

O que seis carbonos estão fazendo de mãos dadas com seis hidrogênios na igreja?



R: Benzeno!

Benzeno e Aromaticidade

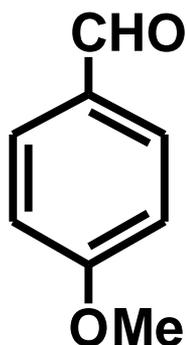
Prof. Juliano B. Azeredo



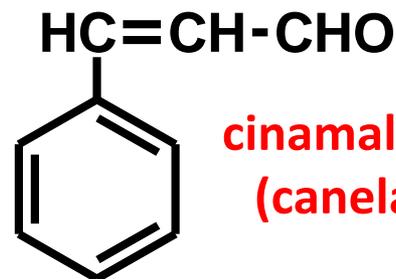
Aromático???

QUAL A ORIGEM DO TERMO AROMÁTICO?

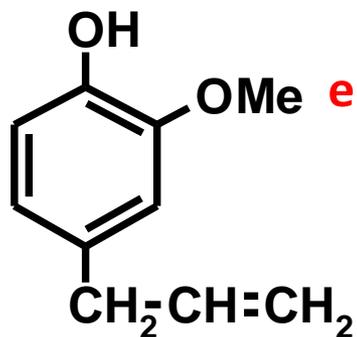
Muitos compostos de aroma agradável apresentam anéis aromáticos



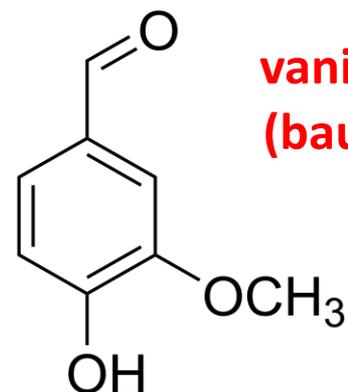
anisaldeído
(aniz)



cinamaldeído
(canela)



eugenol
(cravo)



vanilina
(baunilha)

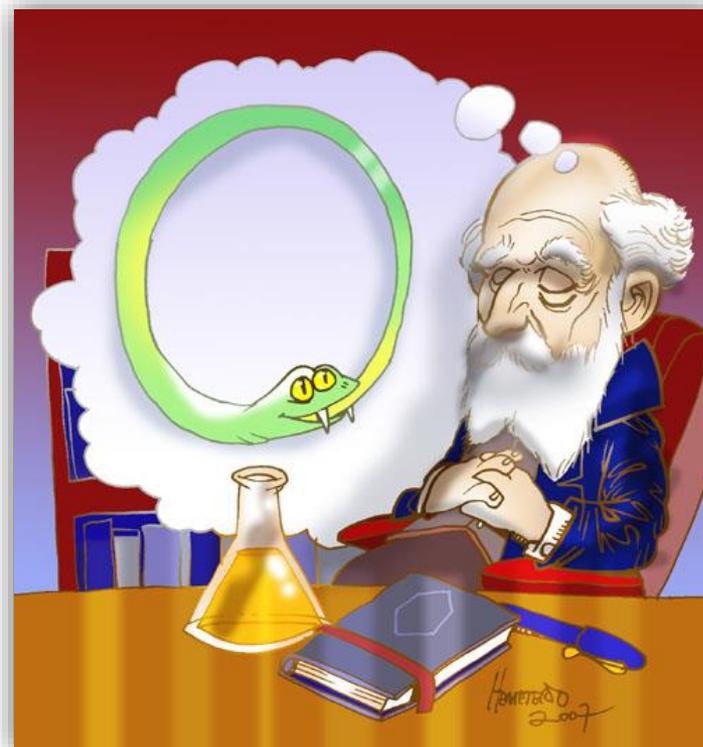


Estrutura de Kekulé

O sonho de Kekulé

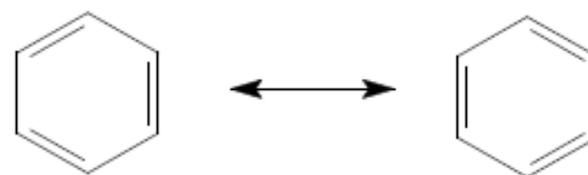
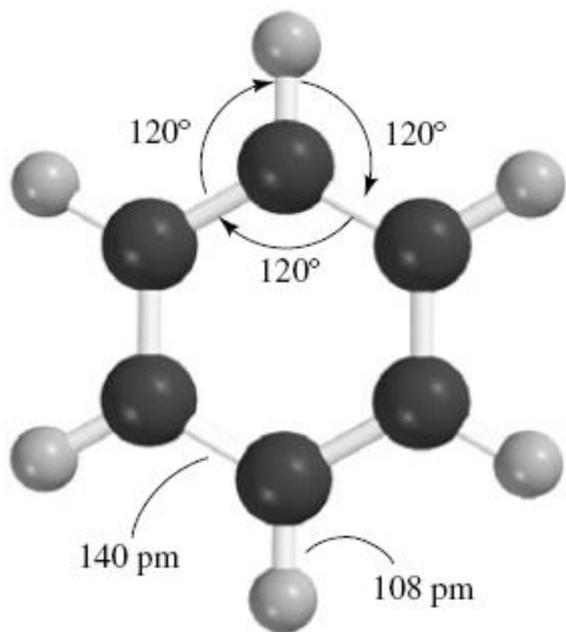
“...Uma vez mais começavam os átomos às cabalhotas em frente dos meus olhos... longas filas, por vezes alinhadas e encaixadas umas nas outras; todas torcendo-se e voltando-se em movimentos serpenteantes. Mas olha! O que é aquilo? Uma das serpentes tinha filado a própria cauda e a forma que fazia rodopiava trocistamente diante dos meus olhos. Como se tivesse produzido um relâmpago, acordei, ... passei o resto da noite a verificar as consequências da hipótese. Aprendamos a sonhar, senhores, pois então talvez nos apercebamos da verdade.”

August Kekulé, 1865

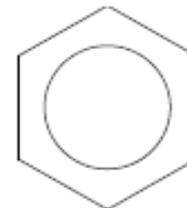


Estrutura do benzeno

✓ Evidências experimentais: o benzeno é planar, todas as ligações C-C têm o mesmo comprimento (1,39 Å) e os ângulos são de 120 °.



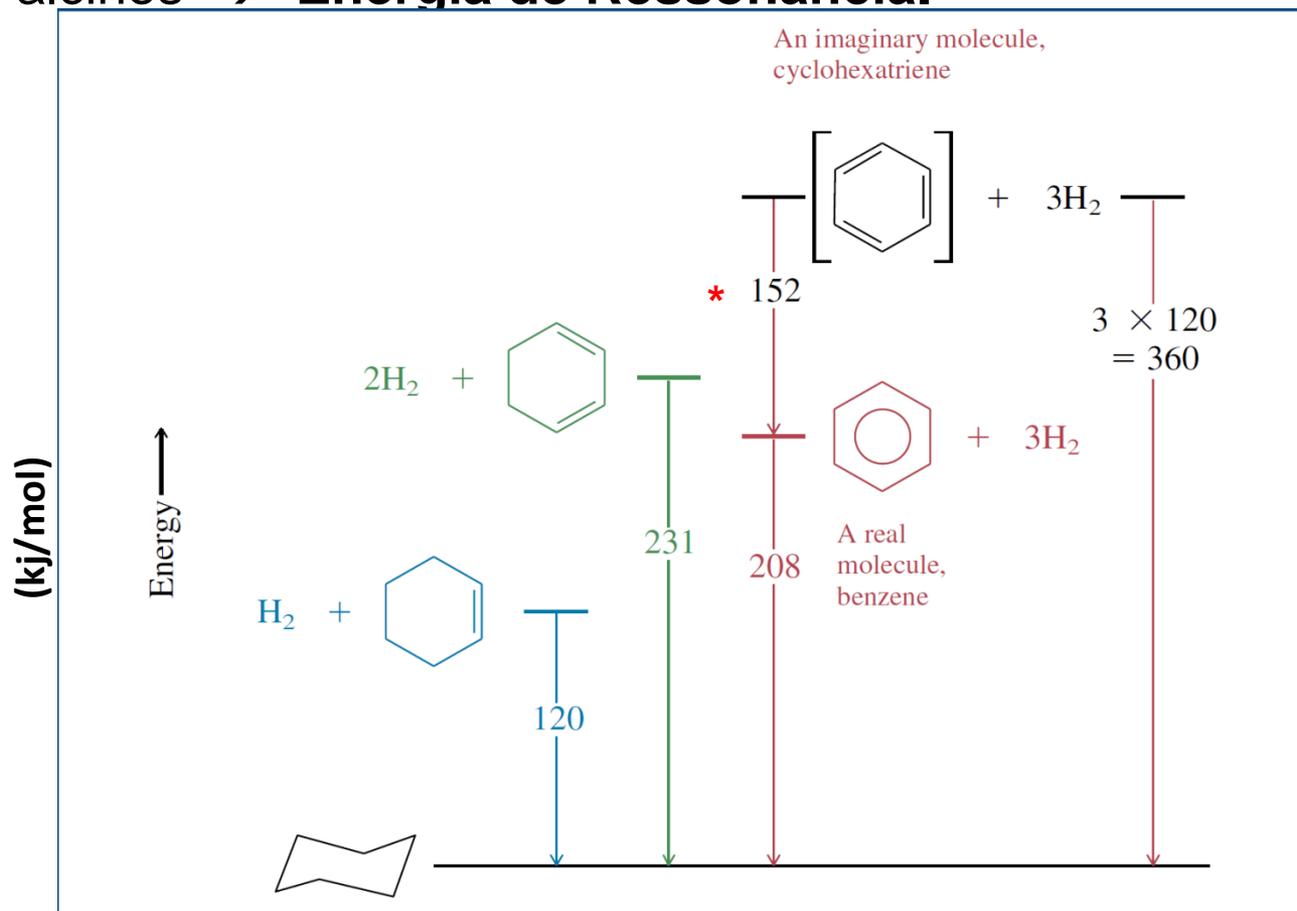
Simple = 1,47 Angstroms
Dupla = 1,33 Angstroms



Benzeno = 1,39 Angstroms

Estabilidade incomum

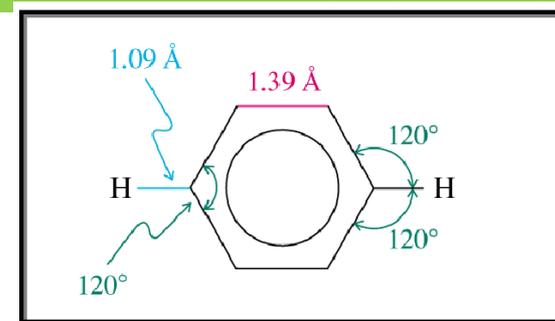
A hidrogenação do benzeno é mais dificultada que a hidrogenação de alcenos e alcinos → **Energia de Ressonância.**



* O benzeno possui 150 kJ/mol de estabilidade “extra”.

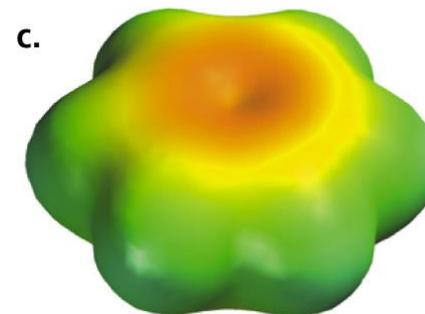
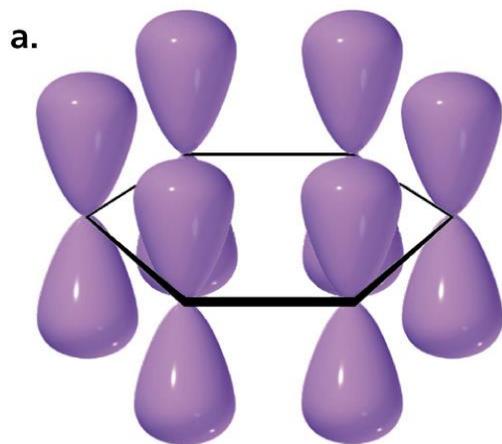
Resumindo

- O benzeno é uma molécula cíclica conjugada;
- O benzeno é geralmente estável e apresenta calor de hidrogenação de aproximadamente 150 kJ.mol^{-1} a menos do que o esperado para um trieno cíclico;
- O benzeno é planar e tem a forma de um hexágono regular. Todos os ângulos de ligação são de 120° e todas as ligações carbono-carbono tem o comprimento de 139 pm.
- O benzeno sofre reações de substituição que mantém a conjugação cíclica em vez de reações de adição eletrofílica que destruiriam sua conjugação.
- O benzeno é um híbrido de ressonância cuja estrutura é intermediária entre duas fórmulas estruturais de traço.



Critério de Aromaticidade

1. Um composto cíclico deve ter elétrons π conjugados acima e abaixo do plano da molécula

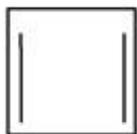


2. O número de pares de elétrons π deve ser ímpar

Regra de Hückel

- Sistemas mono-cíclicos, planares e completamente conjugados são aromáticos quando possuem $4n + 2$ elétrons π , sendo n um número inteiro
- Os sistemas análogos com $4n$ elétrons π são denominados anti-aromáticos
- Os sistemas não planares ou não conjugados são chamados não-aromáticos

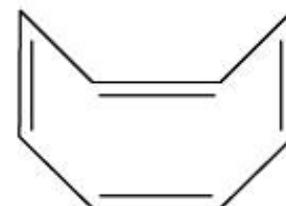
Hidrocarbonetos monocíclicos com ligações simples e duplas alternadas são chamados **anulenos**



cyclobutadiene
[4]-annulene



benzene
[6]-annulene



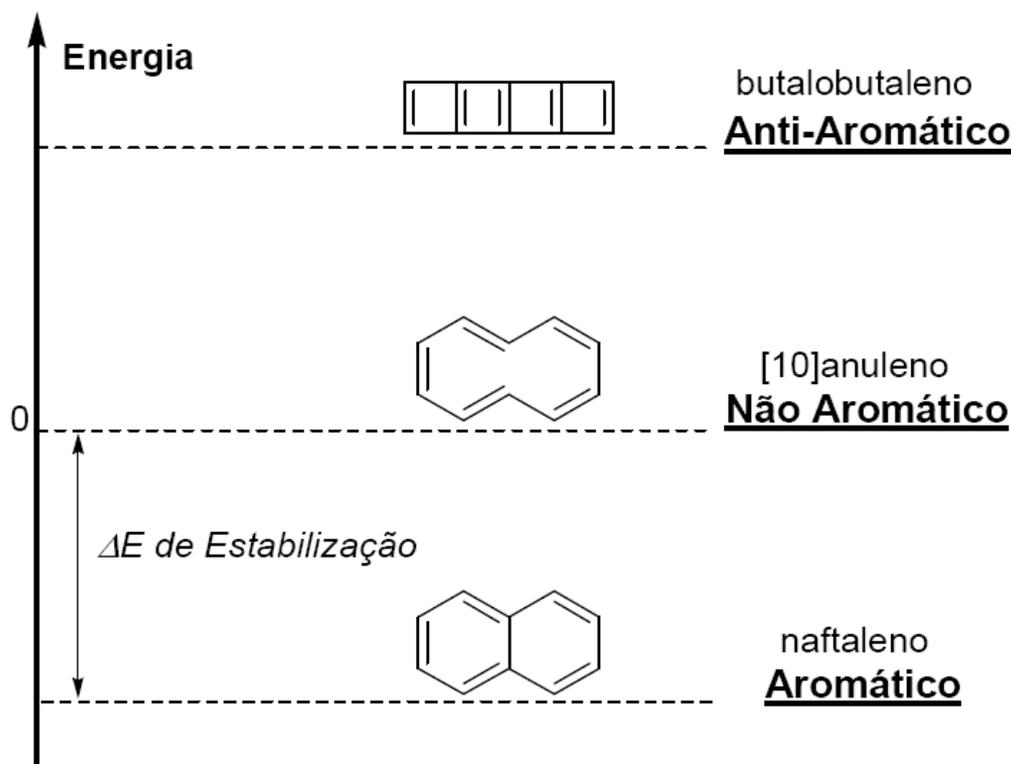
cyclooctatetraene
[8]-annulene

O ciclobutadieno não é aromático porque tem 4 elétrons π

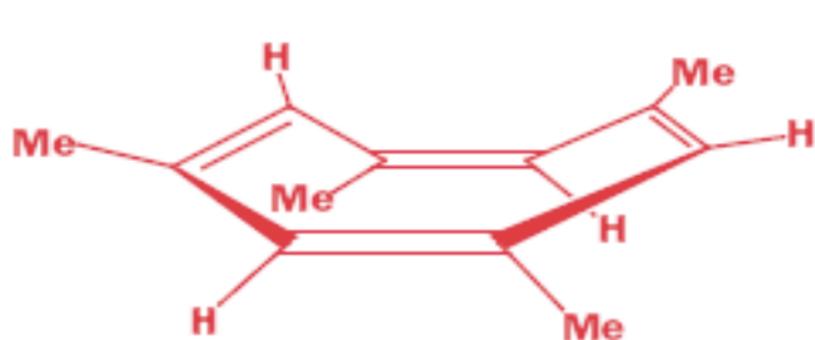
O ciclooctatetraeno não é aromático porque não é planar

Anti-aromáticos e não-aromáticos

- ✓ **Anti-aromáticos** são compostos cíclicos, conjugados, com sobreposição contínua de *orbitais p* mas de energia superior do que seus análogos lineares.
- ✓ **Não-aromáticos:** são compostos que não têm sobreposição contínua de *orbitais p* e podem ser não-planares.

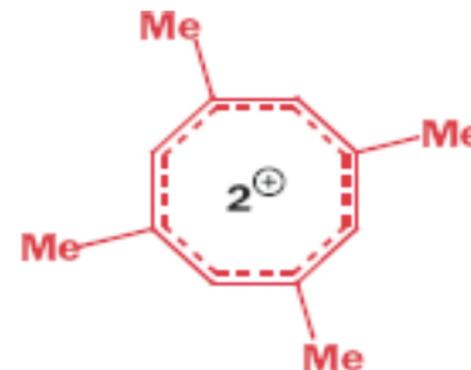


Ciclo-octatetraeno: Dicátion Aromático



Neutro
8 elétrons π : $(4N, N=2)$

Não-aromático



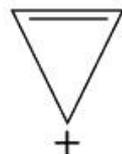
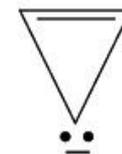
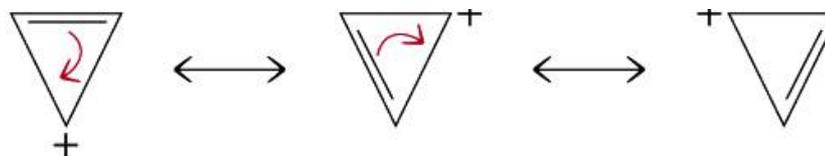
Dicátion
6 elétrons π : $(4N+2, N=1)$
aromático



Nem o ciclopropeno nem o ânion ciclopropenílico são aromáticos

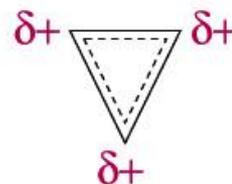


cyclopropene

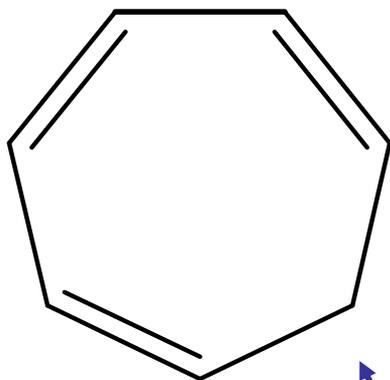
cyclopropenyl
cationcyclopropenyl
anion

resonance contributors for the cyclopropenyl cation

O cátion ciclopropenílico é aromático



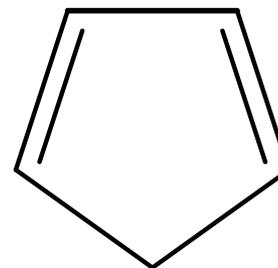
resonance hybrid



sp^3

cicloheptatriene

nuvem π interrompida:
não aromático

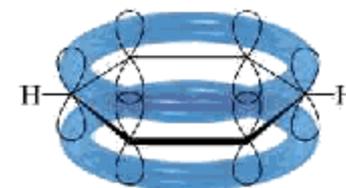


sp^3

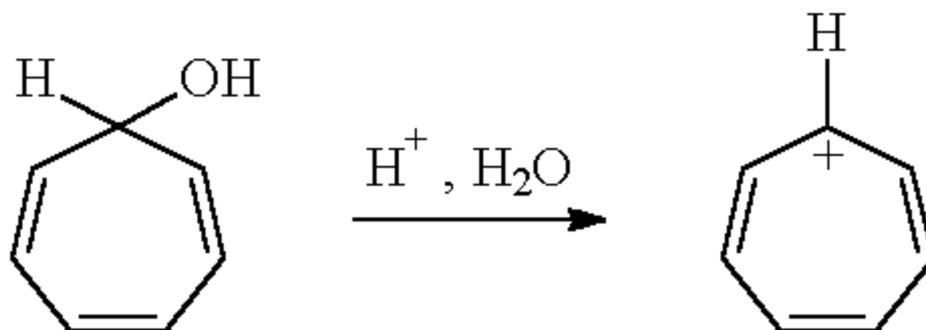
ciclopentadieno

2 pares de elétrons π :
não aromático

Íon Tropílio

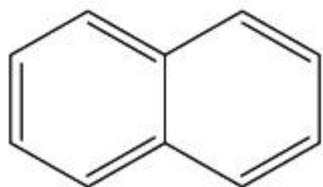


- O cátion cicloheptatrienil tem 6 elétrons p e um orbital p vazio.
- Como $6=(4N+2)$ é Aromático
- O íon cíclico é extremamente mais estável do que o análogo de cadeia aberta

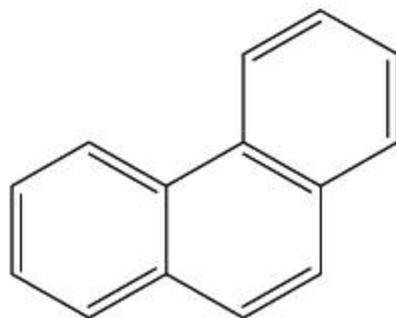


Exercício: Desenhar as estruturas (formas) canônicas do cátion cicloheptatrienila

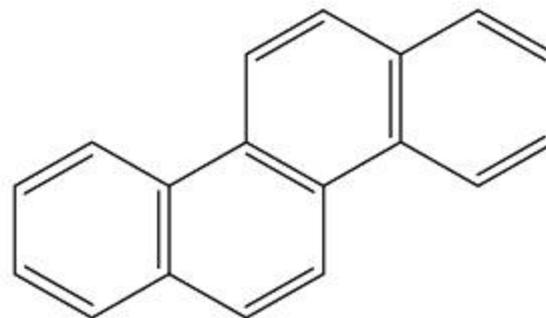
Estes anulenos são aromáticos



naphthalene



phenanthrene

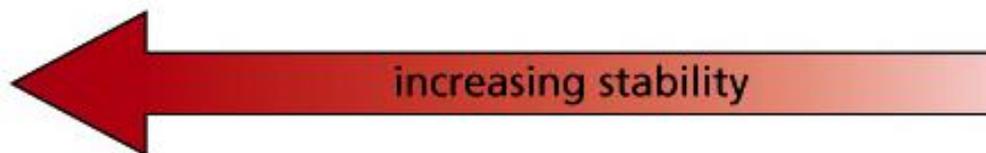


chrysene

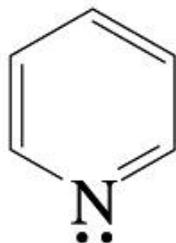
Um composto é antiaromático se ele é planar, cíclico tem elétrons conjugados, mas contém $4n$ elétrons π :
é muito instável...(contrário dos aromáticos)

relative stabilities

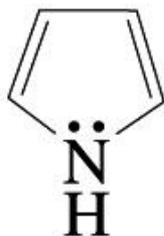
aromatic compound > cyclic compound with localized electrons > antiaromatic compound



Compostos Aromáticos Heterocíclicos



pyridine



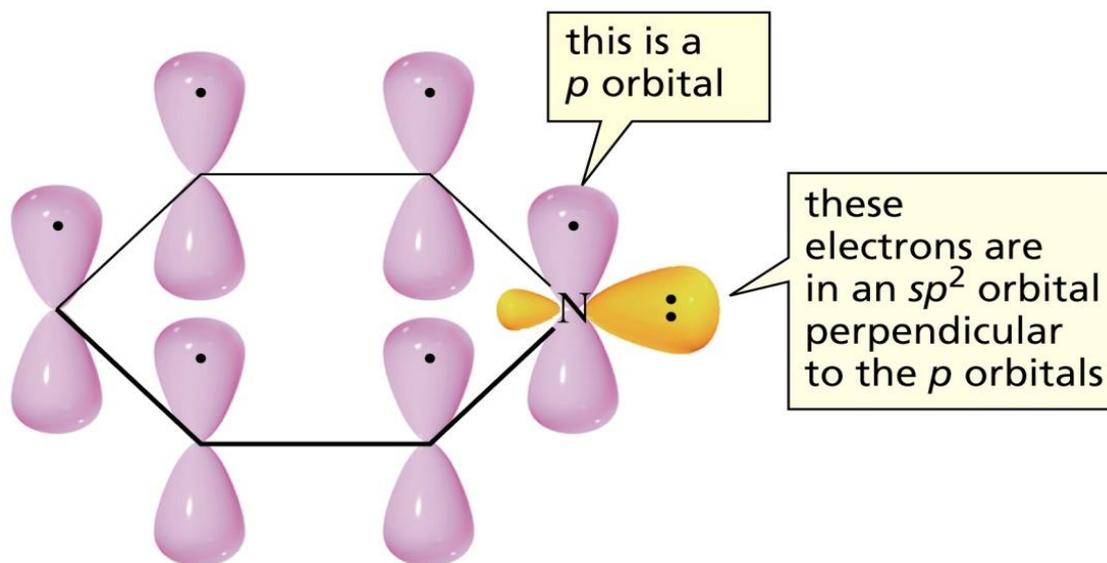
pyrrole



furan



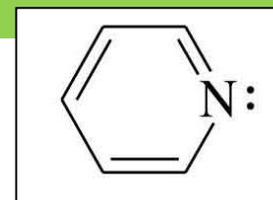
thiophene



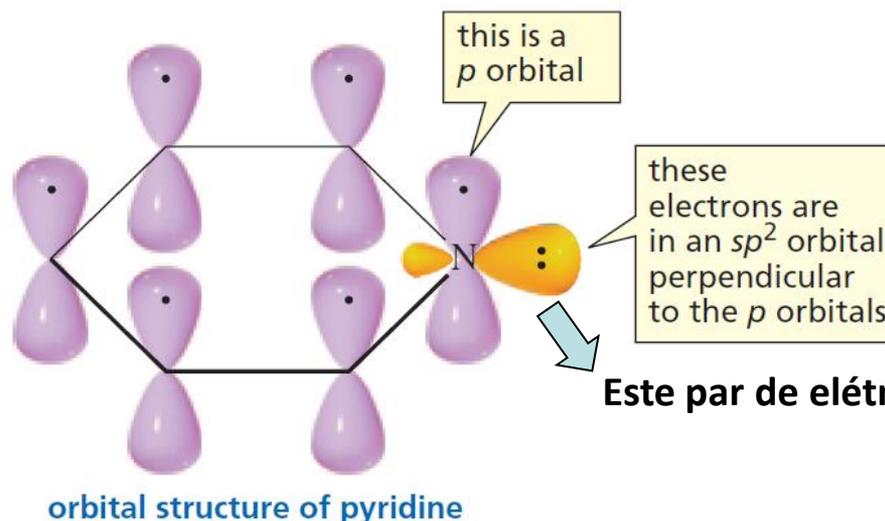
orbital structure of pyridine

Um composto heterocíclico é um composto cíclico que contém um ou mais átomos diferentes de carbono

Piridina

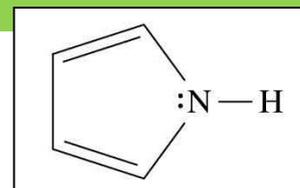


- A piridina é uma substância heterocíclica **aromática** e possui uma estrutura eletrônica muito semelhante ao benzeno.
- Cada um dos 5 átomos de carbono (sp^2) tem um orbital p perpendicular ao plano do anel contendo um elétron π . O átomo de nitrogênio (sp^2) também tem um elétron no orbital p , totalizando **6 elétrons π** .

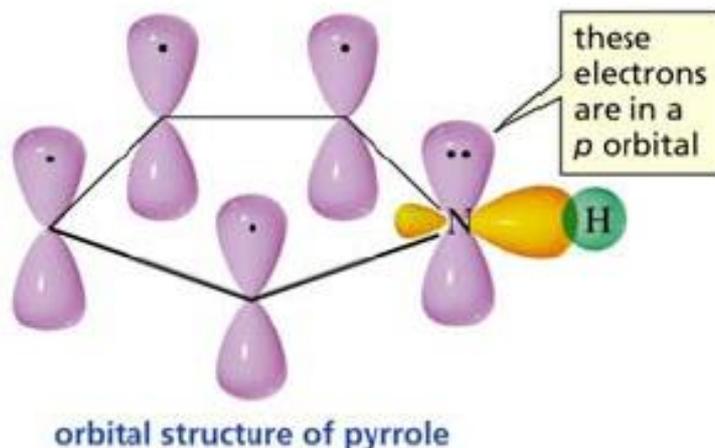


Par de elétrons não ligante do nitrogênio está localizado em um orbital híbrido sp^2 no plano do anel e não faz parte do sistema aromático.

Pirrol

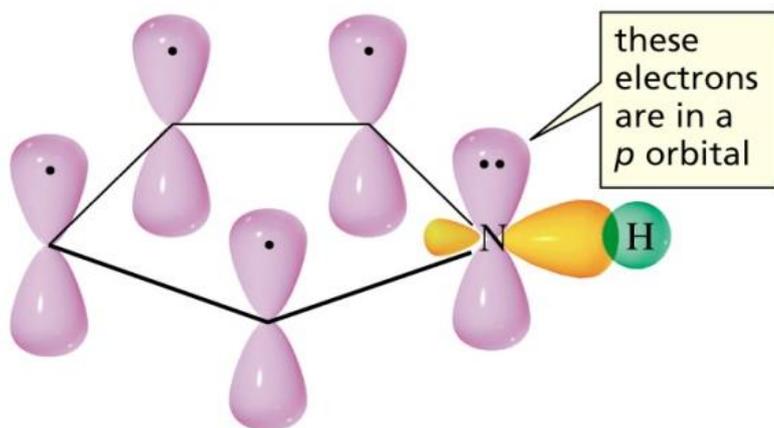


- Também é **aromático**, tem um total de **6 elétrons π** e possui uma estrutura eletrônica muito semelhante ao ânion ciclopentadienil.
- Cada um dos 4 átomos de carbono (sp^2) tem um orbital p perpendicular ao plano do anel contendo um elétron π . O átomo de nitrogênio (sp^2) tem o par de elétrons isolados no orbital p .

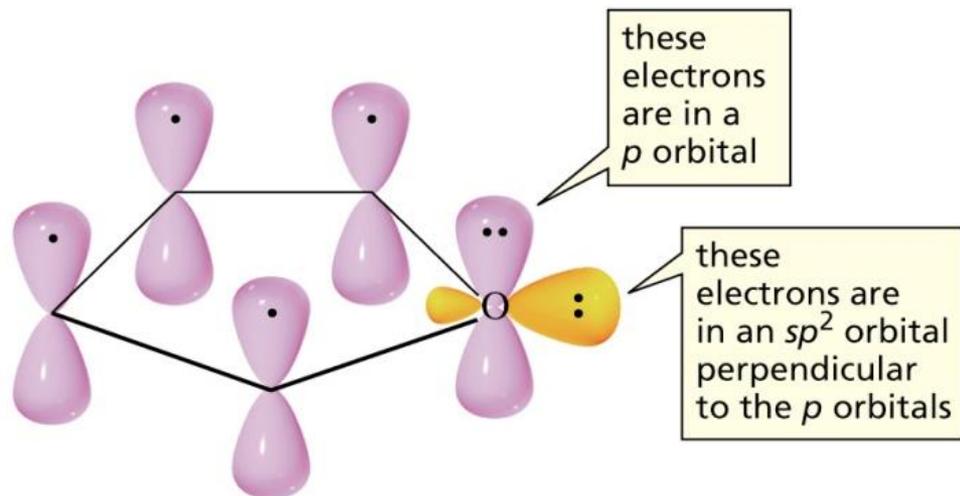


Como par de elétrons não ligante do N contribui para ressonância, este par de elétrons não está tão disponível para reagir com H^+

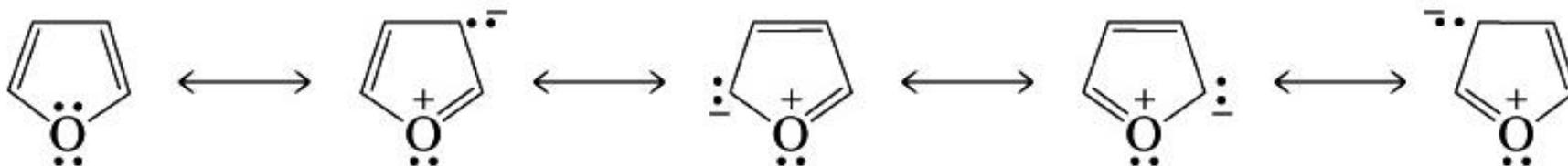
O Furano é Aromático



orbital structure of pyrrole



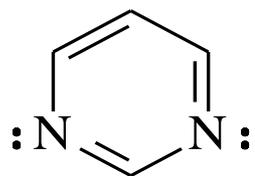
orbital structure of furan



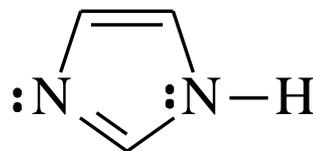
resonance contributors of furan

Nitrogênios básicos ou não?

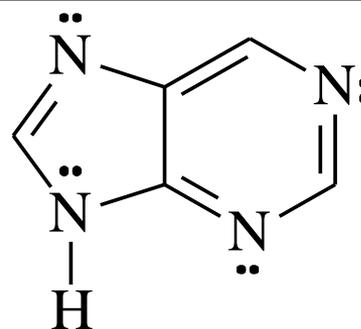
Nitrogênios BÁSICOS são aqueles cujos pares elétrons não compartilhados NÃO participam da ressonância: estão mais disponíveis



Pirimidina tem 2 nitrogênios básicos



O imidazol tem um nitrogênio básico e outro não-básico

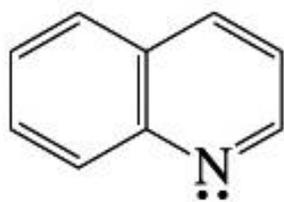


E a purina, o que você acha?

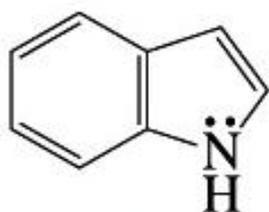
Dica:

- Se o nitrogênio estiver em ligação dupla contribui apenas com um elétron π (o da ligação) \rightarrow par de elétrons não compartilhado NÃO PARTICIPA da ressonância.
- Se ele NÃO estiver em ligação dupla contribui com dois de seus elétrons não compartilhados \rightarrow par de elétrons não compartilhados PARTICIPA da ressonância

Exemplos de Compostos Heterocíclicos Aromáticos



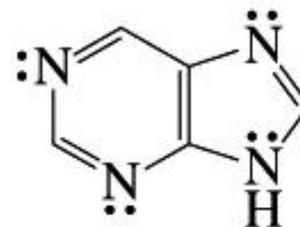
quinoline



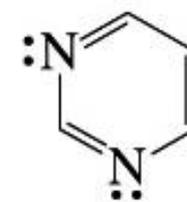
indole



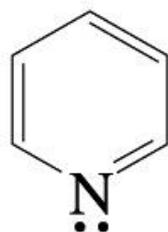
imidazole



purine



pyrimidine



pyridine



pyrrole



furan



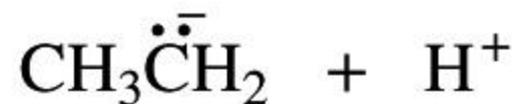
thiophene

Exercício: Classificar os nitrogênios de cada heterociclo acima como básicos ou não-básicos.

Efeito da Aromaticidade sobre o pK_a

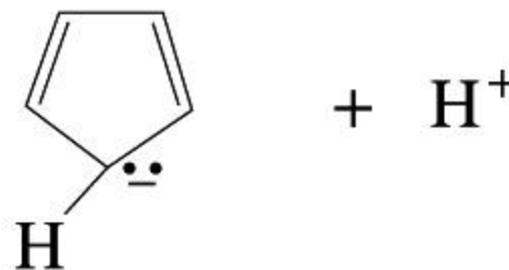


$pK_a = 50$



cyclopentadiene

$pK_a = 15$



cyclopentadienyl
anion

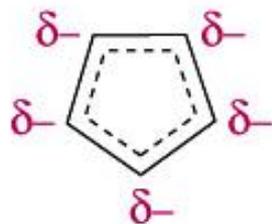
ânion ciclopentadienila:
6 elétrons π : aromático

Ânion ciclopentadienila

ânion ciclopentadienila: 6 elétrons π : aromático

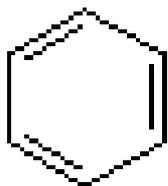
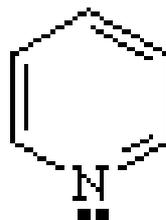
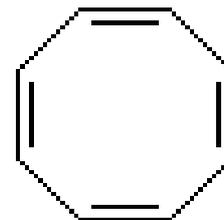
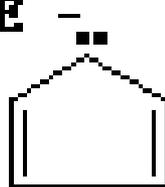
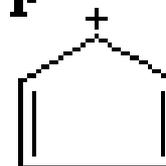
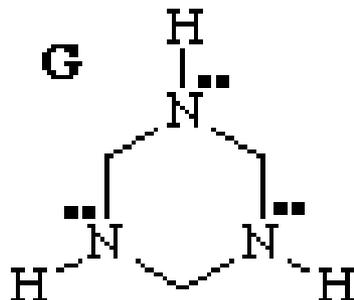


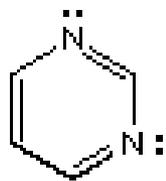
resonance contributors



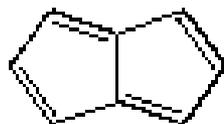
resonance hybrid

Predizer, de acordo com a regra de Hückel qual dos seguintes compostos são aromáticos.

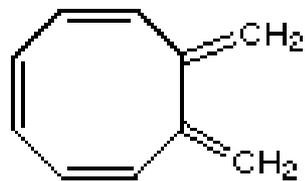
A**B****C****D****E****F****G**



A



B



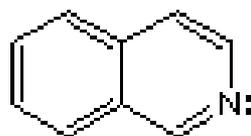
C



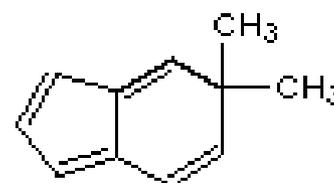
D



E



G



H