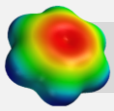
Introdução a compostos aromáticos

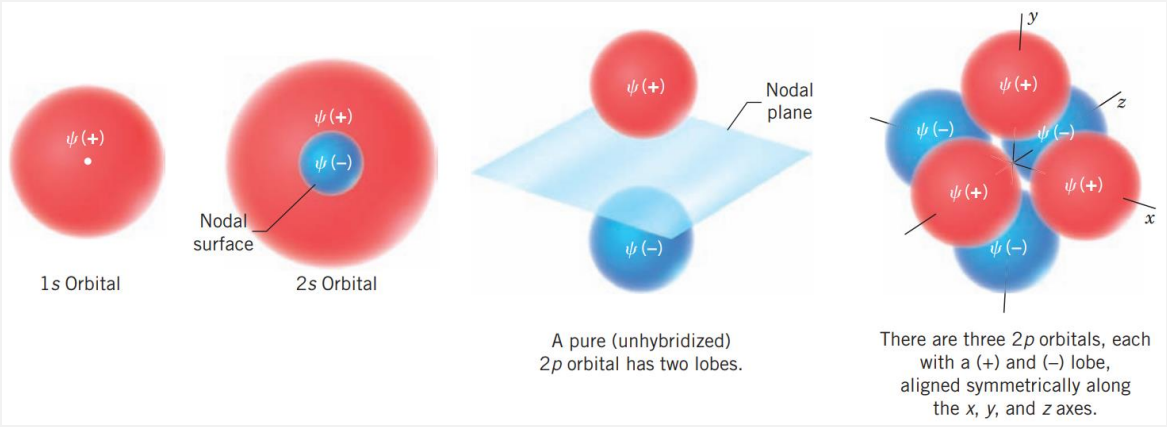


Tópicos

- 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

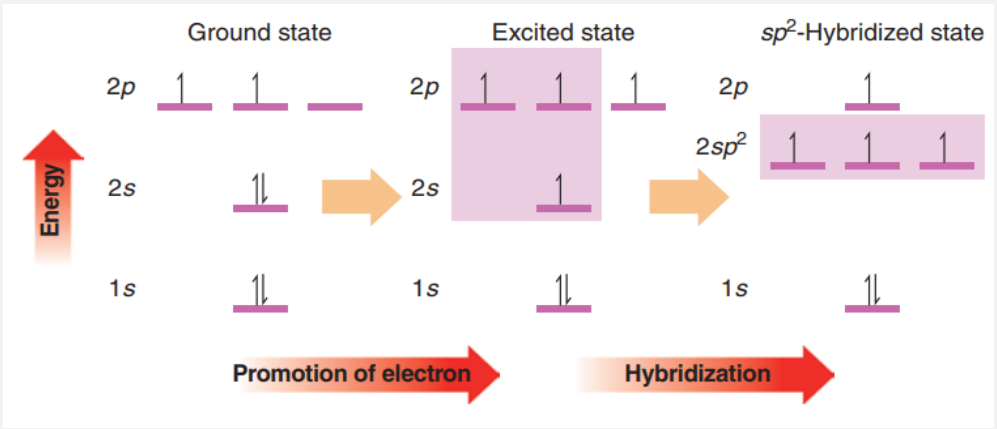
Orbitais



3

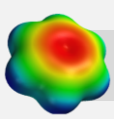
Hibridização

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

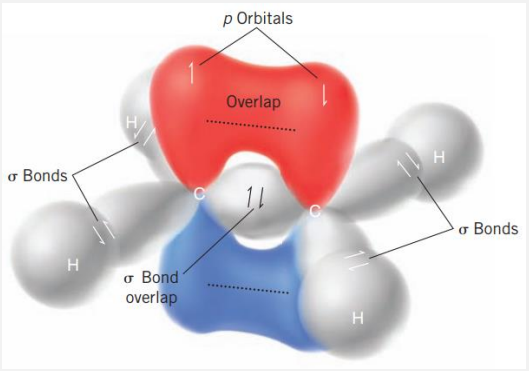


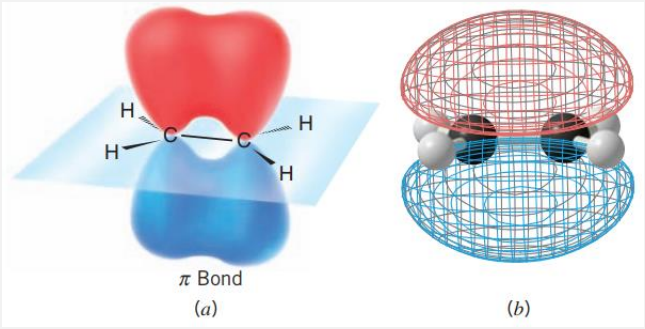
Explica propriedades como geometria, força de ligação, acidez/basicidade

4



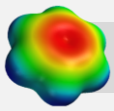
Eteno e ligação π





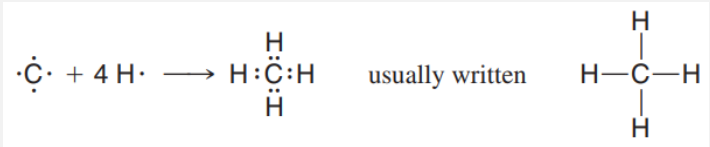
- Ligação π = sobreposição lateral de orbitais p
- Mais fraca que uma ligação σ – reatividade

5

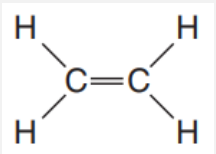


Estruturas de Lewis

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



- Eteno: ligação π

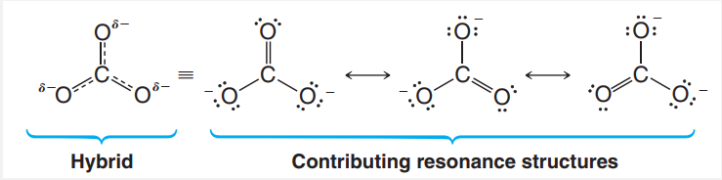


6

Ressonância

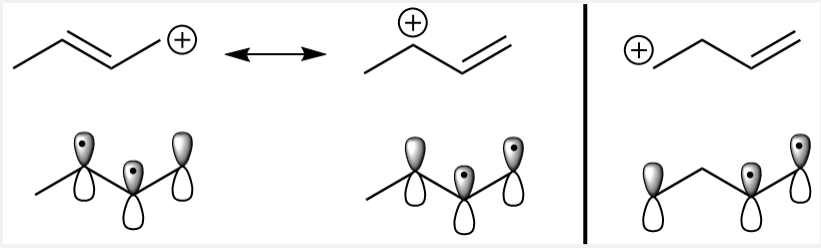
Se uma espécie pode ser representada por duas ou mais estruturas de Lewis que diferem somente na posição dos elétrons:

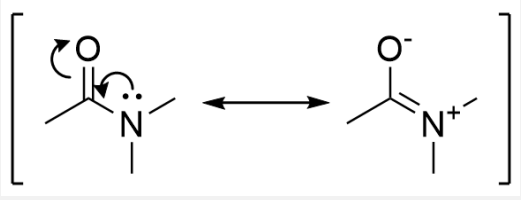
- A espécie “real” é um híbrido de ressonância
- Sua energia é menor que a das estruturas de ressonância
- A contribuição de cada estrutura de ressonância depende de sua energia: menor energia = maior contribuição

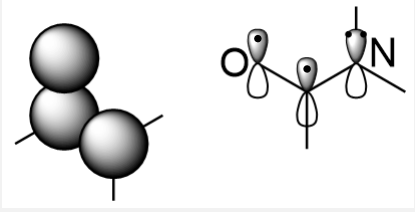


7

Ressonância







8

Ressonância – Regras

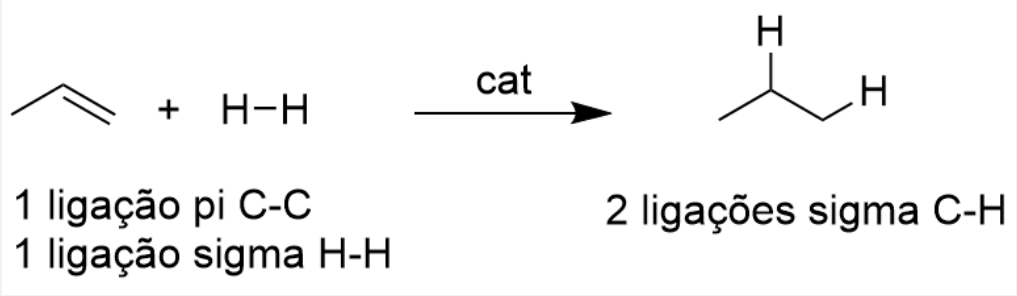
1. Estruturas de ressonância só existem no papel e não representam movimento de elétrons

   - 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

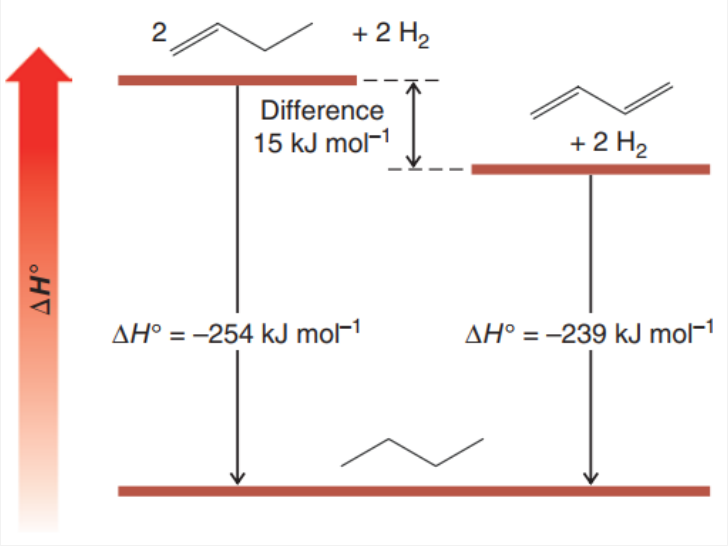
Entalpia de hidrogenação



Libera ou consome energia?

10

Conjugação



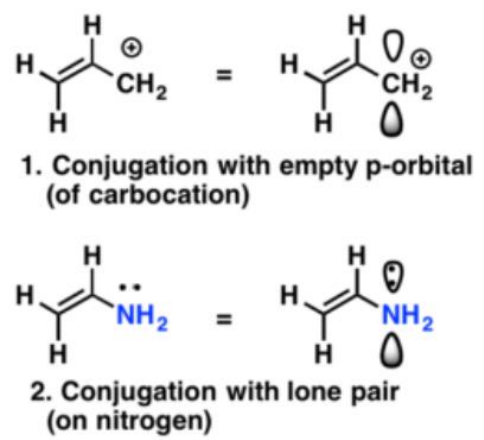
11

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)

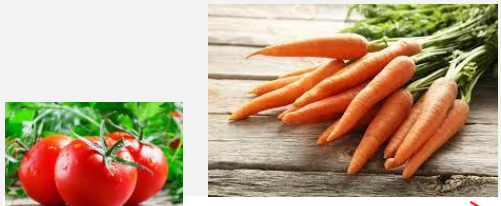
12

Conjugação



13

Efeitos da conjugação



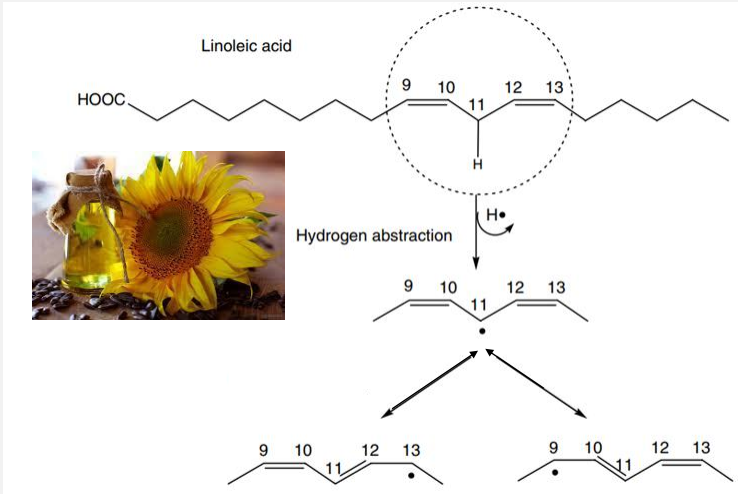
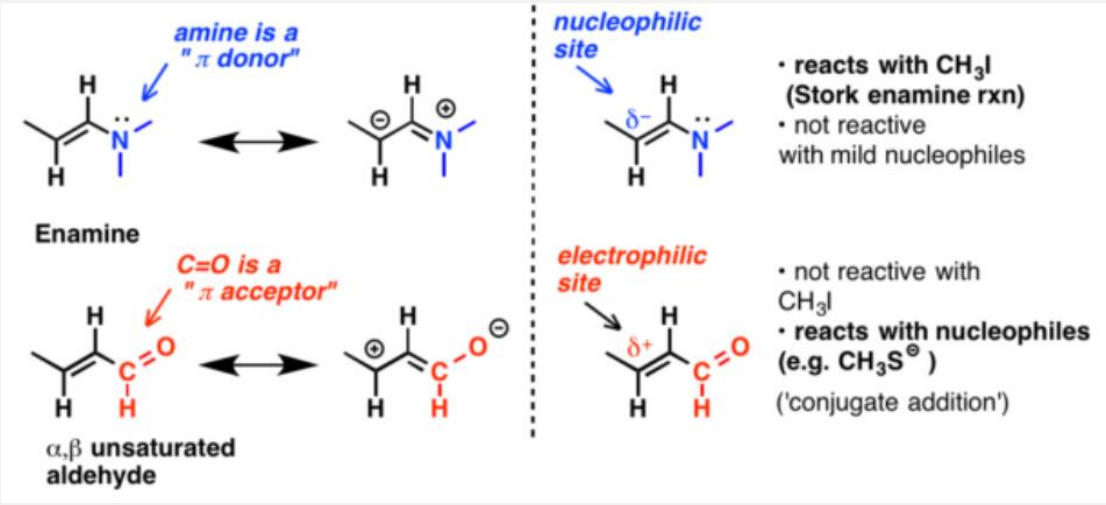


FIGURE 4.22 The initiation step of lipid oxidation for linoleic acid.

14

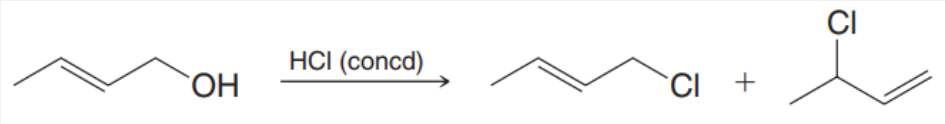
Efeitos da conjugação



15

Exercício - Conjugação

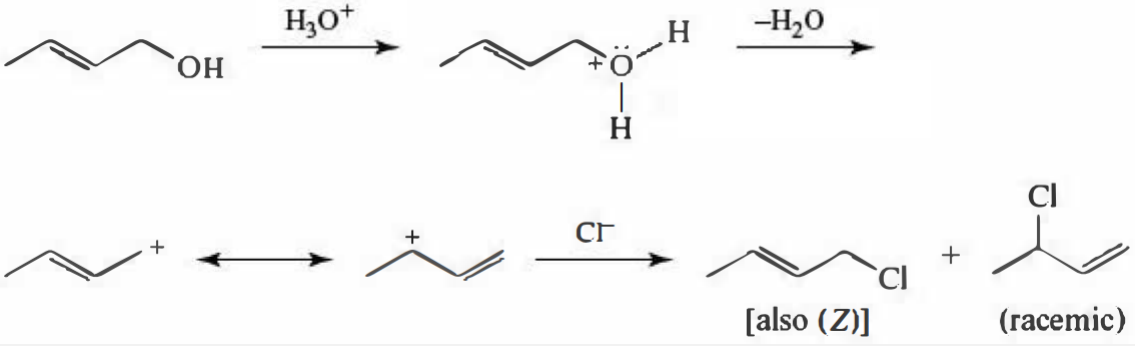
Forneça um mecanismo que explique a seguinte reação:



16

Exercício - Conjugação

Resposta



Exercício - Conjugação

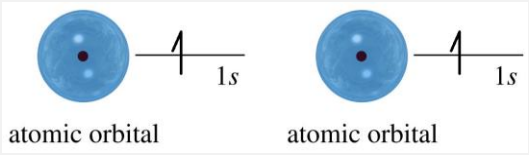
TABLE 5.2 R—H → $R^+ + H^-$ Dissociation Energies in the Gas Phase

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.

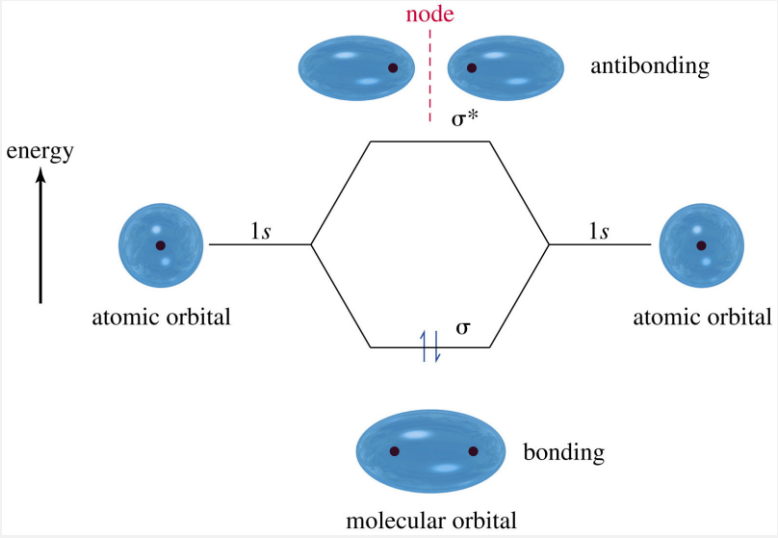
Orbitais moleculares

- 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 MO - deslocalização
- Aproximação MO-LCAO
- Exemplo: H_2



19

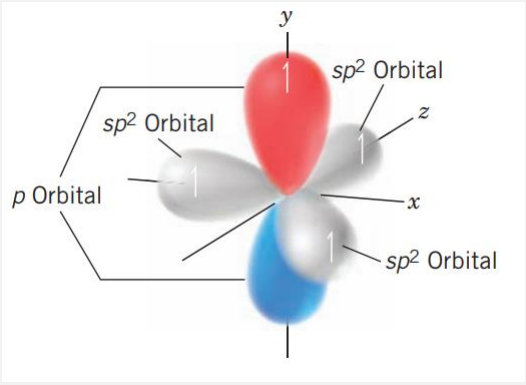
Orbitais moleculares

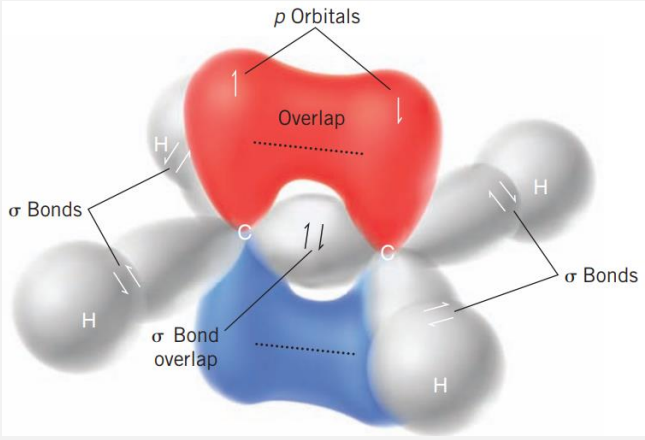


- Elétrons na região ligante = estabilidade
- Um elétron pode ser excitado para o próximo nível de energia
- Elétrons no orbital σ* promovem repulsão e, portanto, desestabilização

20

Eteno: simetria

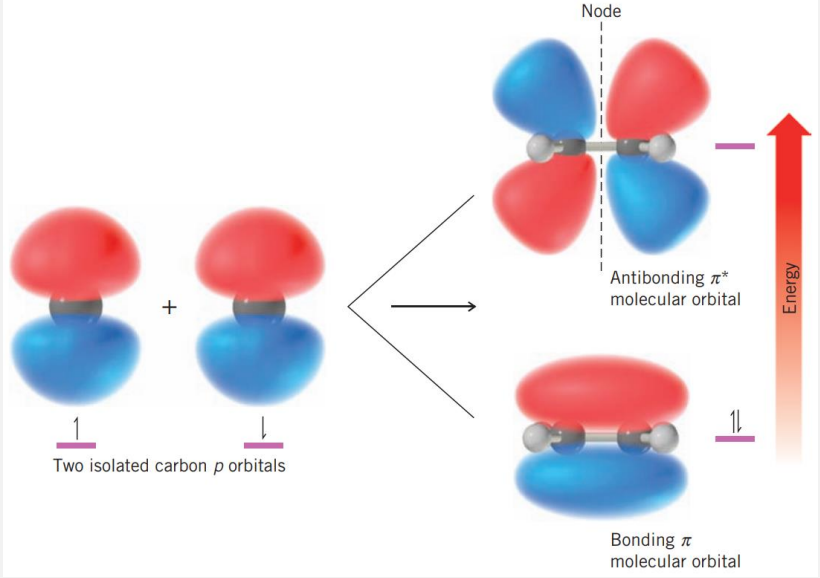


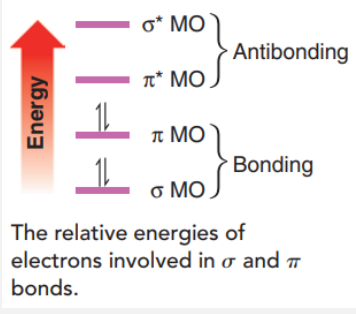


- Orbitais σ e π são perpendiculares e podem ser tratados separadamente

21

Ligação π no eteno

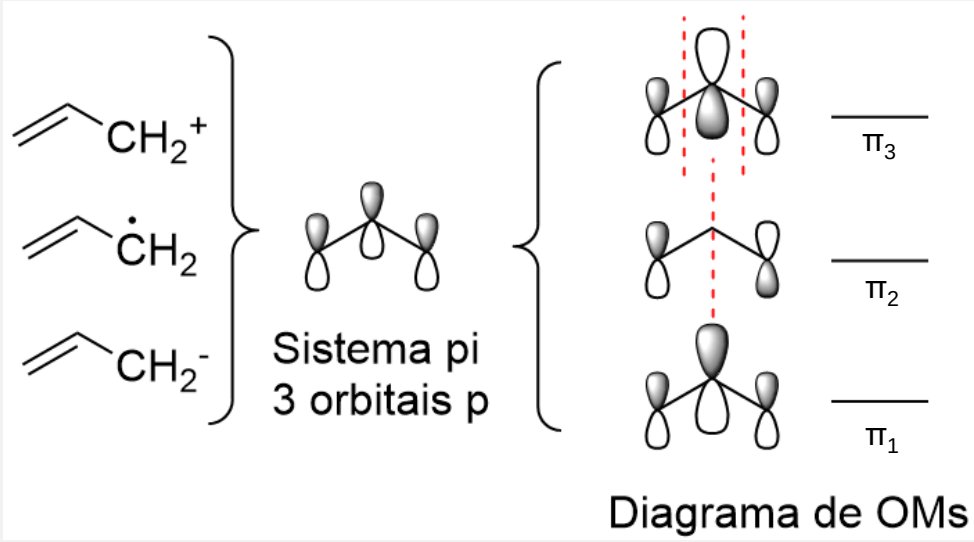




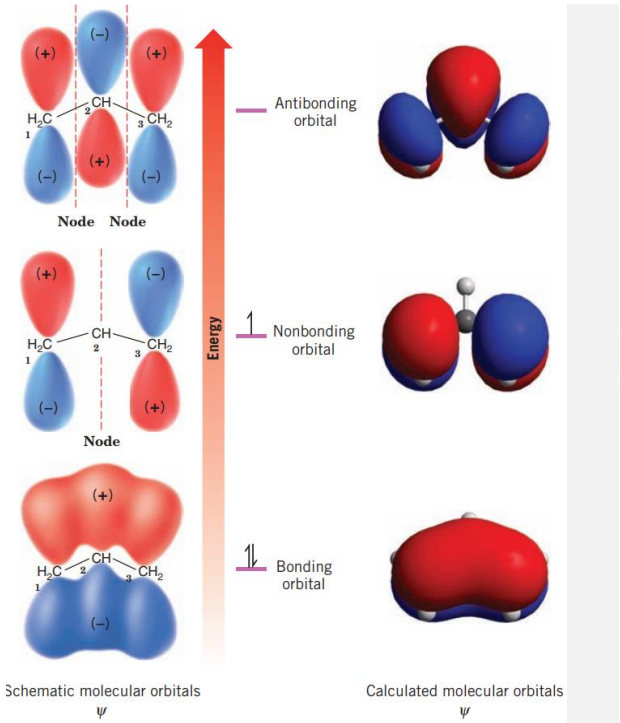
The relative energies of electrons involved in σ and π bonds.

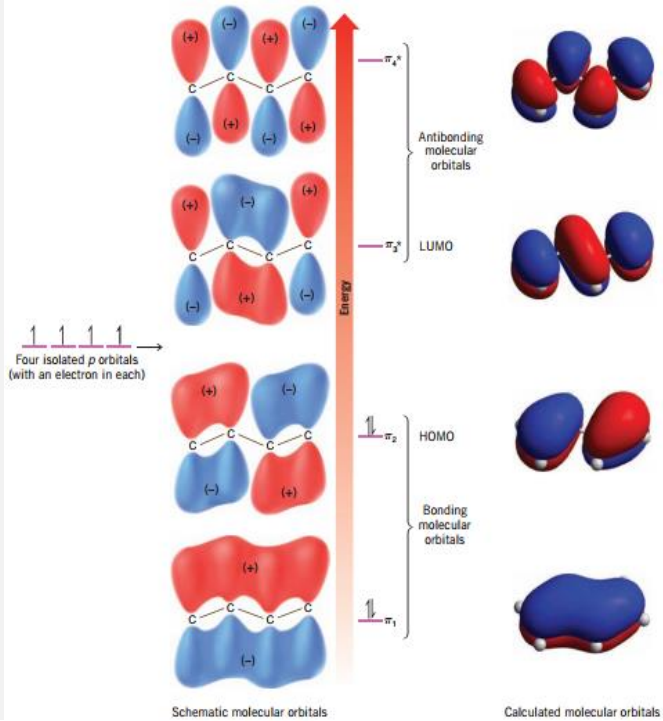
22

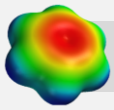
OMs – sistemas conjugados



23



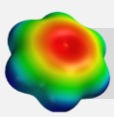




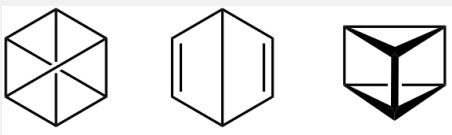
Benzeno

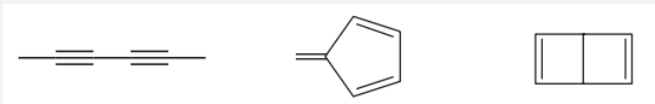
- 1860: Fórmula = C_6H_6, altamente insaturado, mas pouco reativo
- Não reage com HX como os alcenos
- Hidrogênios equivalentes: monossubstituição fornece só um produto
- Não reage com Br_2 puro, mas, na presença de catalisador ($FeBr_3$), reage formando um produto de substituição (e não adição), que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

25



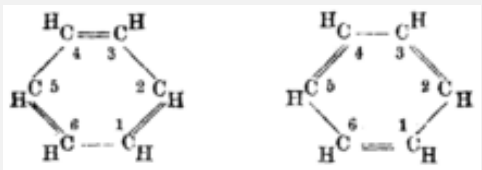
Isômeros e estruturas possíveis



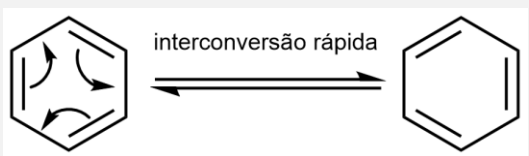


E outras **217** fórmulas possíveis com a fórmula C_6H_6

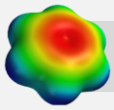
1865: Estrutura proposta por Kekulé



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

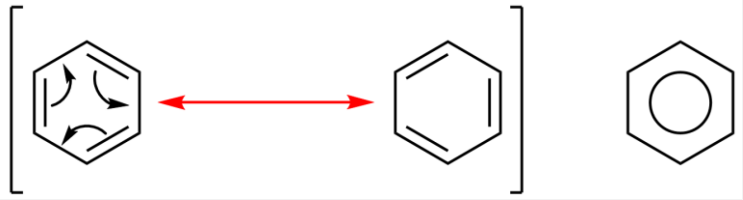


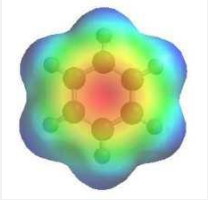
26



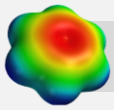
Benzeno – hoje

- 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).

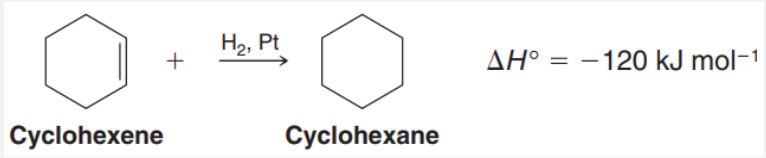


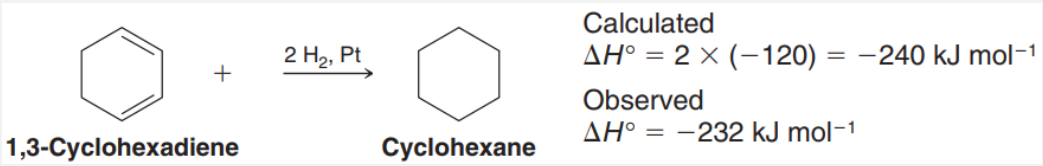


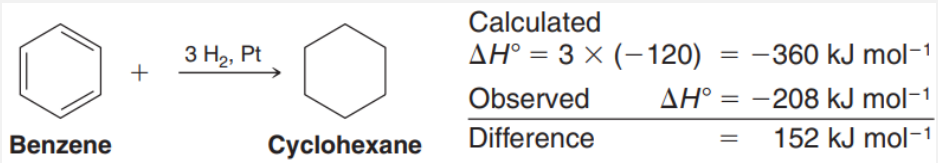
27



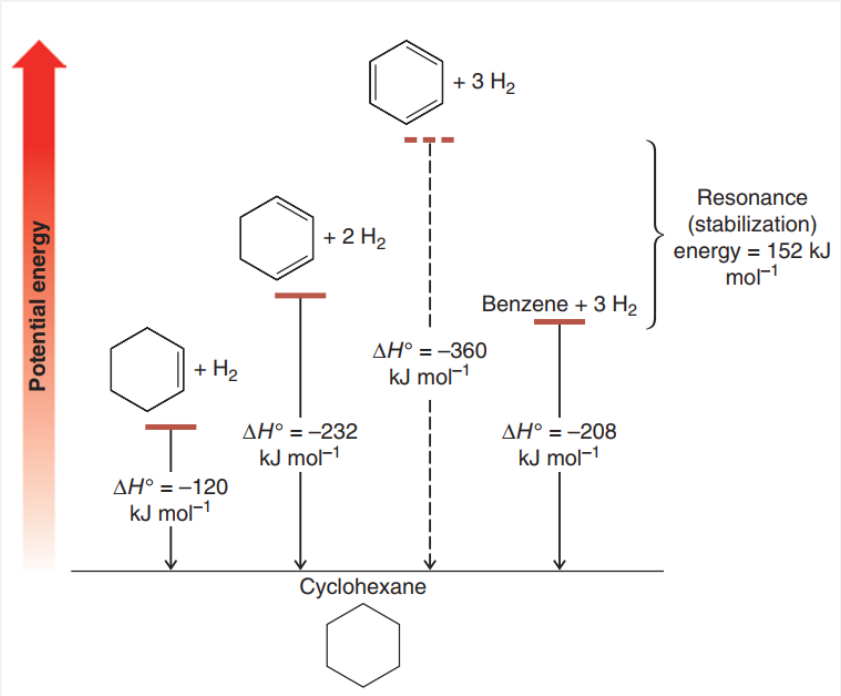
Benzeno – estabilidade



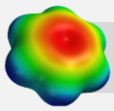




28



29



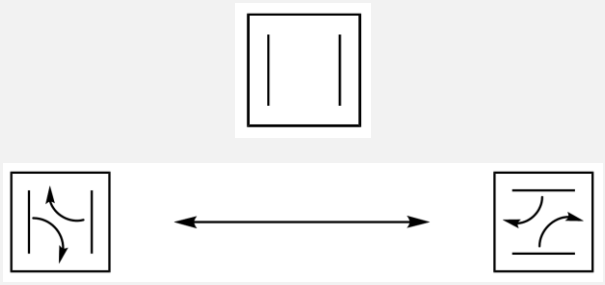
Aromaticidade

- 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

30

Anti-aromaticidade

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



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

31

Os 4 requisitos para a aromaticidade

1) Sistema cíclico
   - *Compostos acíclicos não podem ser aromáticos*

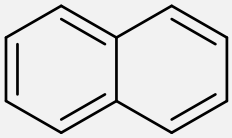
2) Totalmente conjugado
   - *O anel deve possuir somente átomos com hibridização sp^2*

3) Átomos coplanares
   - *Para garantir a sobreposição dos orbitais p*

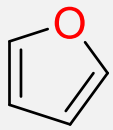
4) Regra de Hückel: *4n+2* elétrons no sistema π
   - *n = 0, 1, 2, 3..., **não** é uma propriedade da molécula*
   - *Se 4n elétrons – instabilidade: antiaromáticas/não-aromáticas*

32

Moléculas aromáticas



naftaleno

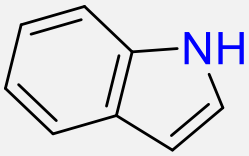


furano

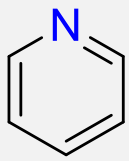
Qual a hibridização do O?

33

Moléculas aromáticas



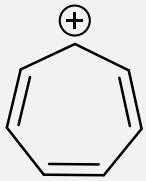
indol



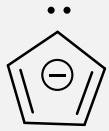
piridina

34

Moléculas aromáticas



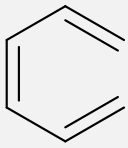
íon tropílio



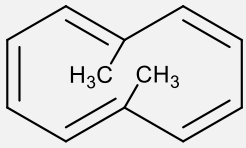
íon ciclopentadienil

35

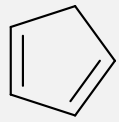
Critérios para aromaticidade



não cíclica = n.a



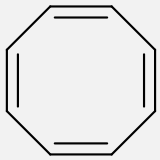
10 e^-, não plana = n.a



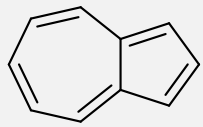
não-conjugada = n.a

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

4 e^-, plana, conjugada = anti-a



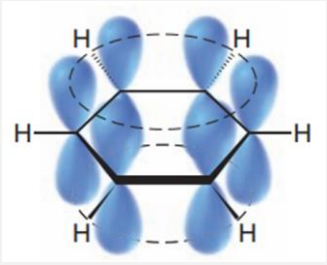
8 e^-, mas pode sair do plano = n.a



azuleno = aromático

36

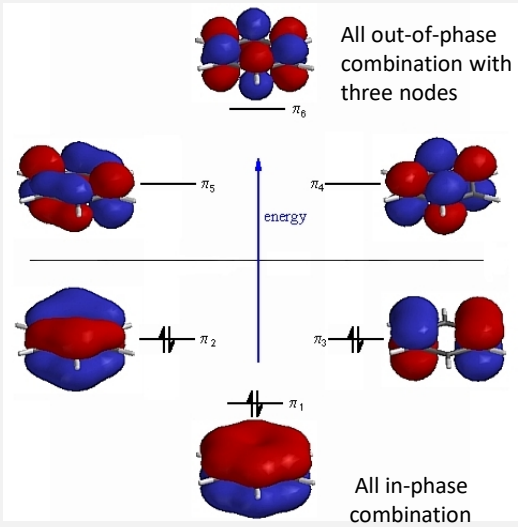
Diagrama de MOs – benzeno



All of the 6 π electrons completely fill the three bonding orbitals

This is referred to as a closed shell π-electron configuration.

Aromaticity



All out-of-phase combination with three nodes

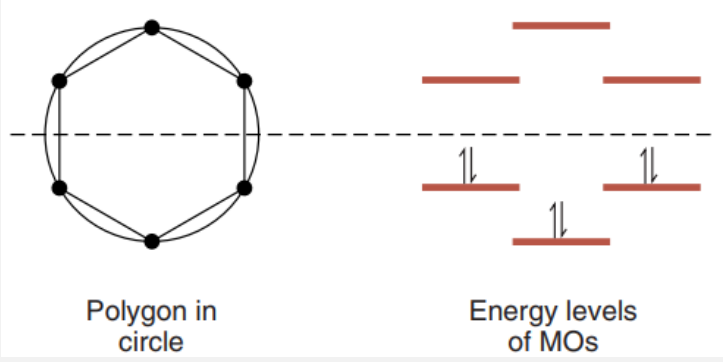
There are anti-bonding each with two nodes

There are still bonding, but each with one node

All in-phase combination

37

Diagramas de Frost – Método do polígono

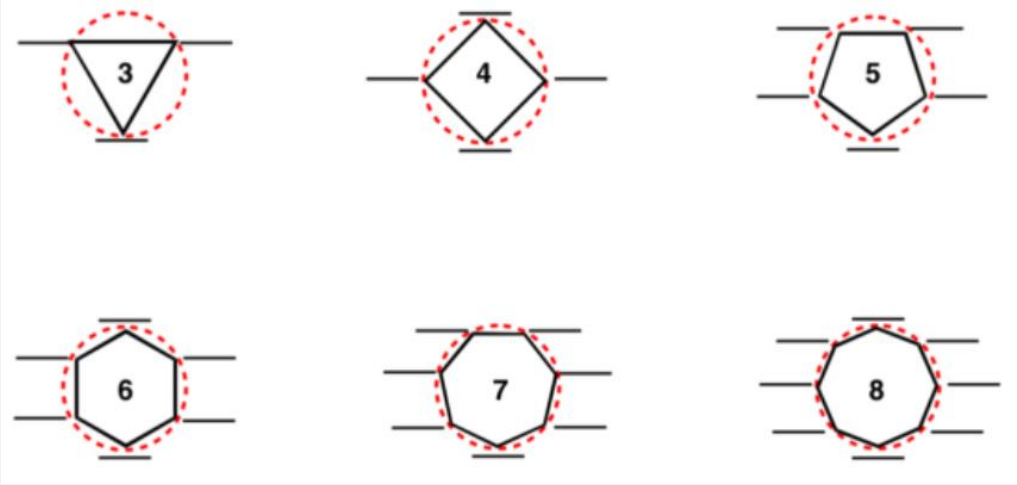


Polygon in circle

Energy levels of MOs

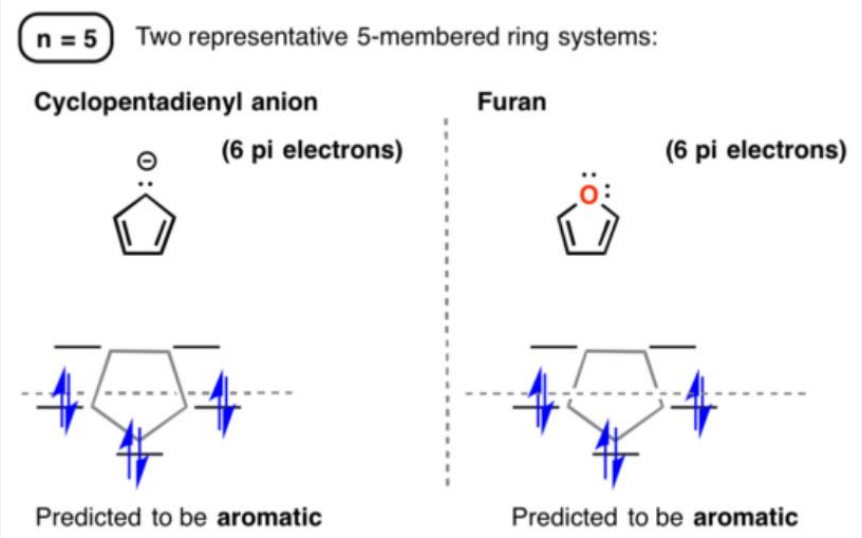
38

Diagramas de Frost – Método do polígono



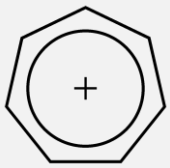
39

Diagramas de Frost

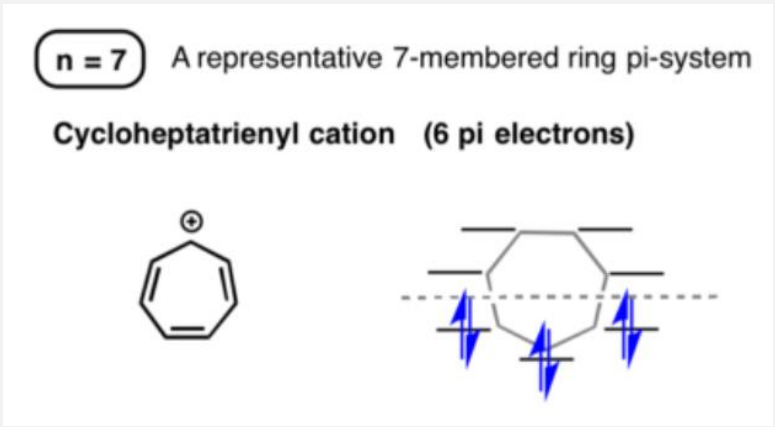


40

Diagramas de Frost

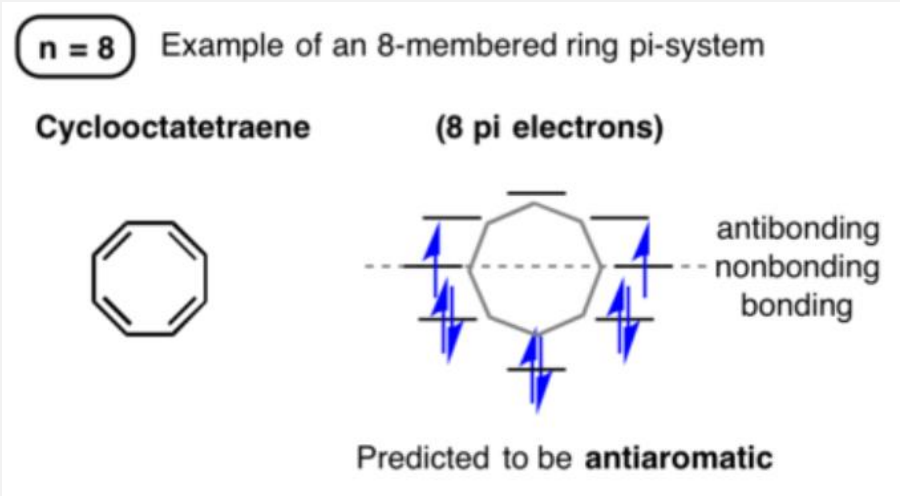


Íon tropílio



41

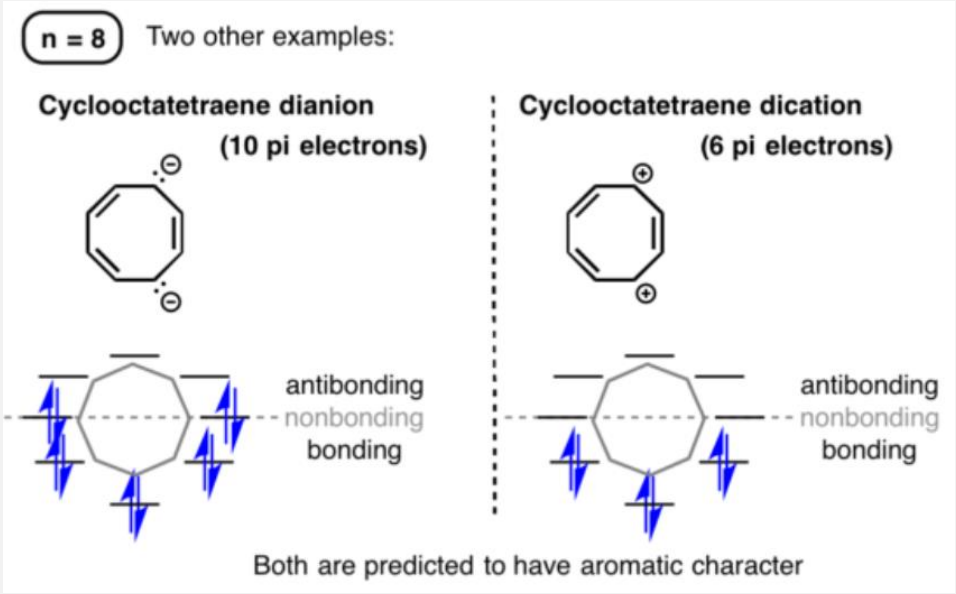
Diagramas de Frost



Exercício: Existe algum derivado aromático do ciclooctatetraeno?

42

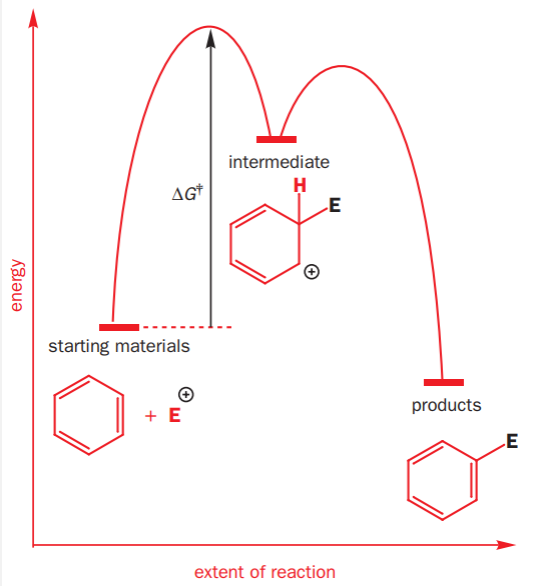
Diagramas de Frost



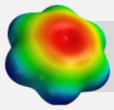
43

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



44



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/