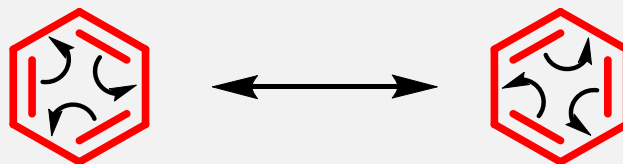


# QFL0344-Química Orgânica 1

## Farmácia

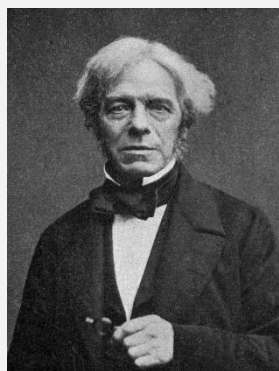
Bruno Paz

### Aromaticidade

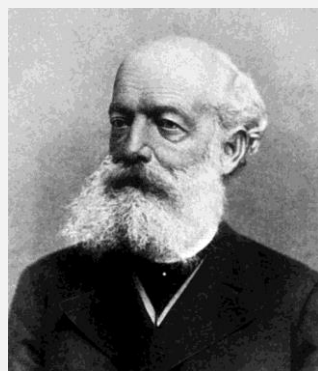


# *A Enigmática Estrutura do Benzeno*

- Isolado em 1825 por Faraday
- Sua fórmula ( $C_6H_6$ ) foi proposta em 1834
- Kekulé propõe que sua estrutura seja hexagonal em 1865
- Em 1901 Sabatier descobre uma maneira de hidrogenar duplas ligações utilizando pós finos de metais. Esta reação **não** funciona com o benzeno.
- Em 1930, estudos de difração de Raio-X comprovam que o benzeno possui uma estrutura hexagonal.
- Suas ligações Carbono-Carbono possuem a mesma distância (1,39 Å).



**Michael Faraday**  
(1791-1867)

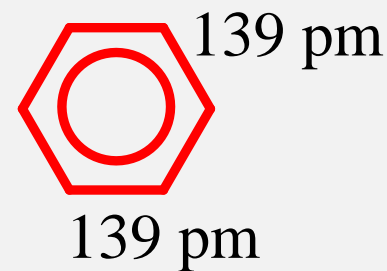


**Friedrich A. Kekulé**  
(1829-1896)

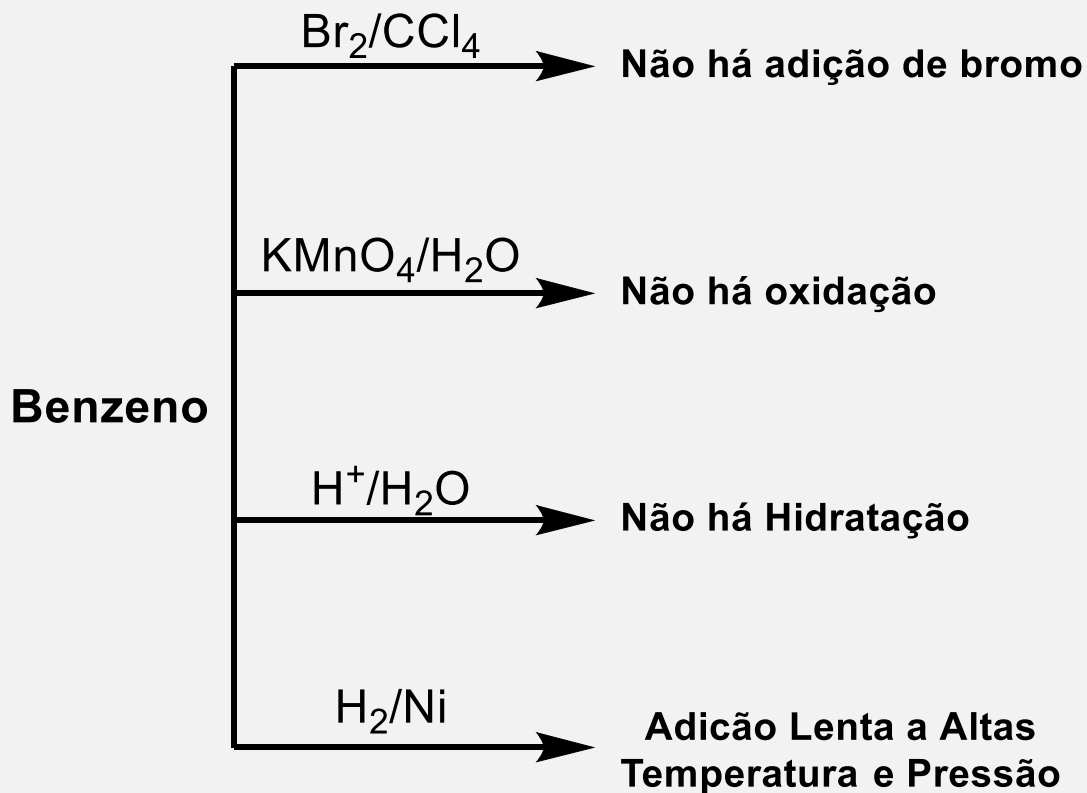


**Paul Sabatier**  
(1865-1941)

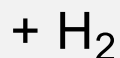
C–C: 154 pm  
C=C: 134 pm



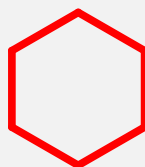
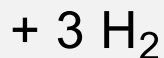
# A (Falta de) Reatividade do Benzeno



# Medindo a Estabilidade do Benzeno

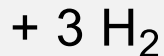


$$\Delta H^\circ = -28.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\circ = -85.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

"Cicloexatrieno"  
(Hipotético)



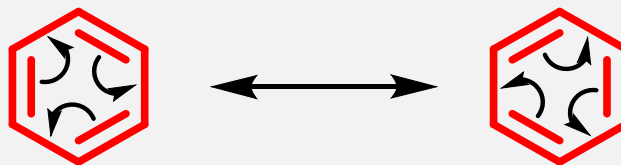
$$\Delta H^\circ = -49.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Benzeno

Diferença = 36 kcal·mol<sup>-1</sup>

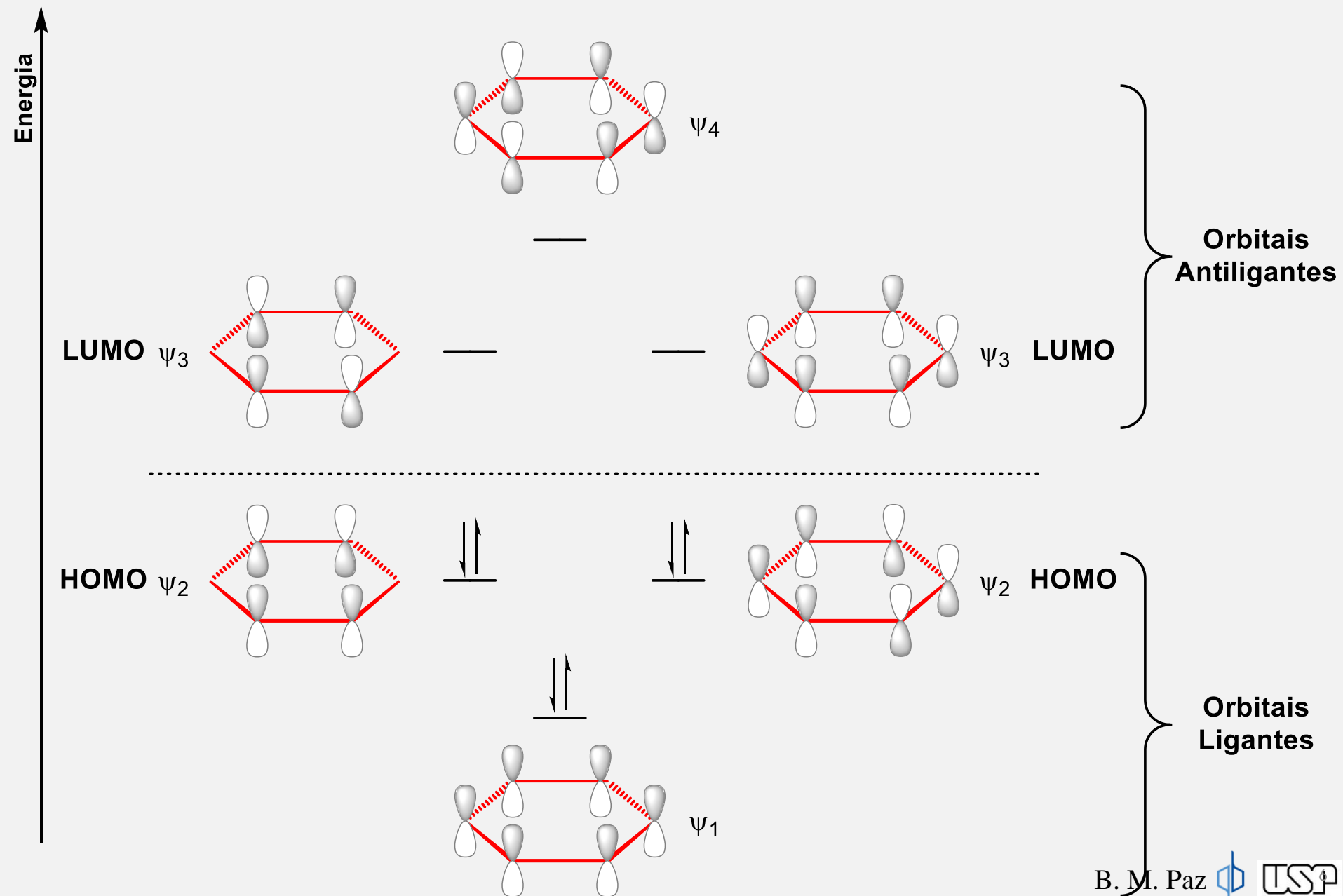
# ***Benzeno: Teoria da Ligação de Valência***

Estruturas de Ressonância Equivalentes

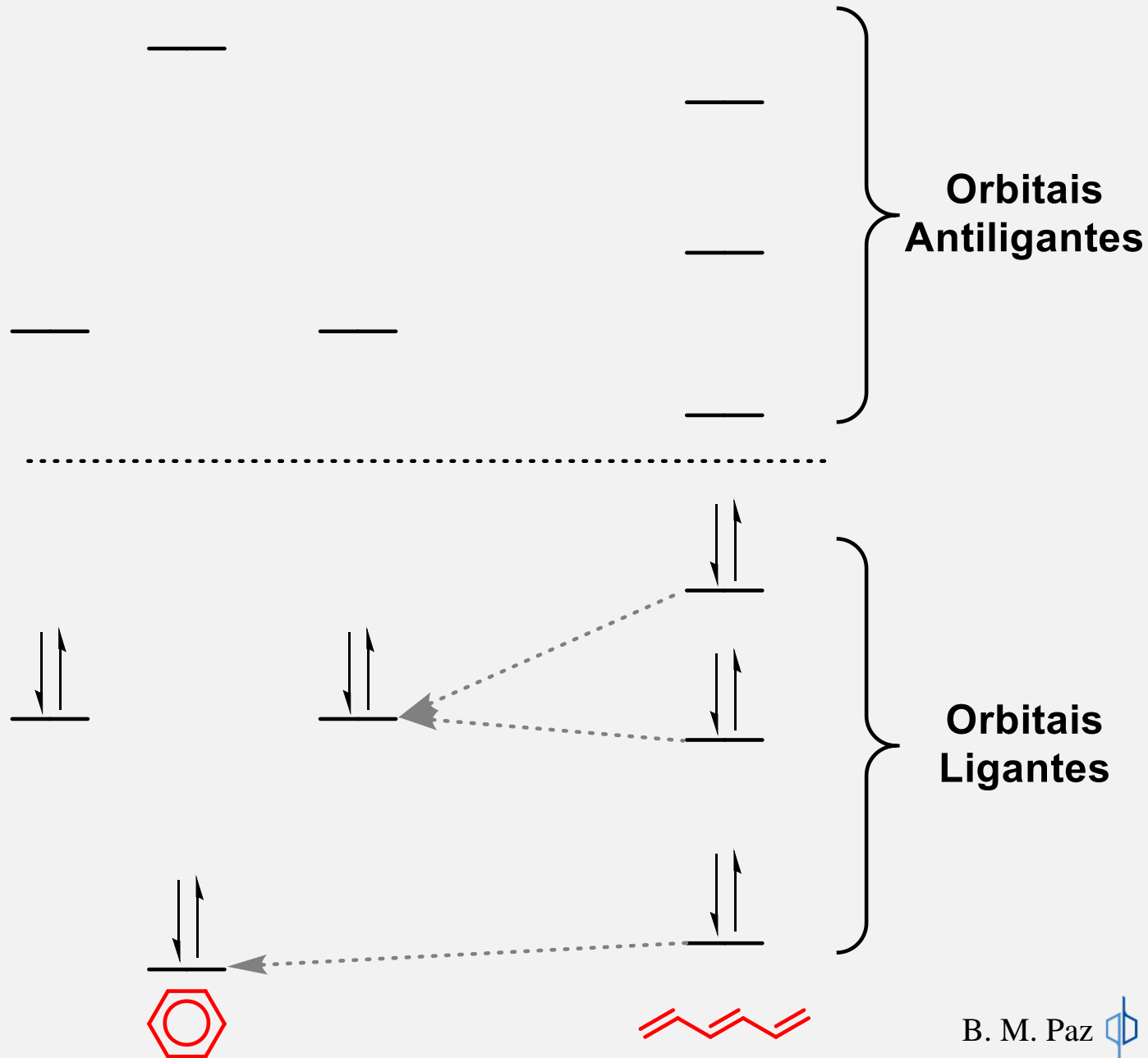


A estabilidade seria uma consequência da ressonância

# Benzeno: Orbitais Moleculares



# *Benzeno vs Hexatrieno*



# *Generalização da Aromaticidade: Regra de Hückel*

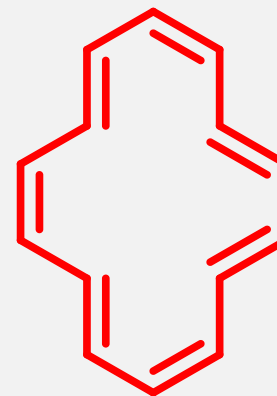
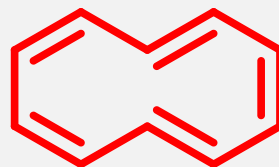
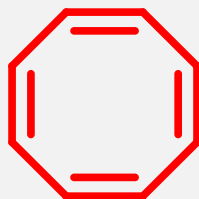
**Regra de Hückel:** para ser aromático um composto deve ter/ser:

- Planar
- Cadeia Cíclica
- Completamente Conjugada
- Orbitais  $\pi$ , p ou pares de elétrons em cada átomo do anel
- **4n+2** Elétrons Deslocalizados no Anel



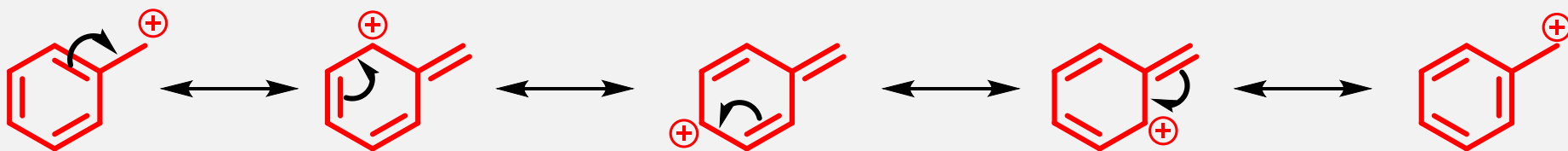
# *Exercício 1*

Diga se os compostos a seguir são aromáticos ou não:



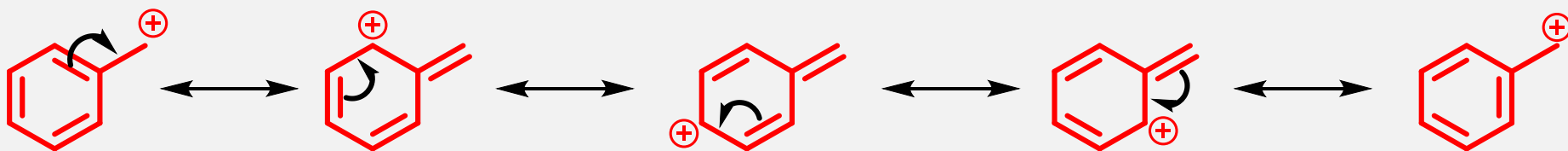
# *Cátion e Radical Benzílico*

**Carbocátion Benzílico:**

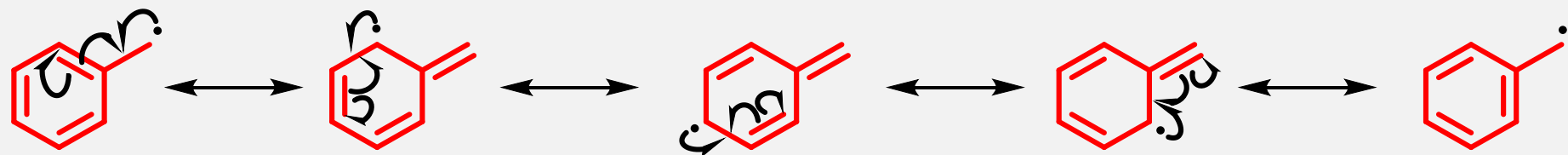


# *Cátion e Radical Benzílico*

## **Carbocátion Benzílico:**



## **Radical Benzílico:**

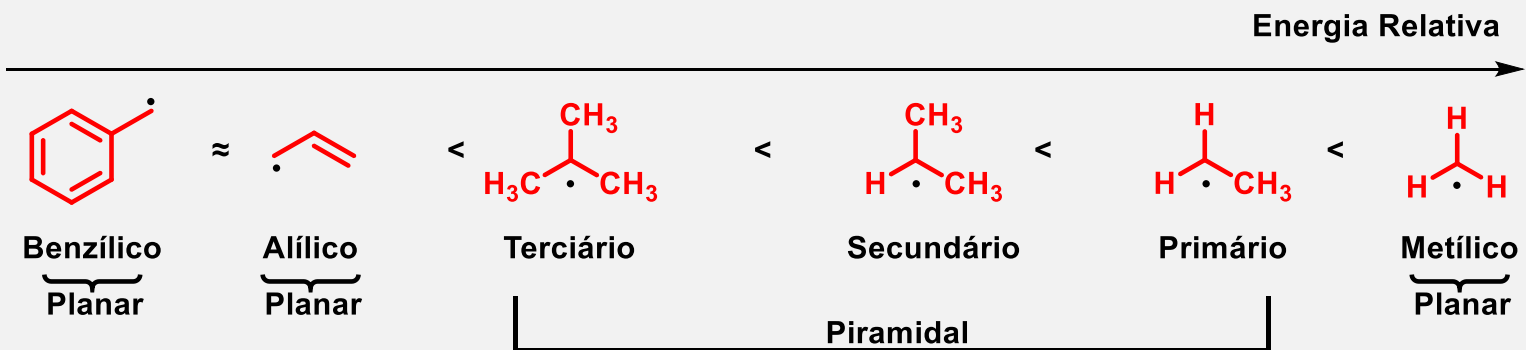


# Estabilidade Relativa de Cátions e Radicais

## Carbocátions:



## Radicaís:



# *Revisando a Regra de Hückel para Aromaticidade*

**Regra de Hückel:** para ser aromático um composto deve ter/ser:

- Planar
- Cadeia Cíclica
- Completamente Conjugada
- Orbitais  $\pi$ , p ou pares de elétrons em cada átomo do anel
- **4n+2** Elétrons Deslocalizados no Anel

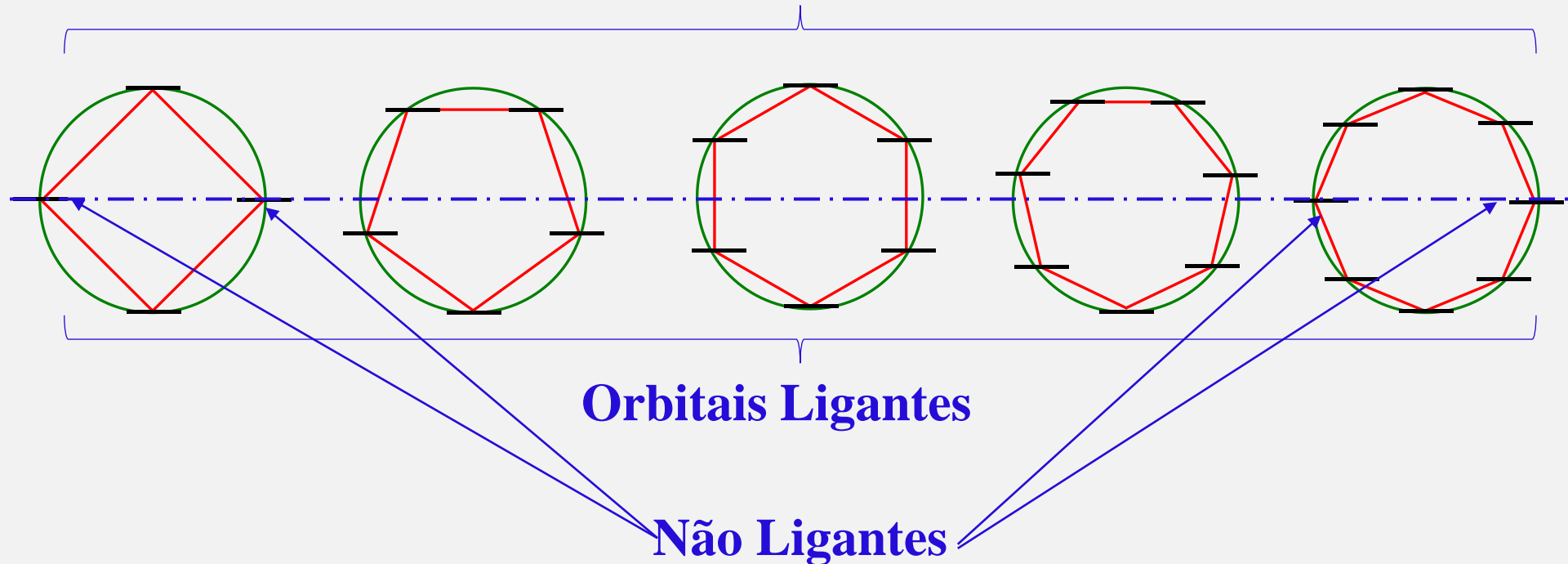
# Diagrama Simplificado de Orbitais

**Orbitais Antiligantes**

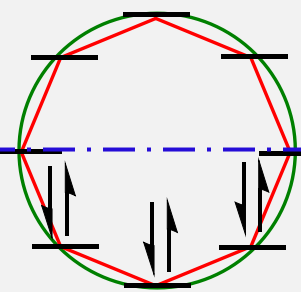
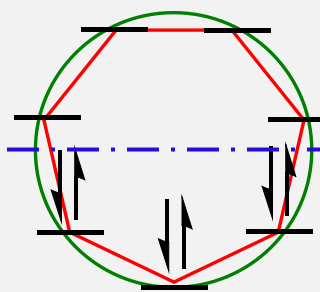
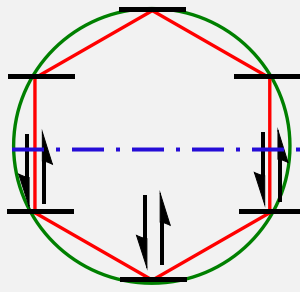
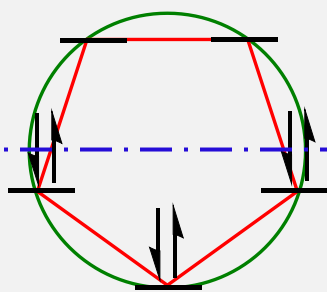
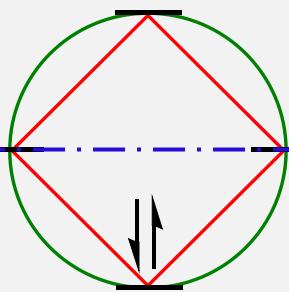
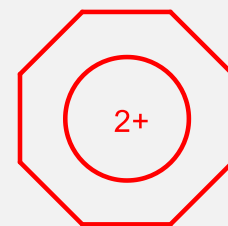
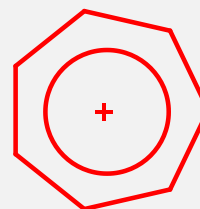
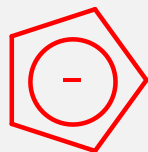
**Orbitais Ligantes**

**Não Ligantes**

**(Energia igual a de um orbital “p” do carbono)**



# Aromaticidade de Cátions e Ânions



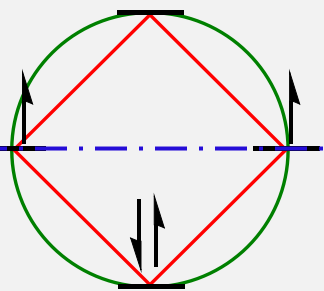
# Antiaromaticidade

**Regra de Hückel:** para ser **antiaromático** um composto deve ter/ser:

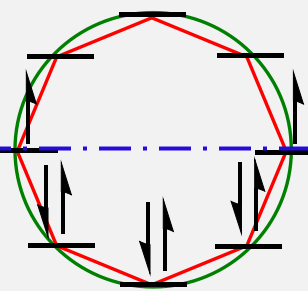
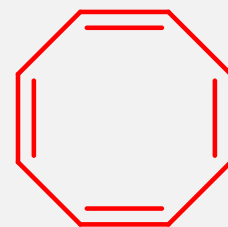
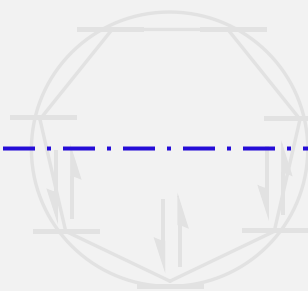
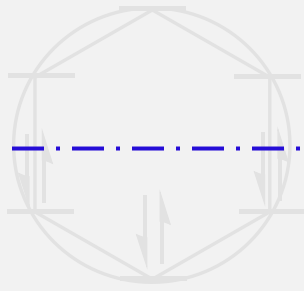
- Planar
- Cadeia Cíclica
- Completamente Conjugada
- Orbitais  $\pi$ , p ou pares de elétrons em cada átomo do anel
- **4n** Elétrons Deslocalizados no Anel



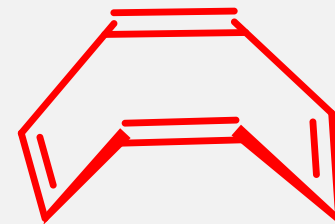
# *Antiarromaticidade*



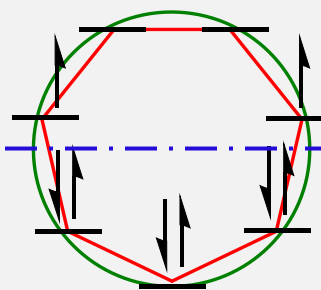
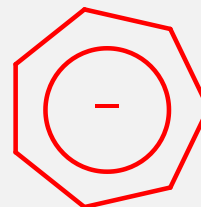
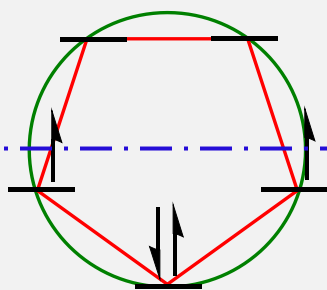
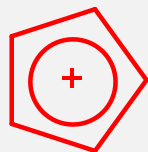
**C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>**



**C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>**



# *Antiarromaticidade de Cátions e Ânions*



## *Exercício 2*

O ânion do cicloepatrieno é aromático ou antiaromático?

E o diânion do ciclooctetraeno? É aromático ou antiaromático?

# *Aromaticidade da Presença de Heteroátomos*

## Dois Cenários Principais:

### Cenário 1:

O par de elétrons do heteroátomo não interage com os orbitais p dos demais átomos do sistema  $\pi$  (ortogonal).

Neste caso, o heteroátomo (sempre  $sp^2$ ) se hibridiza de forma que o par de elétrons fique em um orbital  $sp^2$  fora do sistema  $\pi$  e um orbital p contendo um elétron entre no sistema aromático.

Tipicamente anéis de 6 membros

### Cenário 2:

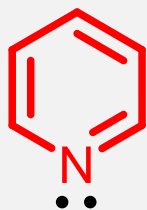
Um dos pares de elétrons do heteroátomo do heteroátomo (sempre  $sp^2$ ) se ajusta para interagir ao máximo com os orbitais p dos demais átomos do sistema  $\pi$  (paralelo).

Isto significa que o par de elétrons ficará em um orbital p e as demais ligações (e pares de elétrons) estarão em orbitais  $sp^2$ .

Tipicamente anéis de 5 membros.

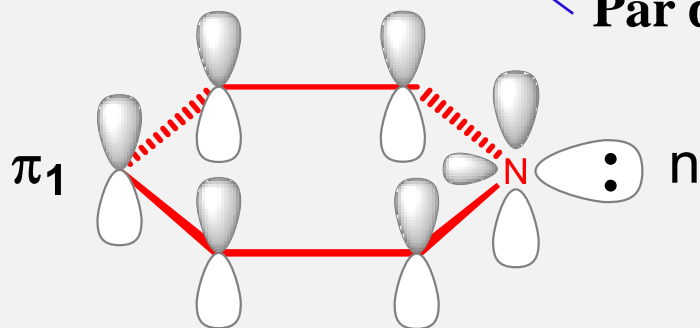
# Aromaticidade da Presença de Heteroatomos

Piridina



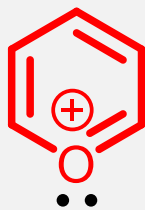
Hibridizacao do Nitrogênio:  $sp^2$

Par de elétrons:  $sp^2$



Par de elétrons ortogonal ao sistema  $\pi$

Íon Pirílio



Hibridizacao do Oxigênio:  $sp^2$

Par de elétrons:  $sp^2$

Par de elétrons ortogonal ao sistema  $\pi$

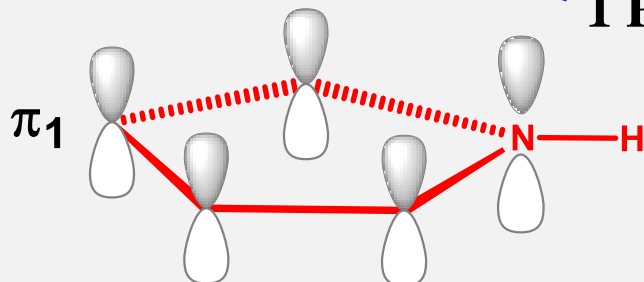
# Aromaticidade da Presença de Heteroatomos

Furano



1 Par de elétrons faz parte do sistema  $\pi$  (paralelo): p  
Hibridização do Oxigênio:  $sp^2$

1 Par de elétrons ortogonal ao sistema  $\pi$ :  $sp^2$



Pirrol



1 Par de elétrons faz parte do sistema  $\pi$  (paralelo): p  
Hibridização do Nitrogênio:  $sp^2$

1 Par de elétrons ortogonal ao sistema  $\pi$ :  $sp^2$

Tiofeno



1 Par de elétrons faz parte do sistema  $\pi$  (paralelo): p  
Hibridização do Enxofre:  $sp^2$

## *Exercício 3*

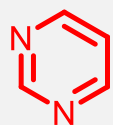
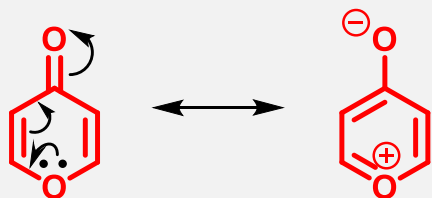
Qual a hibridização dos nitrogênios no *N*-metilimidazol?



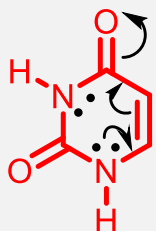
Em que tipo de orbital estão os pares de elétrons dos nitrogênios?

# Aromaticidade, Heteroátomos e Ressonância

## 4-Pirona

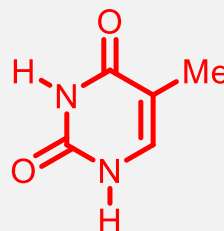


Pirimidina



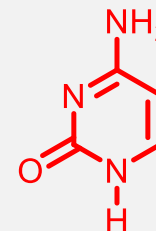
Uracila (U)

Presente somente no RNA



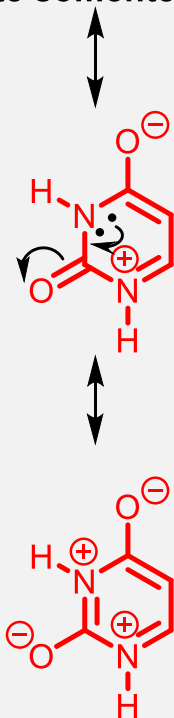
Timina (T)

Presente somente no DNA



Citosina (C)

Presente no DNA e RNA



- Híbridos de ressonância zwitteriônicos tem uma contribuição pequena
- ~30% de aromaticidade quando comparado com o benzeno (100%)  
*J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5826.



# *Próxima Aula*

## **Propriedades Físicas: Forças Intermoleculares**