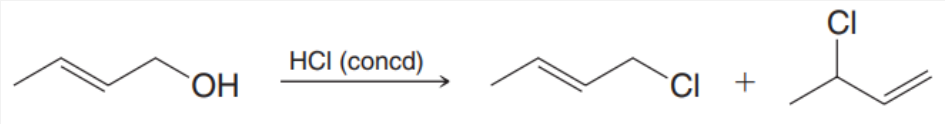
Efeitos da conjugação



15

Exercício - Conjugação

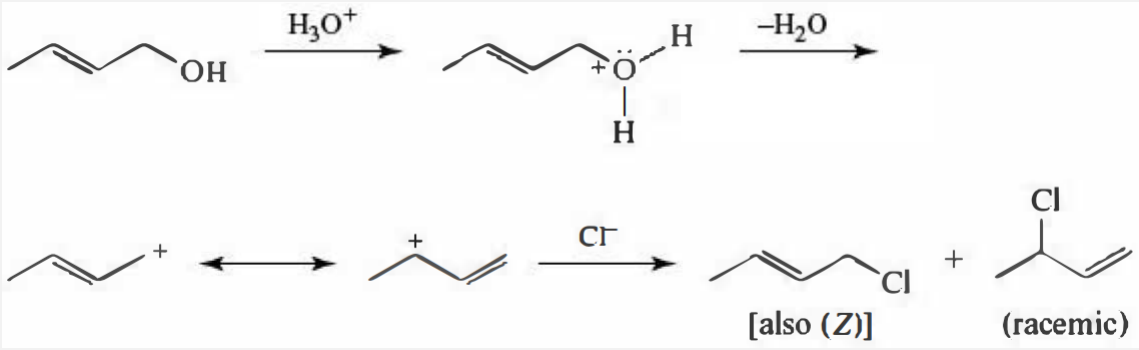
Forneça um mecanismo que explique a seguinte reação:



16

Exercício - Conjugação

Resposta



17

Exercício - Conjugação

TABLE 5.2 R—H → $R^+ + H^-$ Dissociation Energies in the Gas Phase

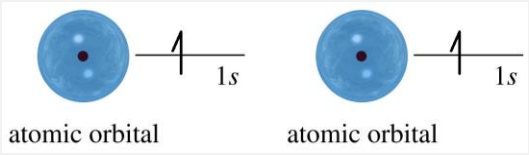
Ion	$D(R^+—H^-)$ kcal mol^{-1}	$D(R^+—H^-)$ kJ mol^{-1}	Reference
CH_3^+	314.6	1316	76
$C_2H_5^+$	276.7	1158	76
$(CH_3)_2CH^+$	249.2	1043	76
$(CH_3)_3C^+$	231.9	970.3	76
$C_6H_5^+$	294	1230	77
$H_2C{=}CH^+$	287	1200	77,78
$H_2C{=}CH{-}CH_2^+$	256	1070	77
Cyclopentyl	246	1030	77
$C_6H_5CH_2^+$	238	996	77
CH_3CHO	230	962	77

March's Advanced Organic Chemistry, 7th ed, 2013. Wiley.

18

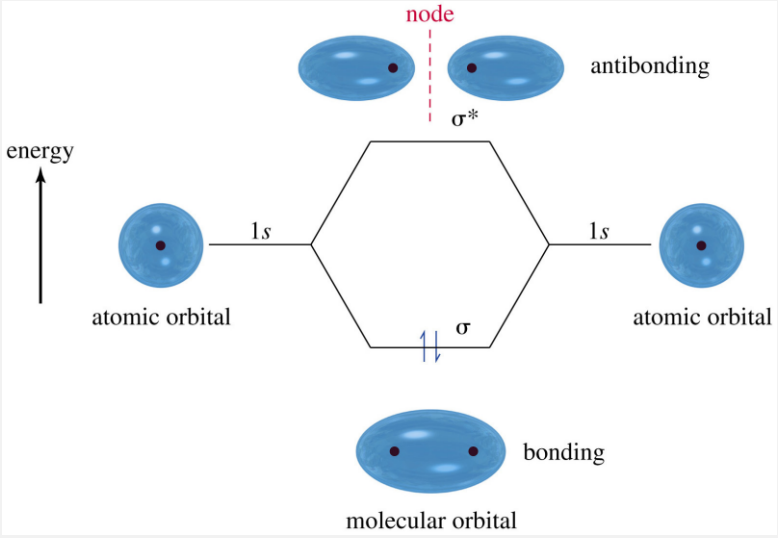
Orbitais moleculares

- Até agora, usamos estruturas de Lewis e ressonância para tratar a energia de forma qualitativa
- Teoria dos orbitais moleculares: outra forma de resolver a equação de Schrödinger e descrever a ligação química
- Todos os átomos contribuem para os OM - deslocalização
- Aproximação OM-CLOA
- Exemplo: H_2



19

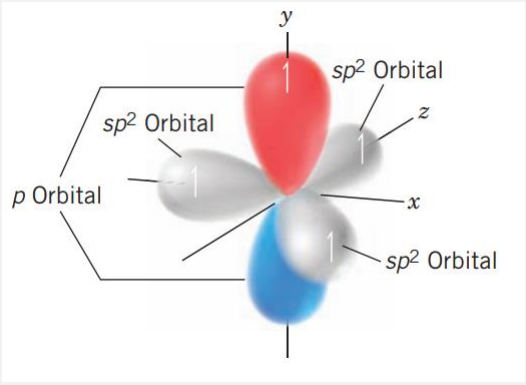
Orbitais moleculares

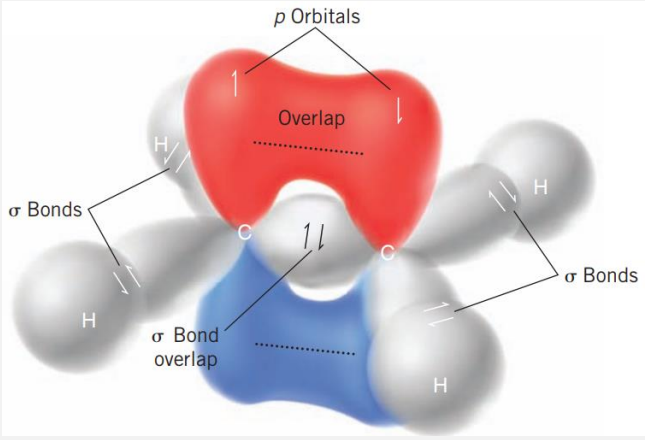


- Elétrons na região ligante = estabilidade
- Um elétron pode ser excitado para o próximo nível de energia
- Elétrons no orbital σ* promovem repulsão e, portanto, desestabilização

20

Eteno: simetria

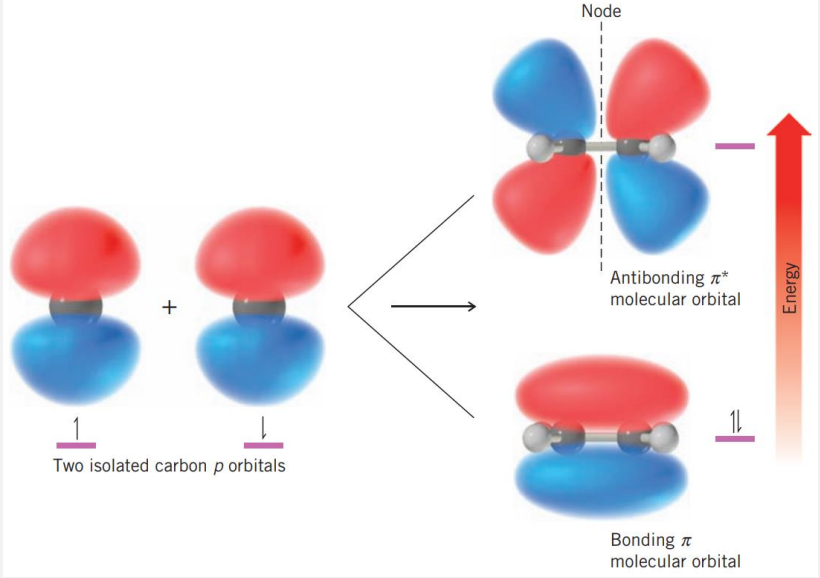


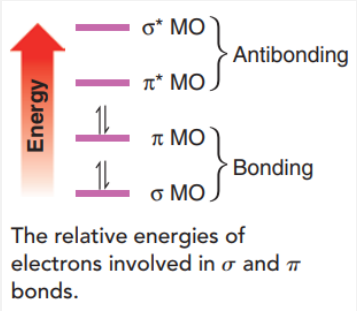


- Orbitais σ e π são perpendiculares e podem ser tratados separadamente

21

Ligação π no eteno

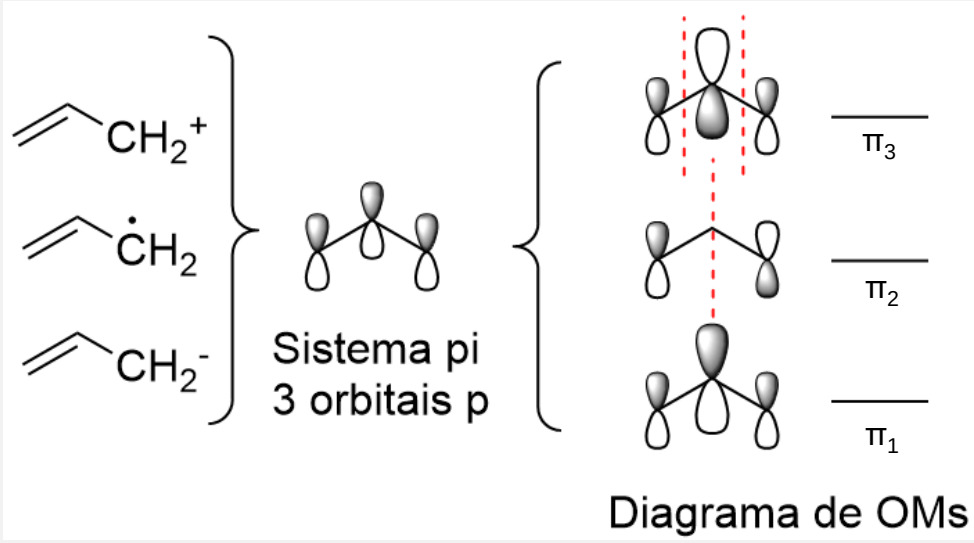




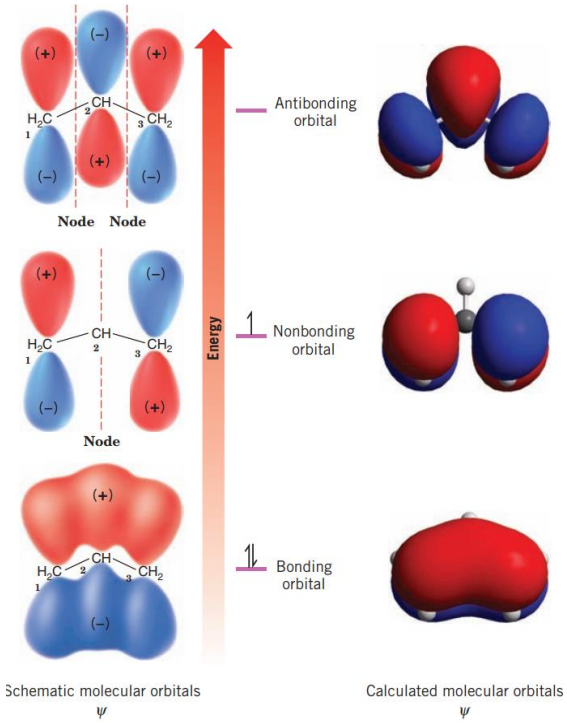
The relative energies of electrons involved in σ and π bonds.

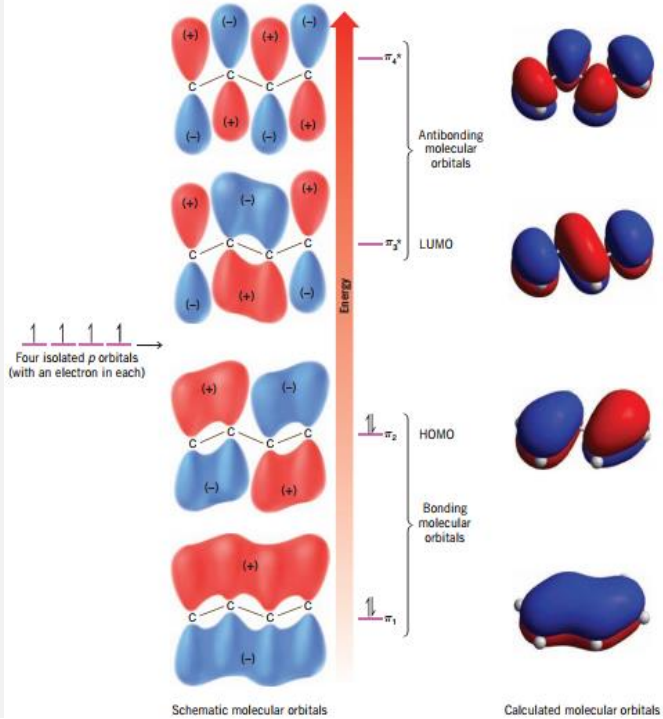
22

OMs – sistemas conjugados



23





OMs – sistemas conjugados

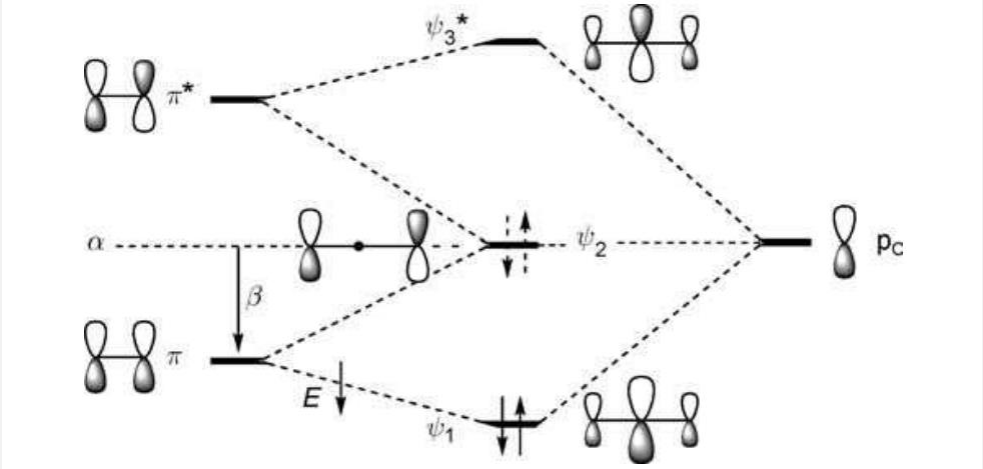


Fig. 1.28 The allyl system by interaction of a p orbital with π and π^* orbitals

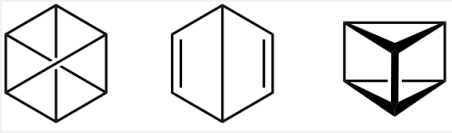
25

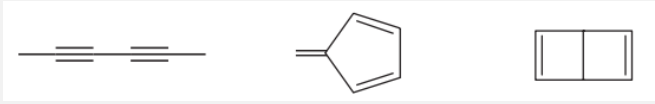
Benzeno

- 1860: Fórmula = C_6H_6, altamente insaturado, mas pouco reativo
- Não reage com HX como os alcenos
- Hidrogênios equivalentes: monossubstituição fornece só um produto
- Não reage com Br_2 puro, mas, na presença de catalisador ($FeBr_3$), reage formando um produto de substituição (e não adição), que não apresenta estereoisômeros

26

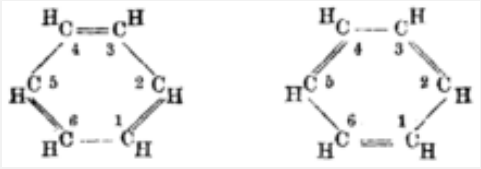
Isômeros e estruturas possíveis



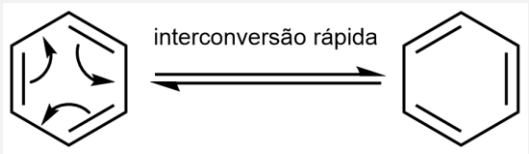


E outras **217** fórmulas possíveis com a fórmula C_6H_6

1865: Estrutura proposta por Kekulé



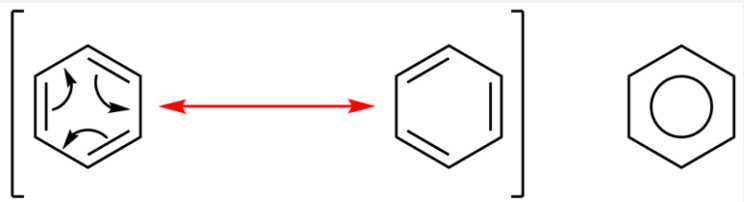
1872: Nova proposta por Kekulé: Rápida interconversão = somente um isômero orto

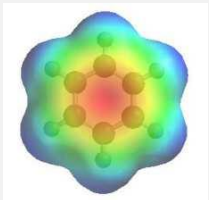


27

Benzeno – hoje

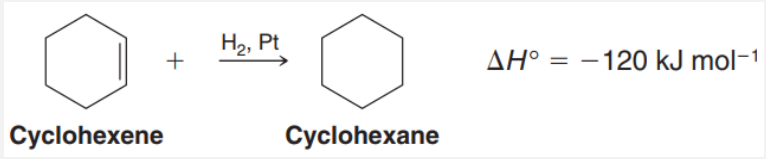
- Forma hexagonal plana
- Seis átomos de carbono trigonais (sp^2), cada um ligado a um H, com a ligação C—H no plano do anel
- Todas as distâncias de ligação do anel são de 1.39 Å (compare com C–C = 1.47 Å e C=C 1.33 Å). Os deslocamentos químicos de ^{13}C-RMN e ^{1}H-RMN são todos iguais (δ_C 128.5 ppm, δ_H 7.16 ppm).

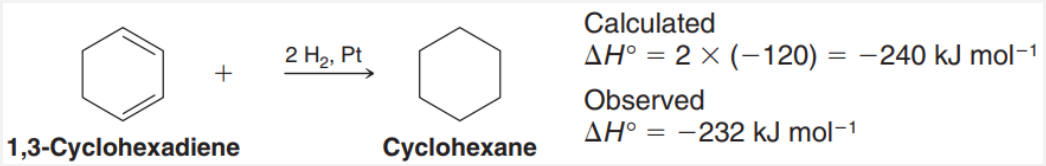


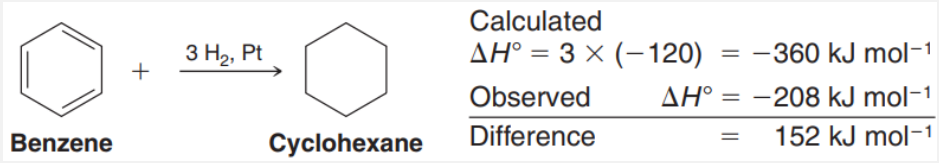


28

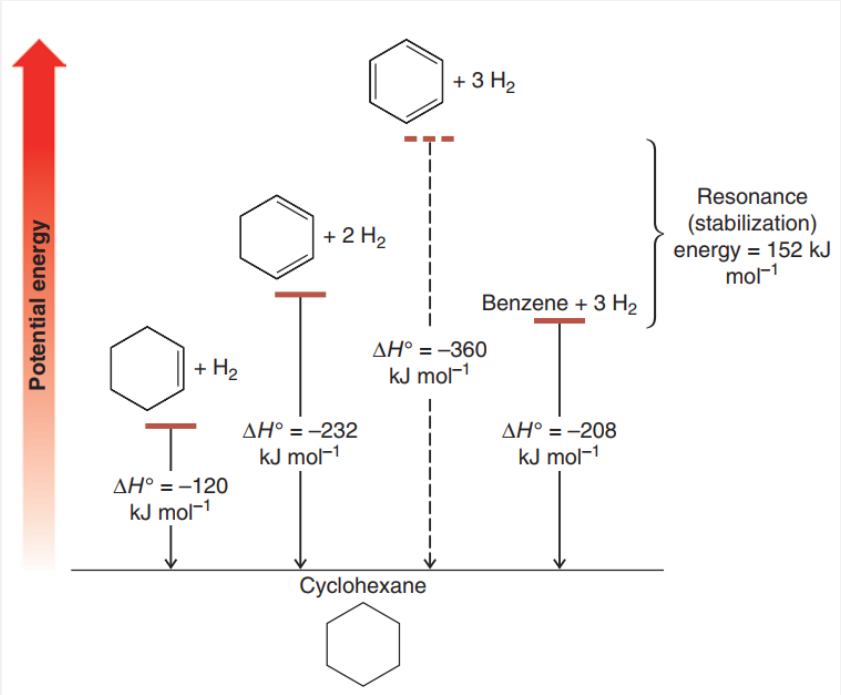
Benzeno – estabilidade







29



30

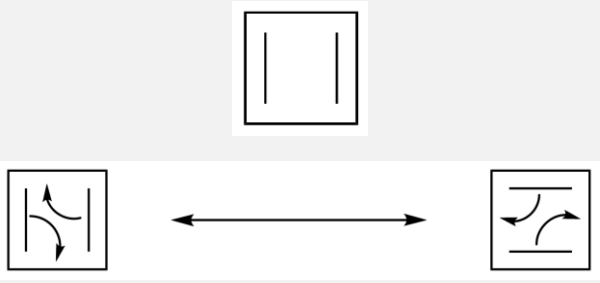
Aromaticidade

- Necessário: Elétrons deslocalizados em um sistema π **cíclico**
- Espécie aromática é muito estável – alta energia de ressonância
- Apesar de serem insaturados, e terem elétrons em orbitais π, não reagem como os alcenos, e necessitam de condições mais extremas (temperatura alta, catalisador)
- Reações de substituição em vez de adição – adição quebraria o sistema π cíclico e a aromaticidade

31

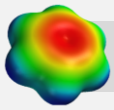
Anti-aromaticidade

- Nem sempre um sistema π cíclico conjugado é estável.
- Exemplo: ciclobutadieno



Altamente instável a T > 35 K e na presença de luz

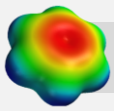
32



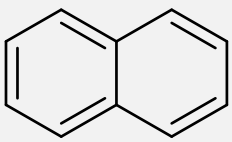
Os 4 requisitos para a aromaticidade

1) Sistema cíclico
   - *Compostos acíclicos não podem ser aromáticos*
2) Totalmente conjugado
   - *O anel deve possuir somente átomos com hibridização sp^2*
3) Átomos coplanares
   - *Para garantir a sobreposição dos orbitais p*
4) Regra de Hückel: *4n+2* elétrons no sistema π
   - *n = 0, 1, 2, 3..., **não** é uma propriedade da molécula*
   - *Se 4n elétrons – instabilidade: antiaromáticas/não-aromáticas*

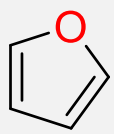
33



Moléculas aromáticas



naftaleno

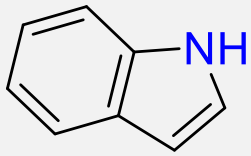


furano

Qual a hibridização do O?

34

Moléculas aromáticas

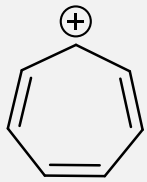


indol

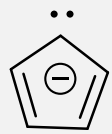
piridina

35

Moléculas aromáticas



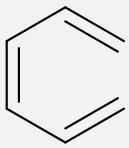
íon tropílio



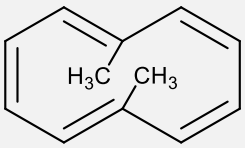
íon ciclopentadienil

36

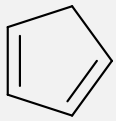
Critérios para aromaticidade



não cíclica = n.a



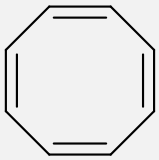
10 e⁻, não plana = n.a



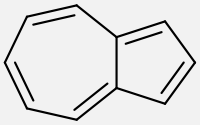
não-conjugada = n.a

Regras:
1. Cíclico
2. Conjugado
3. Átomos coplanares
4. 4n+2 elétrons no sistema π

4 e⁻, plana, conjugada = anti-a



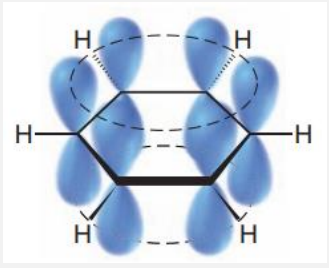
8 e⁻, mas pode sair do plano = n.a



azuleno = aromático

37

Diagrama de OMs – benzeno



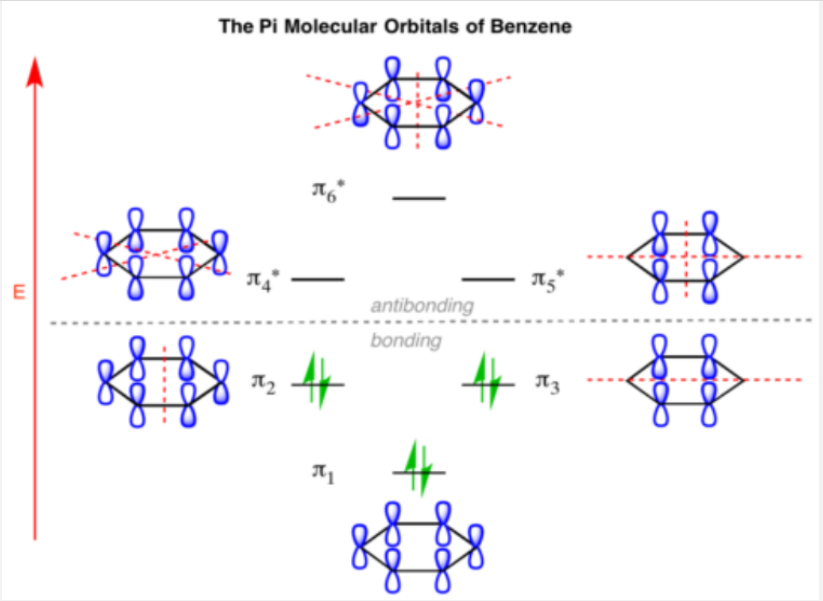
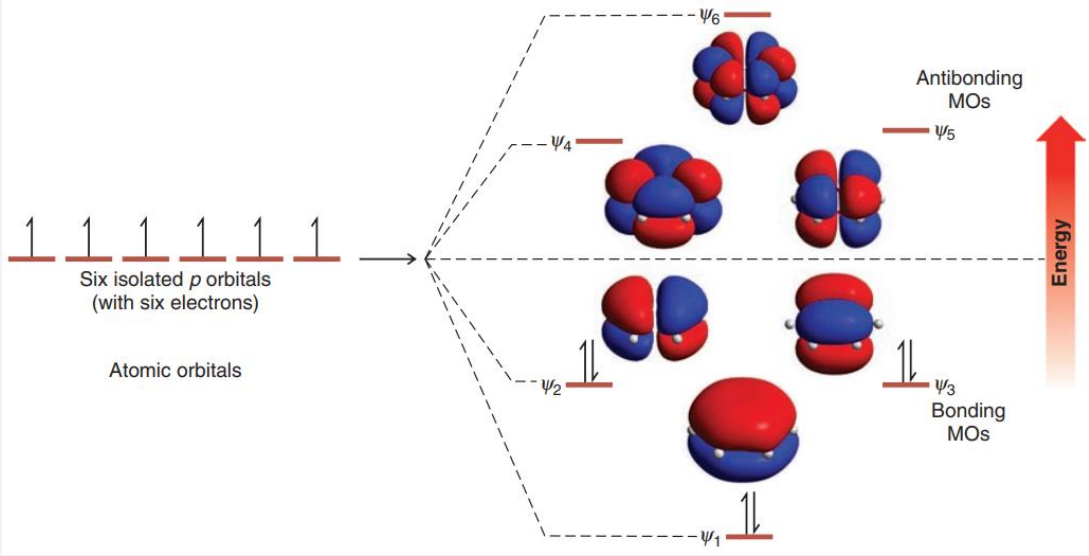
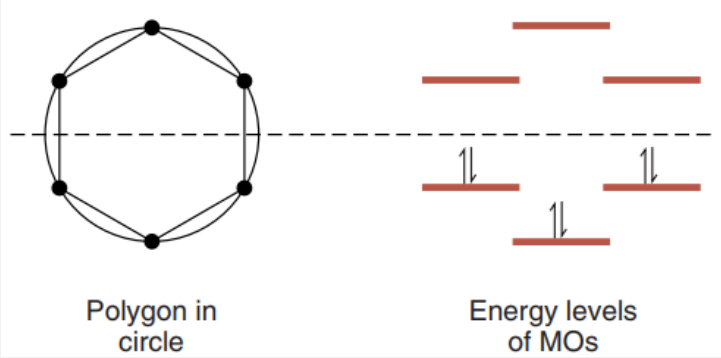


Diagrama de OMs – benzeno



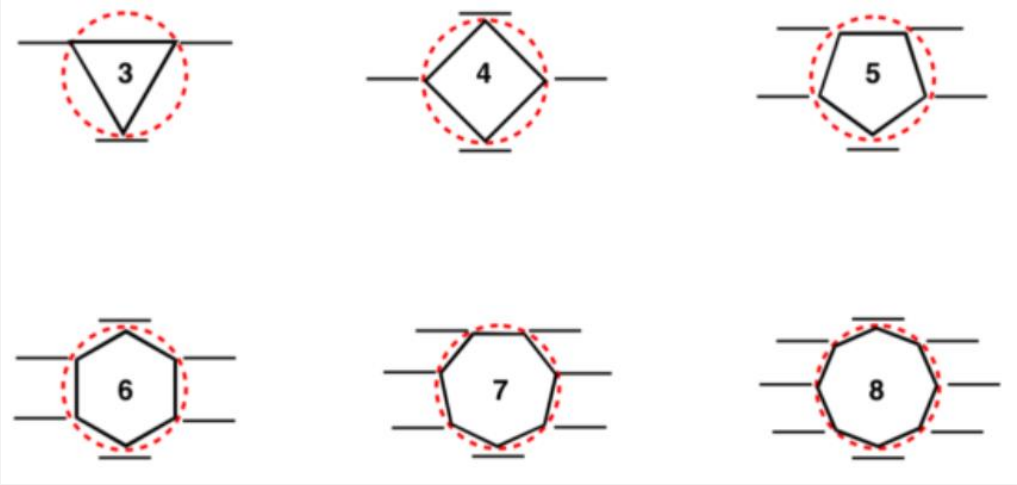
39

Diagramas de Frost – Método do polígono



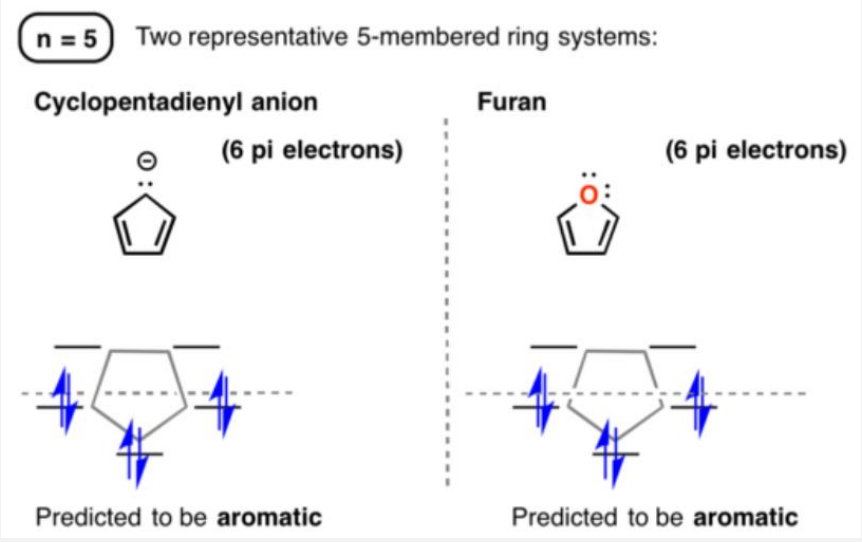
40

Diagramas de Frost – Método do polígono



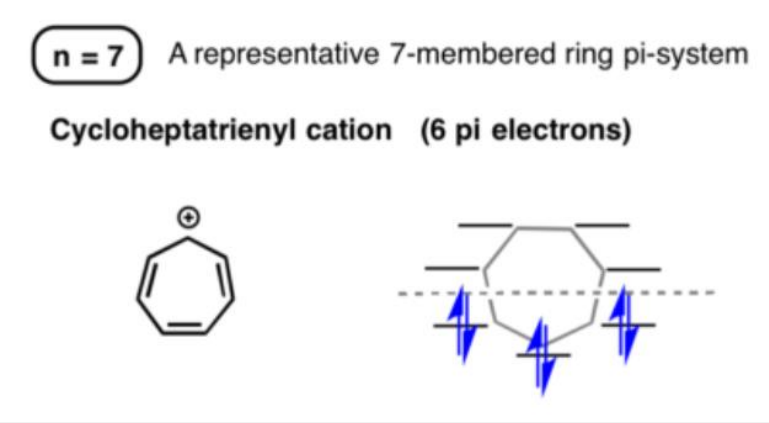
41

Diagramas de Frost



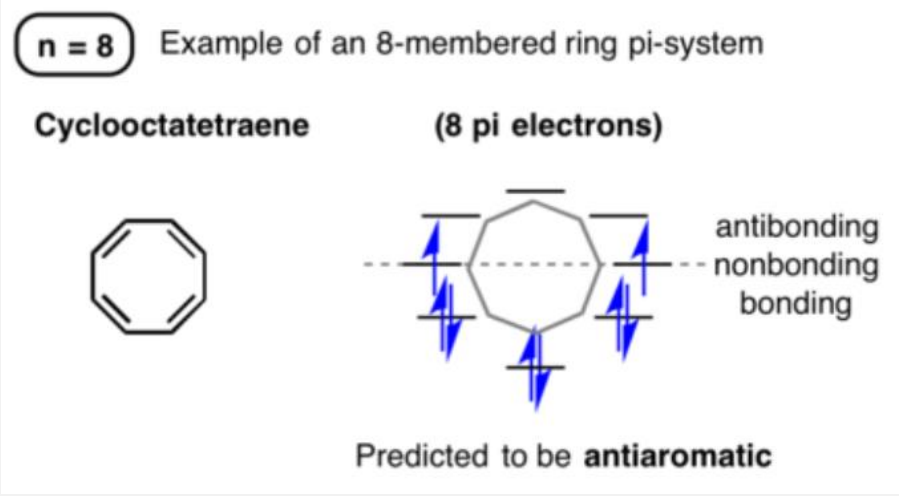
42

Diagramas de Frost



43

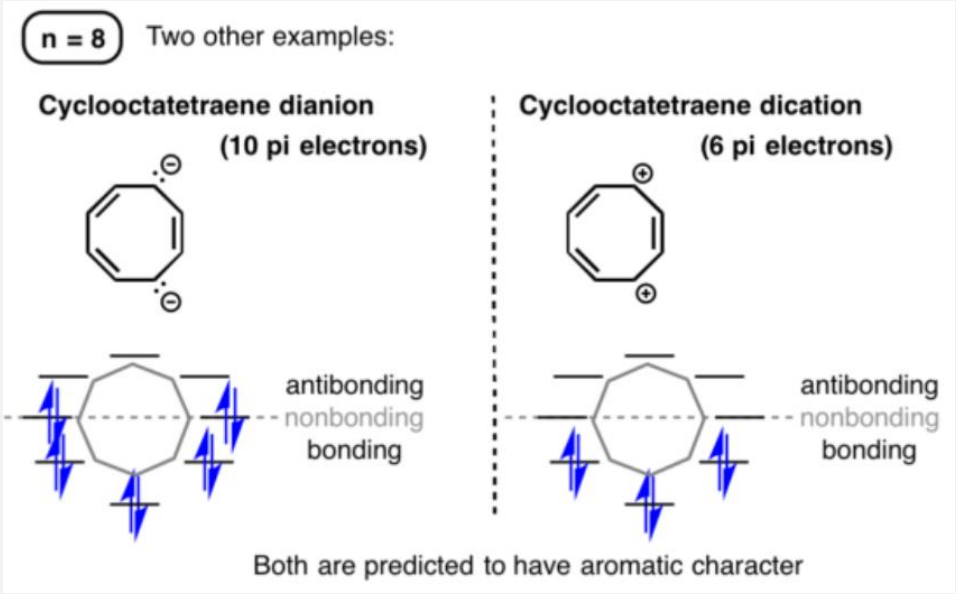
Diagramas de Frost



Exercício: Existe algum derivado aromático do ciclooctatetraeno?

44

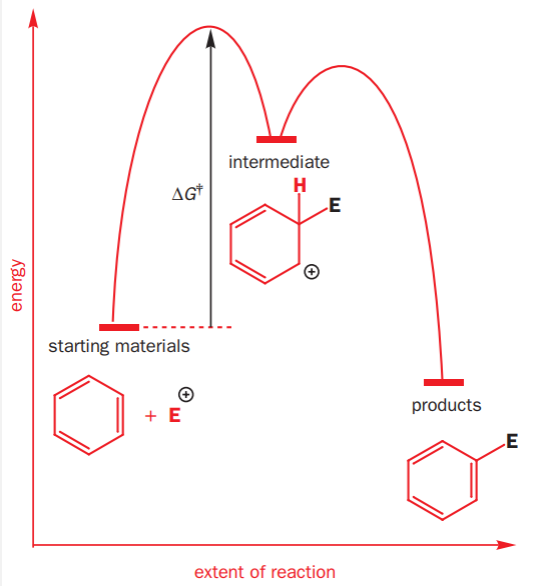
Diagramas de Frost



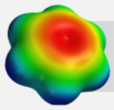
45

Adição eletrofílica em aromáticos

- Estado de transição perde a aromaticidade = aumento de energia
- Dois produtos possíveis a partir do estado de transição: adição e eliminação



46



Referências

- Solomons, T. W. G., & Fryhle, C. B. (2011). Organic chemistry. Hoboken, NJ: Wiley.
- Clayden, J., Greeves, N., & Warren, S. G. (2012). *Organic chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- Allinger, N. L., Cava, M. P., Jongh, D. C., Johnson, C. R., Lebel, N. A., Stevens, C. L., Alencastro, R. B., Pinho, L. R. N. (1976). *Química orgânica*. Rio de Janeiro: LTC.
- https://www.masterorganicchemistry.com/

47