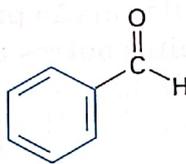


Benzeno e Aromaticidade

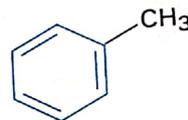
No início da química orgânica, a palavra **aromático** foi utilizada para descrever algumas substâncias que possuíam fragrâncias, como o benzaldeído (responsável pelo aroma das cerejas, pêssegos e amêndoas), o tolueno (do bálsamo de Tolu) e o benzeno (do destilado de carvão). Entretanto, logo se observou que essas substâncias denominadas aromáticas eram diferentes da maioria dos compostos orgânicos em relação ao comportamento químico.



Benzeno



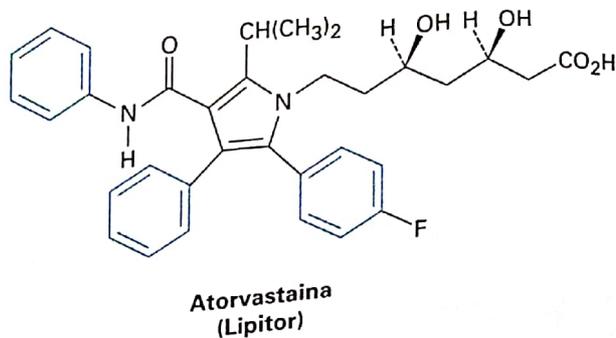
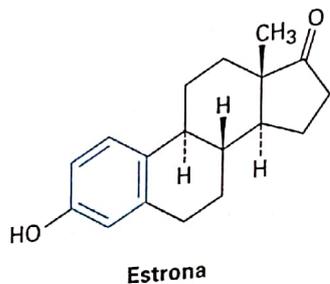
Benzaldeído



Tolueno

Hoje em dia usamos a palavra **aromático** para nos referirmos à classe de compostos que contém anéis de seis membros parecidos com benzeno com três ligações duplas. Como veremos neste e no próximo capítulo, os compostos aromáticos exibem um comportamento químico um pouco diferente dos compostos alifáticos que estudamos até este ponto. Assim, os químicos do século XIX estavam corretos em relação à diferença entre os compostos aromáticos e os outros, porém a associação de aromaticidade com fragrância se perdeu muito tempo atrás.

Muitos compostos importantes são aromáticos em parte, incluindo esteroides como a estrona e medicamentos como o atorvastatina, comercializado como Lipitor, droga redutora de colesterol. Foi comprovado que a exposição prolongada ao benzeno causa depressão da medula óssea e consequentemente a redução na contagem de glóbulos brancos. Dessa forma, o benzeno deve ser manuseado cuidadosamente se utilizado como solvente em laboratório.



QUAL A RAZÃO DESTE CAPÍTULO?

A reatividade dos compostos aromáticos substituídos, mais do que qualquer outra classe de substâncias, está intimamente ligada à sua estrutura exata. Como resultado, os compostos aromáticos fornecem um teste extremamente sensível para o estudo da relação entre estrutura e reatividade. Vamos examinar essa relação neste capítulo e no próximo, e veremos que as lições aprendidas são aplicáveis a todos os outros compostos orgânicos, incluindo as substâncias especialmente importantes como os ácidos nucleicos que controlam nossa composição genética.

15.1

Fontes e nomes dos compostos aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos simples são provenientes de duas fontes principais: carvão e petróleo. O carvão é um mistura complexa constituída principalmente de grandes redes de anéis semelhantes ao benzeno ligados uns aos outros. A degradação térmica do carvão ocorre quando é aquecido a 1000 °C na ausência de ar, levando à formação de uma mistura de produtos voláteis denominados *alcatrão de carvão*. A destilação fracionada do alcatrão de carvão produz benzeno, tolueno, xileno (dimetilbenzeno), naftaleno e muitos outros compostos aromáticos (Figura 15.1).

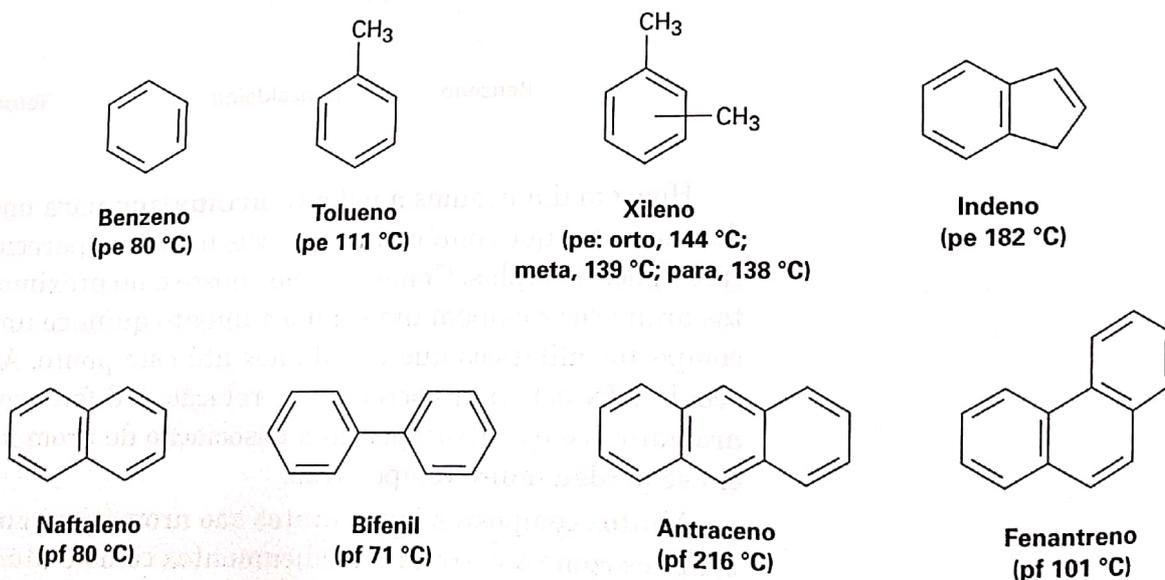


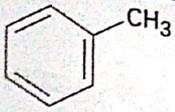
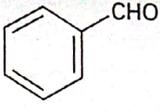
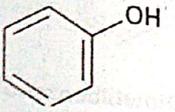
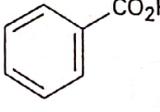
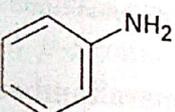
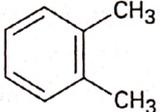
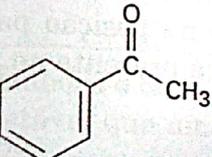
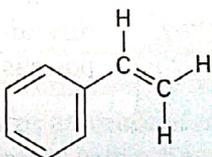
FIGURA 15.1 Alguns hidrocarbonetos aromáticos encontrados no alcatrão de carvão.

Ao contrário do carvão, o petróleo contém poucos compostos aromáticos e consiste principalmente de alcanos (Capítulo 3, *Em Foco*). Durante o

refino do petróleo, entretanto, são formadas moléculas aromáticas quando os alcanos passam através de um catalisador à temperatura de 500 °C e a alta pressão.

As substâncias aromáticas, mais que qualquer outra classe de compostos orgânicos, têm recebido um grande número de nomes não sistemáticos. O uso desses nomes não é aconselhável, mas as regras da IUPAC permite manter alguns dos mais largamente utilizados (Tabela 15.1). Assim, o metilbenzeno é normalmente conhecido como *tolueno*, o hidroxibenzeno como *fenol*, o aminobenzeno como *anilina* e assim por diante.

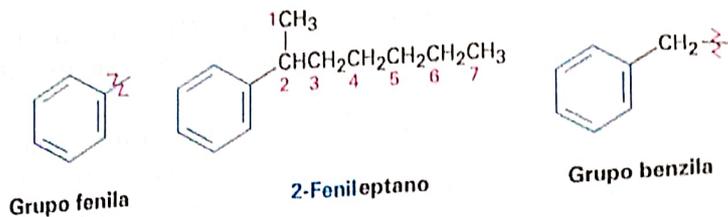
TABELA 15.1 Nomes comuns para alguns compostos aromáticos

Fórmula	Nome	Fórmula	Nome
	Tolueno (pe 111 °C)		Benzaldeído (pe 178 °C)
	Fenol (pf 43 °C)		Ácido benzoico (pf 122 °C)
	Anilina (pe 184 °C)		Orto-xileno (pe 144 °C)
	Acetofenona (pf 21 °C)		Estireno (pe 145 °C)

Os benzenos monossustituídos são nomeados sistematicamente da mesma maneira que os outros hidrocarbonetos, com o sufixo *-benzeno* ao final do nome da cadeia principal. Assim, C_6H_5Br é chamado bromobenzeno, $C_6H_5NO_2$, nitrobenzeno; $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$, propilbenzeno.

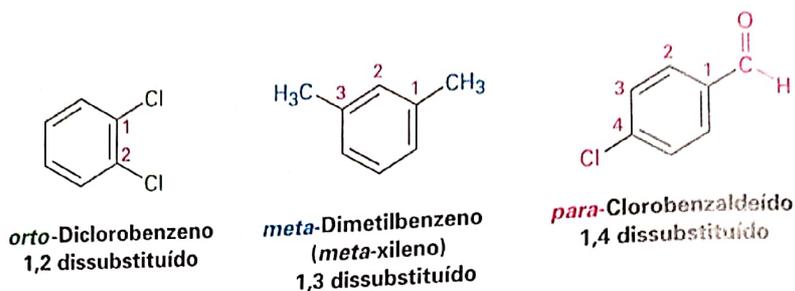


Os benzenos alquil substituídos são algumas vezes denominados **arenos** e são nomeados de diversas maneiras, dependendo do tamanho do grupo alquila. Se o substituinte alquila for menor que o anel aromático (seis ou menos átomos de carbono), o areno será nomeado como um alquilbenzeno substituído. Se o substituinte alquila for maior que o anel aromático (sete ou mais carbonos), o composto será nomeado como um fenilalcano substituído. O nome **fenila**, algumas vezes abreviado como Ph (originado do inglês *phenyl*) ou Φ (letra grega *phi*), é usado para a unidade $-C_6H_5$ quando o anel benzeno é considerado um substituinte. A palavra é derivada do grego *pheno* (que significa "dar a luz"), comemorando o fato de que a descoberta do benzeno por Michael Faraday em 1825, a partir de um resíduo oleoso deixado pelo gás utilizado nas lâmpadas que iluminavam as ruas de Londres. Além disso, o nome **benzila** é utilizado para o grupo $C_6H_5CH_2-$.

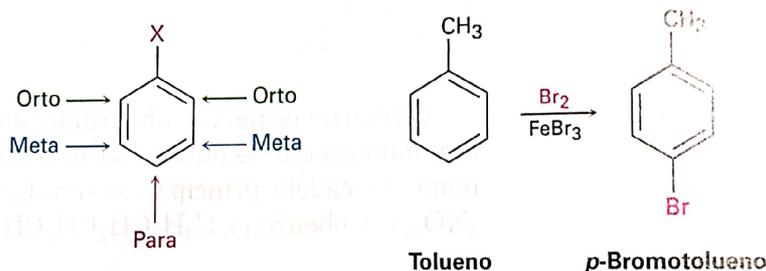
**MICHAEL FARADAY**

Michael Faraday (1791-1867) nasceu em Newington Butts, Surrey, Inglaterra, Filho de um ferreiro. Embora tenha recebido pouca instrução escolar, foi um dos cientistas mais brilhantes do século XIX. Muito jovem, ainda em 1812, tornou-se assistente de laboratório do Sir Humphry Davy na Royal Institution, onde adquiriu seu aprendizado em química. Por volta de 1820, era reconhecido como a pessoa que mais compreendia a química. Em 1825 foi diretor de um laboratório na Royal Institution e, em 1833, professor de química. Faraday é muito lembrado pelos seus trabalhos sobre eletricidade e magnetismo.

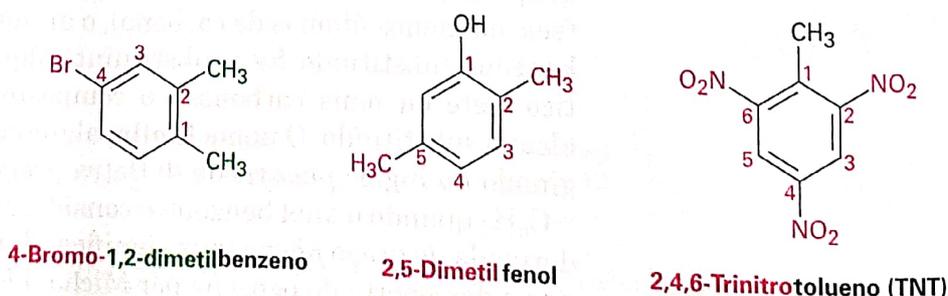
Para nomear os benzenos dissustituídos são utilizados os prefixos *orto-* (*o*), *meta-* (*m*) ou *para-* (*p*). Um benzeno orto-dissustituído tem dois grupos substituintes em uma relação 1,2 no anel; um benzeno meta-dissustituído tem dois grupos substituintes em uma relação 1,3; e o benzeno para-dissustituído tem dois grupos substituintes em uma relação 1,4.



A nomenclatura orto, meta e para também é muito útil ao se discutir as reações. Por exemplo, podemos descrever a reação do bromo com tolueno dizendo que “A reação ocorre na posição para” – em outras palavras, na posição para ao grupo metila já presente no anel aromático.



Como com os cicloalcanos (veja a Seção 4.1), os benzenos com mais de dois substituintes são nomeados por meio da escolha de um ponto de fixação como o carbono 1 e numerando os substituintes no anel para que o segundo substituinte tenha um número mais baixo possível. Se ainda existir ambiguidade, numere para que o segundo ou terceiro substituinte tenha um número o mais baixo possível, até que se encontre um ponto de diferença.

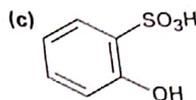
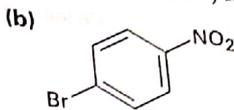
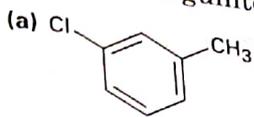


Observe que, no segundo e no terceiro exemplos mostrados anteriormente, os nomes *-fenol* e *-tolueno* são usados em vez de *-benzeno*. Todos os

compostos aromáticos monossustituídos apresentados na Tabela 15.1 podem servir como um nome da cadeia principal, com o grupo substituinte principal (-OH no fenol ou -CH₃ no tolueno) ligado ao C1 no anel.

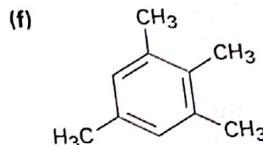
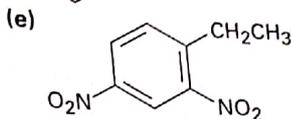
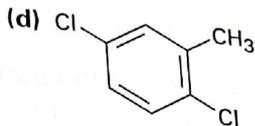
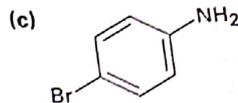
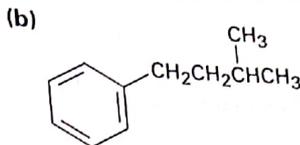
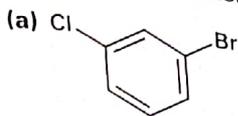
PROBLEMA 15.1

Diga se os seguintes compostos são orto-, meta- ou para-substituídos:



PROBLEMA 15.2

Escreva os nomes IUPAC para os seguintes compostos:



PROBLEMA 15.3

Desenhe as estruturas correspondentes aos seguintes nomes IUPAC:

(a) *p*-Bromoclorobenzeno

(b) *p*-Bromotolueno

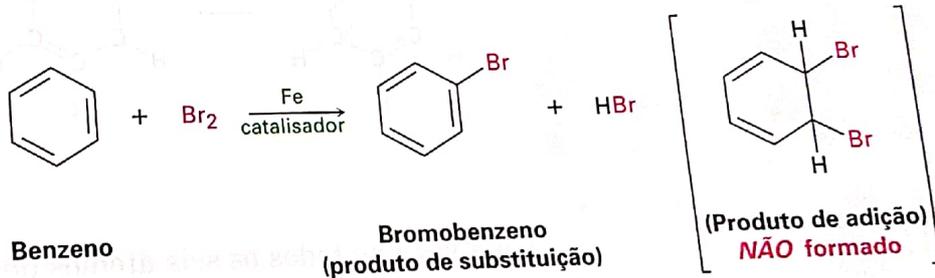
(c) *m*-Cloroanilina

(d) 1-Cloro-3,5-dimetilbenzeno

15.2

Estrutura e estabilidade do benzeno: teoria do orbital molecular

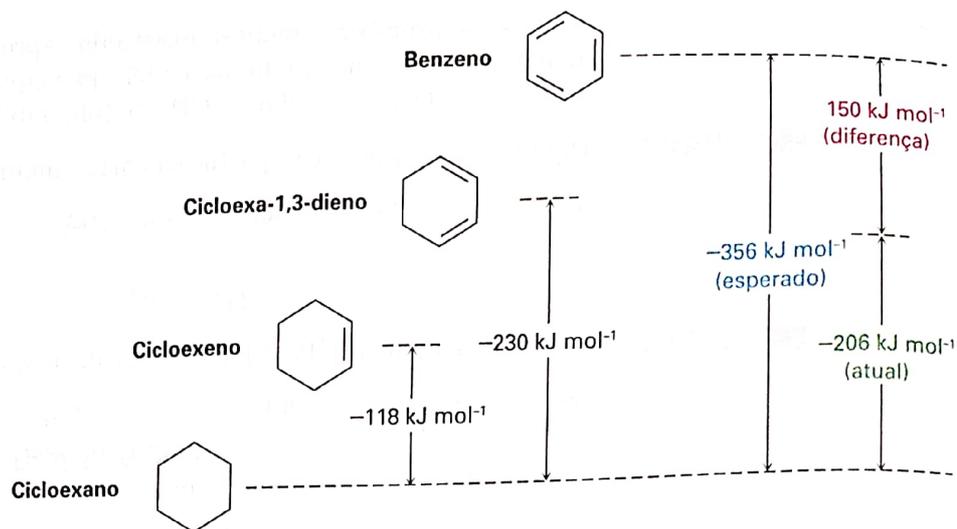
Embora o benzeno seja claramente um composto insaturado, é muito mais estável que um alceno típico e não sofre as reações usuais dos alcenos. O cicloexeno, por exemplo, reage rapidamente com o Br₂ para formar o produto de adição 1,2-dibromocicloexano, porém o benzeno reage lentamente com o Br₂ para formar um produto de *substituição* C₆H₅Br. Como um resultado dessa substituição, a conjugação do anel do benzeno é mantida.



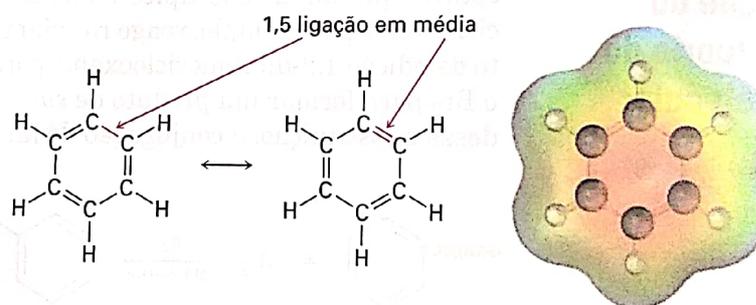
Podemos ter uma ideia quantitativa da estabilidade do benzeno ao medir os calores de hidrogenação (Seção 6.6) O cicloexeno, um alceno isolado, tem $\Delta H^\circ_{\text{hidrog}} = -118 \text{ kJ mol}^{-1}$ (-28,2 kcal mol⁻¹) e o 1,3-cicloexadieno, um dieno conjugado, tem $\Delta H^\circ_{\text{hidrog}} = -230 \text{ kJ mol}^{-1}$ (-55,0 kcal mol⁻¹). Como visto na Seção 14.1, esse valor para o 1,3-cicloexadieno é um pouco menor que o dobro do valor obtido para o cicloexeno, uma vez que os dienos conjugados são mais estáveis que os dienos isolados.

Dando um passo adiante, esperamos que o $\Delta H^\circ_{\text{hidrog}}$ para o "cicloexatrieno" (benzeno) seja um pouco menor que -356 kJ mol⁻¹ ou três vezes o valor do cicloexeno. O valor real, entretanto, é -206 kJ mol⁻¹, ou seja, aproximadamente 150 kJ mol⁻¹ (36 kcal mol⁻¹) a menos de que o esperado. Uma vez que 150 kJ mol⁻¹ a menos de energia é liberado durante a hidrogenação do benzeno, este deve ter 150 kJ mol⁻¹ a menos de energia. Em outras palavras, o benzeno é mais estável do que o esperado em 150 kJ mol⁻¹ (Figura 15.2).

FIGURA 15.2 Comparação dos valores de calor de hidrogenação para o cicloexeno, o 1,3-cicloexadieno e o benzeno. O benzeno é 150 kJ mol^{-1} (36 kcal mol^{-1}) mais estável do que se esperaria para o "cicloexatrieno".



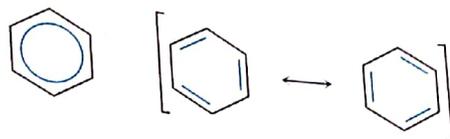
Evidência adicional da natureza anormal do benzeno é que todas as suas ligações carbono-carbono possuem o mesmo comprimento – 139 pm – um valor intermediário entre o comprimento de uma ligação simples (154 pm) e o de uma ligação dupla (134 pm). Além disso, o mapa de potencial eletrostático mostra que a densidade eletrônica é igual sobre todas as seis ligações carbono-carbono. Assim, o benzeno é uma molécula plana com a forma de um hexágono regular. Na molécula de benzeno, todos os ângulos de ligação C–C–C são de 120° , todos os seis átomos de carbono são hibridizados sp^2 e cada átomo de carbono tem um orbital p perpendicular ao plano do anel de seis membros.



Uma vez que todos os seis átomos de carbono e todos os seis orbitais p na molécula de benzeno são equivalentes, é impossível definir três ligações π localizadas em que um determinado orbital p se superpõe somente com seu orbital p vizinho. Ao contrário, cada orbital p se superpõe igualmente bem com ambos os orbitais p vizinhos a ele, levando a uma estrutura do benzeno na qual os seis elétrons π estão completamente deslocalizados em torno do anel. Em termos de ressonância (veja as Seções 2.4 e 2.5), o benzeno é um híbrido de duas formas equivalentes. Nenhuma das formas é por si só correta; a verdadeira estrutura do benzeno é um meio termo entre essas duas formas de ressonância, impossível de representar por meio de modos convencionais.

Às vezes, os químicos representam as duas formas de ressonância por intermédio de um círculo para indicar a equivalência das ligações carbono-carbono. Esse tipo de representação deve ser usado cuidadosamente, pois não indica o número de elétrons π no anel. (Quantos elétrons são representados por um círculo?) Neste livro, o benzeno e outros compostos aromáticos

serão representados por uma fórmula estrutural de traços. Nessa representação é possível contar o número de elétrons π , porém devemos ter em mente suas limitações.



Representações alternativas do benzeno. A representação de "círculo" deve ser usada cuidadosamente, pois não indica o número de elétrons no anel.

Tendo visto a representação de ressonância do benzeno, vejamos agora uma descrição alternativa dos orbitais moleculares para essa molécula. Podemos construir orbitais moleculares π para o benzeno da mesma forma que fizemos para o 1,3-butadieno na Seção 14.1. Se os seis orbitais atômicos p do benzeno se combinam de uma maneira cíclica, serão formados seis orbitais moleculares, como mostra a Figura 15.3. Os três orbitais moleculares de menor energia, denominados ψ_1 , ψ_2 e ψ_3 , são combinações ligantes e os três orbitais de maior energia são as combinações antiligantes.

Observe que os dois orbitais moleculares ligantes, ψ_2 e ψ_3 , têm a mesma energia como também os dois orbitais antiligantes ψ_4^* e ψ_5^* . Esses orbitais com a mesma energia são denominados orbitais *degenerados*. Observe também que os dois orbitais, ψ_3 e ψ_4^* , possuem nós que passam através dos átomos de carbono do anel, dessa forma não deixando densidade eletrônica π nesses carbonos. Os seis elétrons p do benzeno ocupam os três orbitais moleculares ligantes e estão deslocalizados sobre todo o sistema conjugado, isso explica a estabilidade de 150 kJ mol^{-1} observada para o benzeno.

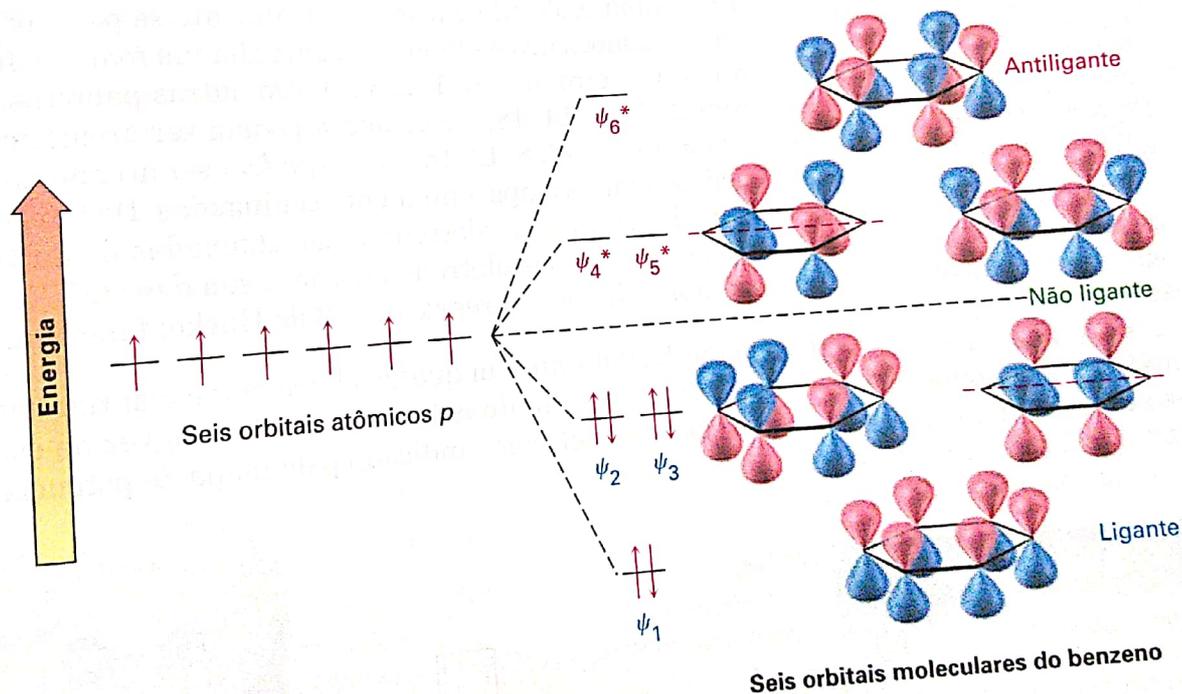
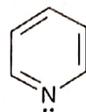


FIGURA 15.3 Os seis orbitais moleculares π do benzeno. Os orbitais ligantes ψ_2 e ψ_3 têm a mesma energia e são degenerados como também os são os orbitais ψ_4^* e ψ_5^* . Os orbitais ψ_3 e ψ_4^* não possuem densidade eletrônica π nos dois átomos de carbono devido a um nó que passa através deles.

PROBLEMA 15.4

A piridina é uma molécula hexagonal plana com ângulos de ligação de 120° . Ela sofre substituição eletrofílica em vez de reações de adição e normalmente

se comporta como o benzeno. Represente o diagrama de orbitais π para a piridina para explicar suas propriedades. Confira sua resposta na Seção 15.7.



Piridina

15.3

Aromaticidade e a regra $4n + 2$ de Hückel

Façamos uma lista do que foi dito sobre o benzeno e outras moléculas aromáticas semelhantes ao benzeno:

- O benzeno é uma molécula cíclica e conjugada.
- O benzeno não costuma ser estável e apresenta calor de hidrogenação negativo de aproximadamente 150 kJ mol^{-1} menos negativo que o esperado para um trieno cíclico conjugado.
- O benzeno é plano e tem a forma de um hexágono regular. Todos os ângulos de ligação são de 120° , todos os átomos de carbono são hibridizados sp^2 , e todas as ligações de carbono-carbono têm o comprimento de 139 pm .
- O benzeno sofre reações de substituição que mantêm a conjugação cíclica em vez de reações de adição eletrofílicas que destruiriam sua conjugação.
- O benzeno é um híbrido de ressonância cuja estrutura é intermediária entre duas fórmulas estruturais de traço.

ERICH HÜCKEL

Erich Hückel (1896-1980) nasceu em Stuttgart, Alemanha, recebeu o título de doutor pela Universidade de Göttingen sob a supervisão de Peter Debye. Hückel foi professor de física, primeiro em Stuttgart e mais tarde em Marburg (1937-1961).

Essa lista parece fornecer uma boa descrição do benzeno e de outras moléculas aromáticas, mas não é suficiente. Precisamos de algo mais, denominado **regra $4n + 2$ de Hückel**, para completar a descrição de aromaticidade. De acordo com a teoria proposta pelo físico alemão Erich Hückel em 1931, uma molécula é aromática somente se possuir um sistema de conjugação monocíclico e plano que contenha um *total de $4n + 2$ elétrons π* , onde n é um inteiro ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$). Em outras palavras, apenas as moléculas com 2, 6, 10, 14, 18, ... elétrons π podem ser aromáticas. As moléculas com $4n$ elétrons π (4, 8, 12, 16, ...) *não podem* ser aromáticas, embora possam ser cíclicas planas e aparentemente conjugadas. De fato, as moléculas conjugadas, planas com $4n$ elétrons π são chamadas de **antiaromáticas** porque a deslocalização dos elétrons levaria à sua *desestabilização*. Vejamos alguns exemplos de como a regra $4n + 2$ de Hückel funciona.

- O **ciclobutadieno** tem quatro elétrons π e é antiaromático. Os elétrons estão localizados em duas ligações duplas em vez de estarem deslocalizados ao redor do anel, como indicado pelo mapa de potencial eletrostático.

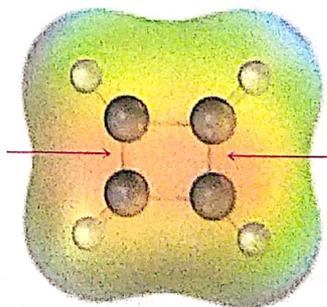
ROWLAND PETTIT

Rowland Pettit (1927-1981) nasceu em Port Lincoln, Austrália. Recebeu dois títulos de doutor, um pela Universidade de Adelaide, em 1952, e o outro pela Universidade de Londres, em 1956, sob a supervisão de Michael Dewar. Pettit foi professor de química na Universidade de Texas em Austin de 1957 a 1981.



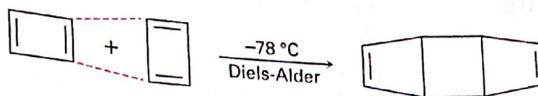
Ciclobutadieno

Duas ligações duplas;
quatro elétrons π



O ciclobutadieno é altamente reativo e não apresenta nenhuma das propriedades associadas aos compostos aromáticos. De fato, ele não foi preparado até 1965, quando Rowland Pettit da University of Texas foi capaz de sintetizá-lo em baixa temperatura. Entretanto, até mesmo à temperatura

de $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, o ciclobutadieno é tão reativo que sofre dimerização por meio de uma reação de Diels-Alder. Uma molécula comporta-se como um dieno e outra, como um dienófilo.



■ O benzeno tem seis elétrons π ($4n + 2 = 6$ onde $n = 1$) e é aromático.



Benzeno

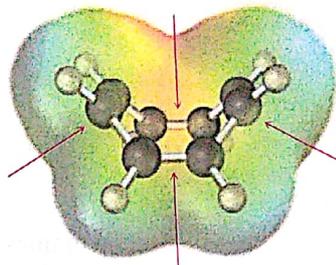
Três ligações duplas;
seis elétrons π

■ O ciclo-octatetraeno tem oito elétrons π e não é aromático. Os elétrons π estão localizados nas quatro ligações duplas em vez de estarem deslocalizados ao redor do anel, além disso a molécula possui a forma de uma banheira e não é plana.



Ciclo-octatetraeno

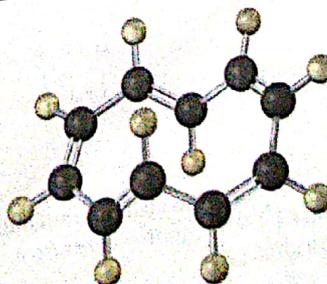
Quatro ligações duplas;
oito elétrons π



Os químicos do início do século XIX acreditavam que o único pré-requisito para a aromaticidade era a presença de um sistema cíclico conjugado. Portanto, esperava-se que o ciclooctatetraeno, um análogo do benzeno, fosse incomumente estável. Os fatos, porém, provaram o contrário. Quando o ciclo-octatetraeno foi, em princípio, preparado em 1911 pelo químico alemão Richard Willstätter, esse composto não se mostrou estável; muito pelo contrário, sua reatividade era semelhante à de um polieno de cadeia aberta.

O ciclo-octatetraeno reage rapidamente com o Br_2 , o KMnO_4 e o HCl da mesma forma que os outros alcenos. Na verdade, sabemos que, de fato, o ciclo octatetraeno não é uma molécula conjugada. Possui a forma de uma banheira em vez de ser plano e não tem a conjugação cíclica, pois os orbitais π vizinhos não apresentam o alinhamento paralelo necessário para que ocorra a superposição. Os elétrons π estão localizados nas quatro ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ distintas em vez de estarem deslocalizados sobre o anel. Estudos de difração de raios X mostraram que as ligações simples $\text{C}-\text{C}$ têm comprimento de 147 pm e as ligações duplas, de 134 pm . Além disso, o espectro de RMN de ^1H exibe uma única linha de ressonância em $\delta\ 5,7$, um valor característico de um alceno em vez de uma molécula aromática.

Para ser aromática uma molécula deve possuir $4n + 2$ elétrons π e uma conjugação cíclica. O 1,3,5,7,9-ciclododecapentaeno mostrado a seguir preenche um desses critérios, mas não o outro, além de ter resistido a todas tentativas de síntese. Explique.



RICHARD WILLSTÄTTER

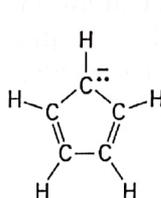
Richard Willstätter (1872-1942) nasceu em Karlsruhe, Alemanha. Obteve o título de doutor pelo Technische Hochschule, Munique, em 1895. Foi professor de química nas universidades de Zurique, Berlim e Munique (1916-1924). Em 1915, recebeu o Prêmio Nobel de Química pelo seu trabalho sobre a elucidação da estrutura da clorofila. Entretanto, como judeu, sofreu pressões antissemitas que o fizeram abdicar de seu posto na Universidade de Munique em 1924. Porém, Willstätter continuou seu trabalho privativamente.

PROBLEMA 15.5

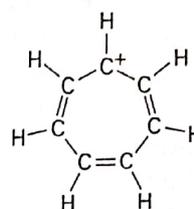
15.4

Íons aromáticos

De acordo com os critérios de Hückel para a aromaticidade, uma molécula deve ser cíclica, conjugada (isto é, ser plana ou quase plana e ter um orbital p em cada átomo de carbono) e possuir $4n + 2$ elétrons π . Em nenhum ponto dessa definição está implícito que o número de orbitais p deve ser igual ao número de elétrons π nesses orbitais. De fato, eles podem ser diferentes. A regra $4n + 2$ é amplamente aplicada em muitos tipos de moléculas e íons, não apenas aos hidrocarbonetos neutros. Por exemplo, o ânion ciclopentadienila e o cátion cicloheptatrienila são aromáticos.



Ânion ciclopentadienila



Cátion cicloheptatrienila

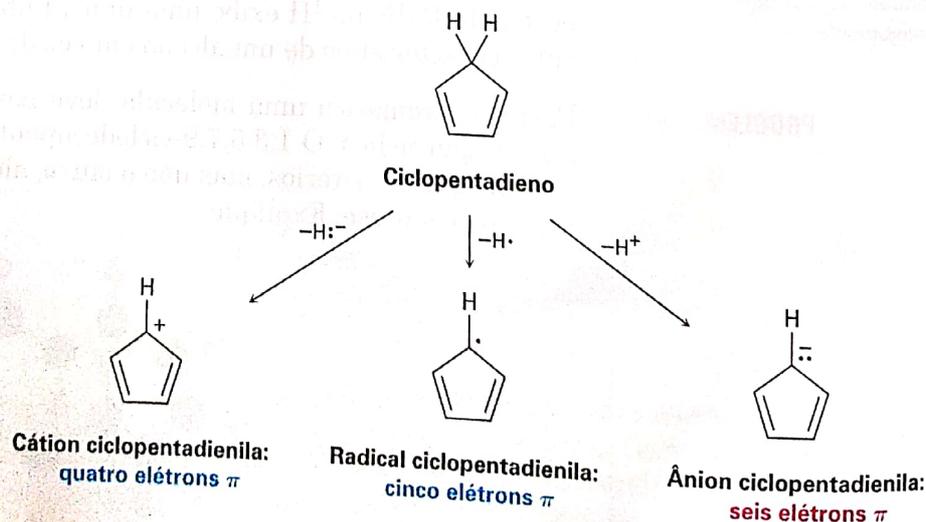
Seis elétrons π , íons aromáticos

Vejamos, em princípio, o ânion ciclopentadienila. O ciclopentadieno não é uma molécula aromática porque não é completamente conjugado. O carbono $-\text{CH}_2-$ no anel é hibridizado sp^3 , impedindo uma conjugação cíclica completa. Imagine, entretanto, que removemos um átomo de hidrogênio do grupo saturado CH_2 de tal forma que esse átomo de carbono se torne sp^2 . A espécie resultante teria cinco orbitais p , um em cada átomo de carbono, e seria totalmente conjugada.

Há três maneiras de o hidrogênio poder ser removido, como mostrado na Figura 15.4.

- Poderíamos remover o átomo de hidrogênio e *ambos* os elétrons (H^-) da ligação $\text{C}-\text{H}$, formando um cátion ciclopentadienila.
- Poderíamos remover o hidrogênio e *um* elétron ($\text{H}\cdot$) da ligação $\text{C}-\text{H}$, formando o radical ciclopentadienila.
- Poderíamos remover um íon hidrogênio *sem* elétrons (H^+), formando o ânion ciclopentadienila.

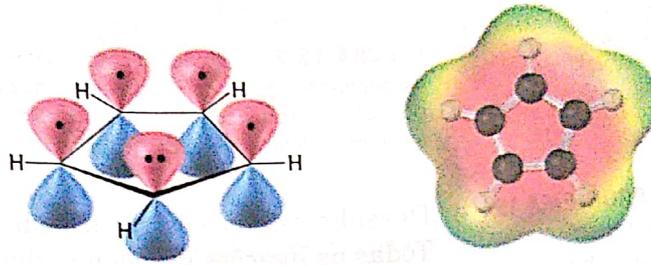
FIGURA 15.4 Gerando o cátion, o ânion e o radical ciclopentadienila pela remoção de um hidrogênio do ciclopentadieno.



Embora possamos desenhar cinco estruturas de ressonância equivalentes para as três espécies, a regra de Hückel prevê que *somente o ânion com seis elétrons π deve ser aromático*. O carbocátion ciclopentadienila com quatro elétrons π e o radical ciclopentadienila com cinco elétrons são instáveis e antiaromáticos.

Na prática, tanto o cátion quanto o radical ciclopentadienila são muito reativos e difíceis de sintetizar. Nenhum deles exibe qualquer sinal de estabilidade esperado para um sistema aromático. O ânion ciclopentadienila com seis elétrons π , ao contrário, é facilmente sintetizado e extremamente estável. De fato, o ciclopentadieno é um dos hidrocarbonetos mais ácidos conhecidos, com $pK_a = 16$, um valor comparado ao da água! O ciclopentadieno é ácido porque o ânion formado pela perda de H^+ é muito estável (Figura 15.5).

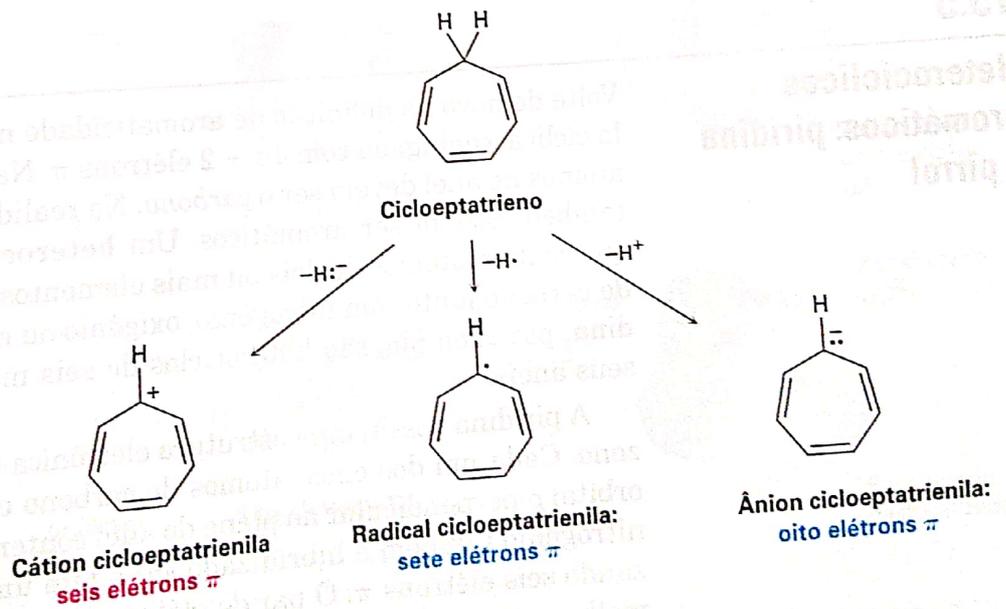
FIGURA 15.5 Uma visualização do orbital do ânion aromático ciclopentadienila, mostrando a conjugação cíclica com seis elétrons π em cinco orbitais p. O mapa de potencial eletrostático indica que o íon é simétrico e que todos os cinco átomos de carbono são ricos em elétrons (região vermelha).



Ânion ciclopentadienila aromático com seis elétrons π

Argumentos similares podem ser usados para prever a estabilidade relativa do radical, do cátion e do ânion cicloheptatrienila. A remoção de um hidrogênio do cicloheptatrieno pode gerar um cátion com seis elétrons π , o radical com sete elétrons π ou o ânion com oito elétrons π (Figura 15.6). Todas as três espécies, de novo, possuem várias formas de ressonância, mas a regra de Hückel prevê que *somente o cátion cicloheptatrienila com seis elétrons π pode ser aromático*. O radical cicloheptatrienila com sete elétrons π e o ânion com oito elétrons π são antiaromáticos.

FIGURA 15.6 Formação do cátion, do ânion e do radical cicloheptatrienila. Somente o cátion com seis elétrons π é aromático.



Tanto o radical quanto o ânion cicloheptatrienila são reativos e difíceis de sintetizar. O cátion com seis elétrons π , entretanto, é extremamente estável.

De fato, o cátion cicloheptatrienila foi, em princípio, preparado há mais de um século pela reação do Br_2 com o cicloheptatrieno (Figura 15.7), embora naquele tempo sua estrutura ainda não tivesse sido elucidada.

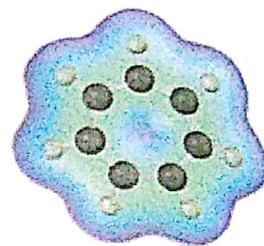
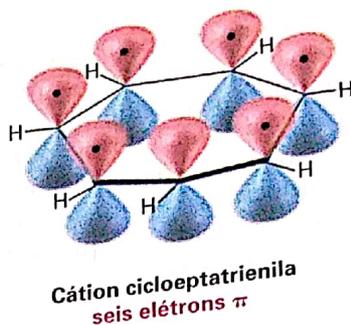
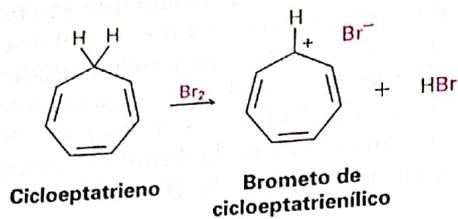


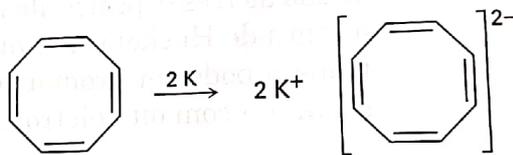
FIGURA 15.7 A reação do cicloheptatrieno com o bromo leva à formação do brometo de cicloheptatrienílico, um composto iônico que contém o cátion cicloheptatrienila. O mapa de potencial eletrostático mostra que todos os sete átomos de carbono estão igualmente carregados e são deficientes em elétrons (azul).

PROBLEMA 15.6

Desenhe as cinco estruturas de ressonância do ânion cicloheptatrienila. Todas as ligações carbono-carbono são equivalentes? Quantas linhas de absorção você esperaria encontrar nos espectros de RMN de ^1H e de RMN de ^{13}C do ânion?

PROBLEMA 15.7

O ciclo-octatetraeno reage facilmente com o potássio metálico para formar o diânion estável ciclo-octatetraeno, $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$. Por que você acha que essa reação ocorre tão facilmente? Qual geometria você esperaria para o diânion ciclo-octatetraeno?



15.5

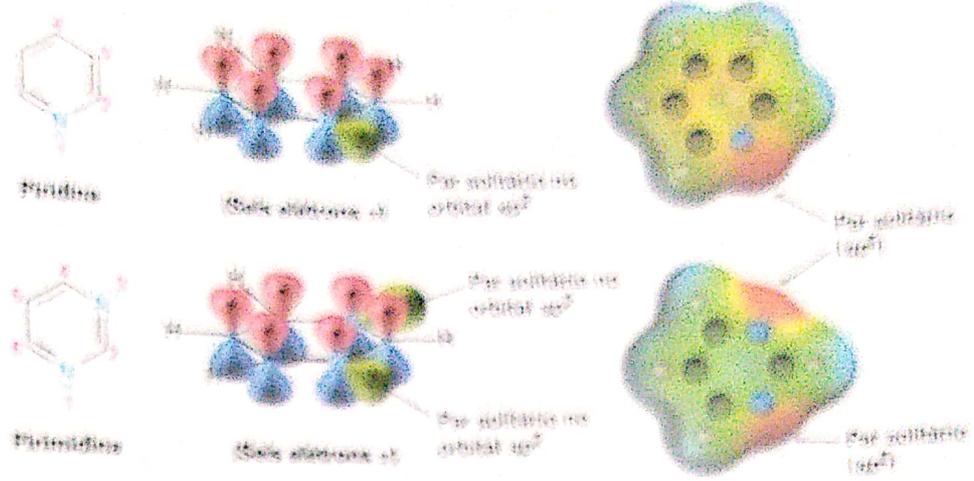
Heterocíclicos aromáticos: piridina e pirrol

Volte de novo na definição de aromaticidade na Seção 15.4: ... uma molécula cíclica, conjugada com $4n + 2$ elétrons π . Nada nessa definição diz que os átomos no anel devem ser o *carbono*. Na realidade, compostos *heterocíclicos* também podem ser aromáticos. Um **heterocíclico** é um composto cíclico que contém átomos de dois ou mais elementos em seu anel, geralmente um de carbono junto com nitrogênio, oxigênio ou enxofre. A piridina e a pirimidina, por exemplo, são heterociclos de seis membros com o nitrogênio em seus anéis.

A piridina possui uma estrutura eletrônica π muito semelhante à do benzeno. Cada um dos cinco átomos de carbono com hibridização sp^2 tem um orbital p perpendicular ao plano do anel contendo um elétron π . O átomo de nitrogênio também é hibridizado sp^2 e tem um elétron no orbital p , totalizando seis elétrons π . O par de elétrons solitário do nitrogênio (região verde no mapa de potencial eletrostático) está localizado em um orbital sp^2 no plano do anel e não faz parte do sistema aromático (Figura 15.8). A pirimidina, também mostrada na Figura 15.8, é um análogo do benzeno que

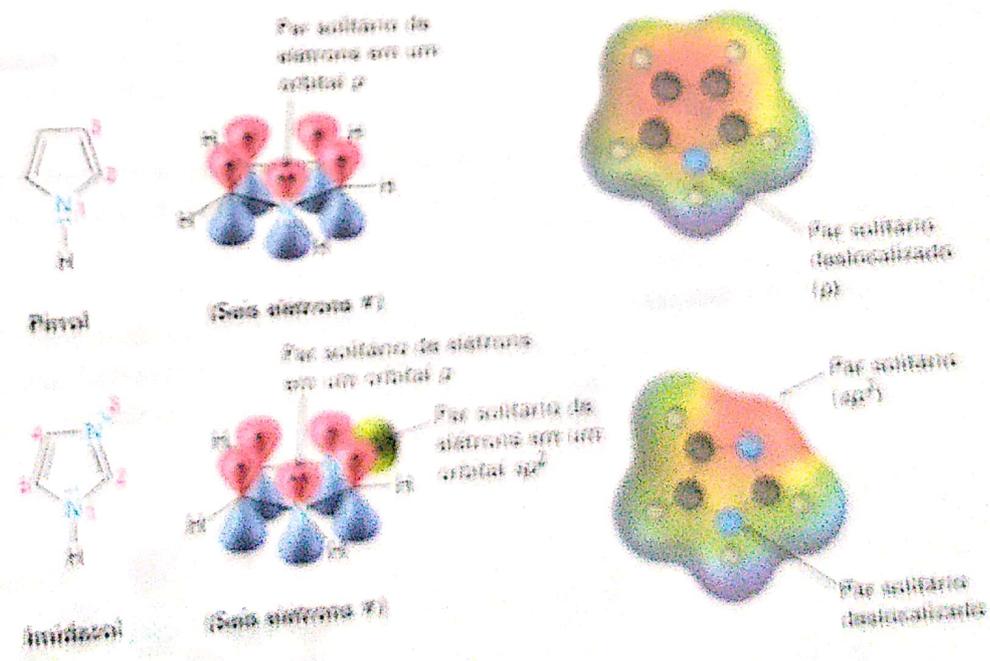
possuem dois átomos de nitrogênio em um anel insaturado de seis membros. Os dois nitrogênios são hibridizados sp^2 , e cada um contribui com um elétron para o sistema aromático π .

FIGURA 15.8 A piridina e a pirimidina são heterocíclios aromáticos que contêm nitrogênio em anéis de seis membros e muito parecidos com aqueles do benzeno. Ambos possuem um par de elétrons solitários no nitrogênio e um orbital sp^2 no plano do anel.



O pirrol e o imidazol são heterocíclios com cinco membros, embora tenham seis elétrons π e sejam aromáticos. No pirrol, cada um dos quatro carbonos hibridizados sp^2 contribui com um elétron π , e o átomo de nitrogênio hibridizado sp^2 contribui com os dois de seu par isolado, que ocupam um orbital p (Figura 15.9). O imidazol, mostrada na Figura 15.9, é um análogo do pirrol que possui dois átomos de nitrogênio em um anel insaturado de cinco membros. Os dois nitrogênios são hibridizados sp^2 , mas um está em uma ligação dupla e contribui apenas com um elétron para o sistema aromático π , enquanto o outro não está em uma ligação dupla e contribui com dois de seu par isolado.

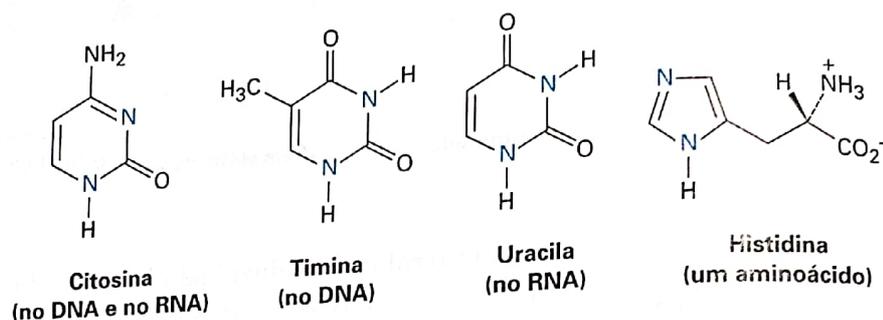
FIGURA 15.9 O pirrol e o imidazol são heterocíclios de cinco membros que contêm nitrogênio, e os contêm seis elétrons π , muito parecidos com os do ânion ciclopentadienilo. Ambos possuem um par solitário de elétrons no nitrogênio em um orbital p perpendicular ao anel.



Observe que os átomos de nitrogênio se comportam de maneira diferente dependendo da estrutura da molécula. O átomo de nitrogênio na piridina e na pirimidina estão nas ligações duplas e contribuem apenas com um

elétron π para o sexteto aromático, do mesmo modo que o átomo de carbono faz no benzeno. O átomo de nitrogênio no pirrol, entretanto, não faz parte da ligação dupla e contribui com dois elétrons π (seu par solitário) no sexteto aromático. No imidazol, os dois tipos de nitrogênio estão presentes na mesma molécula – um com ligação dupla “parecido com a piridina” que contribui com um elétron π e um nitrogênio “parecido com o pirrol” que contribui com dois.

Os anéis da pirimidina e do imidazol são particularmente importantes na química biológica. A pirimidina, por exemplo, é o sistema de anel principal na citosina, timina e uracila, três das cinco bases de amina heterocíclica encontradas nos ácidos nucleicos. Há um anel de imidazol presente na histidina, um dos 20 aminoácidos encontrados em proteínas.



PROBLEMA PARA PRATICAR 15.1

Explicando a aromaticidade de um heterociclo

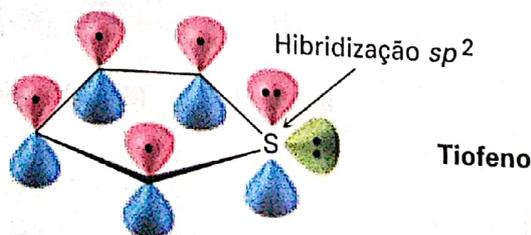
O tiofeno, um heterociclo contendo enxofre, sofre reações de substituição aromática típicas em vez de reações de adição. Por que o tiofeno é aromático?



Tiofeno

Estratégia Lembre-se dos requisitos para a aromaticidade – molécula conjugada plana, cíclica contendo $4n + 2$ elétrons π – e veja como esses se aplicam ao tiofeno.

Solução O tiofeno é o análogo de enxofre do pirrol. O átomo de enxofre está hibridizado sp^2 e tem um par de elétrons solitário em um orbital p perpendicular ao plano do anel. O enxofre também tem um segundo par de elétrons solitário no plano do anel.



PROBLEMA 15.8

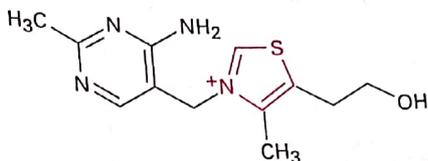
Faça um esquema dos orbitais do furano e mostre como a molécula é aromática.



Furano

PROBLEMA 15.9

A tiamina, ou vitamina B₁, contém um heterociclo de cinco membros contendo nitrogênio e enxofre, carregado positivamente, chamado de anel de tiazólio. Explique por que o anel de tiazólio é aromático.



Tiamina

Anel de tiazólio

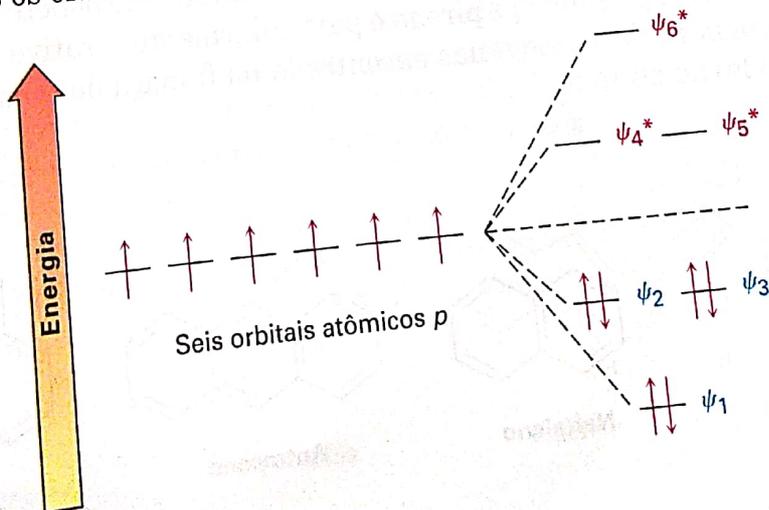
15.6

Por que $4n + 2$?

O que há de tão especial sobre $4n + 2$ elétrons π ? Por que 2, 6, 10, 14... elétrons π conduzem a uma situação de estabilidade aromática, enquanto outros números, não? A resposta para esta pergunta está na teoria de orbital molecular. Quando os níveis de energia dos orbitais moleculares das moléculas cíclicas conjugadas são calculados, descobre-se que existe apenas um único orbital molecular (OM) de menor energia, acima do qual os OM ocorrem como pares degenerados. Assim, quando os elétrons preenchem os vários orbitais moleculares, são necessários dois elétrons, ou um par, para preencher o orbital de menor energia, e quatro elétrons, ou dois pares, para preencher cada um dos n níveis de energia subsequentes, originando um total de $4n + 2$. Qualquer outro número originaria um nível de energia parcialmente preenchido.

Os seis orbitais moleculares π do benzeno foram mostrados anteriormente na Figura 15.3 e suas energias relativas são exibidas novamente na Figura 15.10. O orbital molecular (OM) de menor energia, ψ_1 , é único orbital e contém dois elétrons. Os próximos orbitais moleculares de menor energia, ψ_2 e ψ_3 , são degenerados e são necessários quatro elétrons para preenchê-los. O resultado é uma molécula aromática estável com seis elétrons π que preenchem todos os orbitais moleculares ligantes.

FIGURA 15.10 Níveis de energia dos seis orbitais moleculares π do benzeno. Existe um único orbital molecular de mais baixa energia, acima do qual os orbitais ocorrem em pares degenerados.



Uma linha de raciocínio similar aplicada ao cátion, ao radical e ao ânion ciclopentadienila é mostrada na Figura 15.11. Os cinco orbitais atômicos p se combinam para formar cinco orbitais moleculares π , com um orbital de energia mais baixa único e pares degenerados de energia mais alta. No cátion ciclopentadienila de quatro elétrons π , existem dois elétrons no OM ψ_1 , porém apenas um elétron em cada OM ψ_2 e ψ_3 . Assim, o cátion possui dois orbitais moleculares que estão semipreenchidos e é, portanto, um composto instável e antiarômico. No radical ciclopentadienila de cinco elétrons π , os OM ψ_1 e ψ_2 estão preenchidos, porém o OM ψ_3 ainda está semipreenchido. Somente no ânion ciclopentadienila de seis elétrons π todos os orbitais moleculares ligantes estão preenchidos. Análises similares podem ser feitas para todos os outros compostos aromáticos.

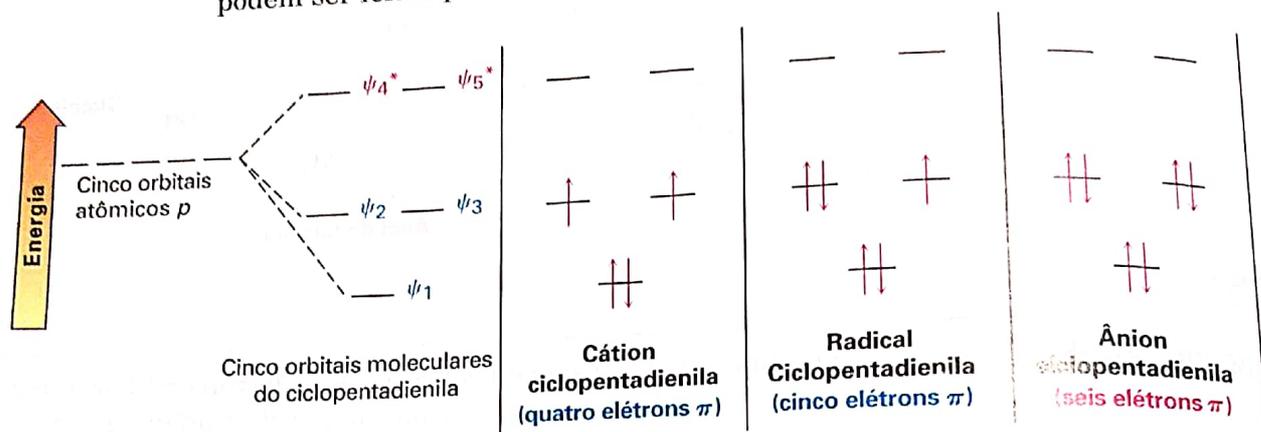


FIGURA 15.11 Os níveis de energia para os cinco orbitais moleculares do ciclopentadienila. Somente o ânion ciclopentadienila com seis elétrons π possui uma configuração de nível cheio, conduzindo à aromaticidade.

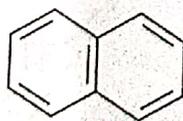
PROBLEMA 15.10

Mostre os níveis de energia relativa para os sete orbitais moleculares π do cicloheptatrienila. Diga quais dos sete orbitais estão preenchidos para o cátion, o ânion e o radical. Explique a aromaticidade encontrada para o cátion cicloheptatrienila.

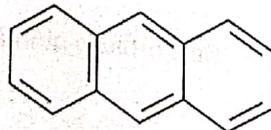
5.7

Compostos aromáticos policíclicos

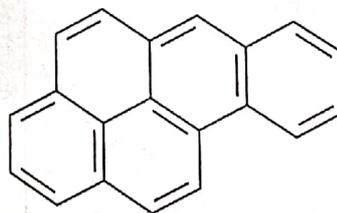
A regra de Hückel é estritamente aplicável apenas para compostos monocíclicos, mas o conceito geral sobre aromaticidade pode ser estendido além dos compostos monocíclicos simples para que se possa incluir os compostos aromáticos *policíclicos*. O naftaleno, com dois anéis de benzeno geminados, o antraceno, com três anéis; o benzo[a]pireno, com cinco anéis e o coroneno, com seis anéis, são hidrocarbonetos aromáticos muito conhecidos. O benzo[a]pireno é particularmente atrativo porque é uma das substâncias cancerígenas encontrada na fumaça do tabaco.



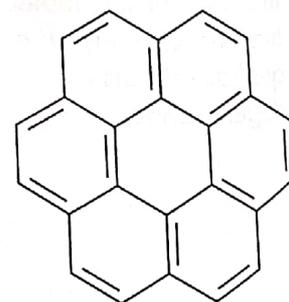
Naftaleno



Antraceno



Benzopireno



Coroneno

Todos os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos podem se representados por diversas formas de ressonância diferentes. O naftaleno, por exemplo, possui três formas:

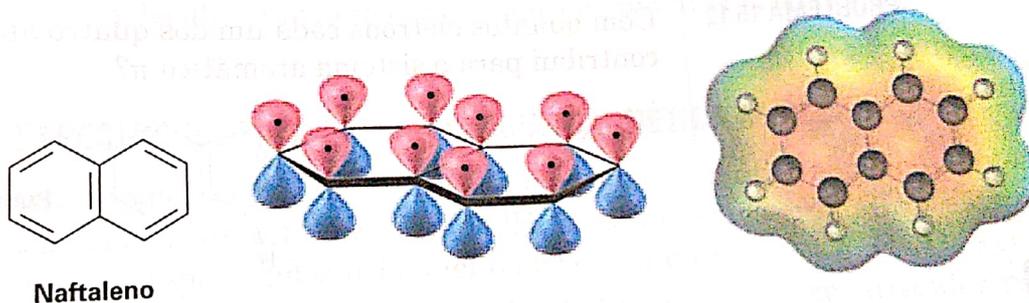


O naftaleno e os outros hidrocarbonetos aromáticos policíclicos apresentam muitas das propriedades químicas associadas à aromaticidade. Assim, medidas do seu calor de hidrogenação indicam uma energia de estabilização aromática de aproximadamente 250 kJ mol^{-1} (60 kcal mol^{-1}). Além do mais, o naftaleno reage lentamente com espécies eletrofílicas como o Br_2 para formar produtos de substituição em vez de produtos de adição.

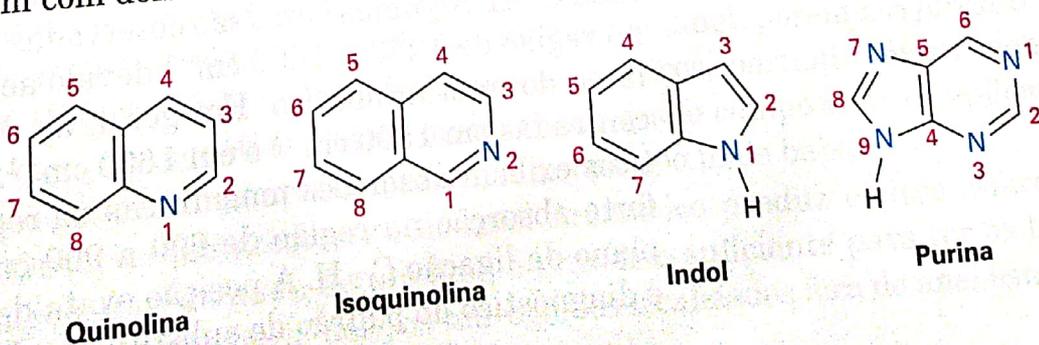


A aromaticidade do naftaleno é explicada pela representação dos orbitais exibida na Figura 15.12. O naftaleno tem um sistema cíclico, conjugado de elétrons π , com superposição dos p orbitais tanto dos em torno dos carbonos periféricos quanto ao longo da ligação central. Já que dez elétrons π constituem um número de Hückel, existe deslocalização dos elétrons π e consequente aromaticidade no naftaleno.

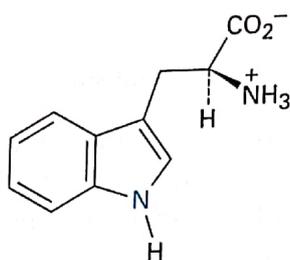
FIGURA 15.12 Uma representação dos orbitais e do mapa de potencial eletrostático do naftaleno, mostrando que os dez elétrons estão completamente deslocalizados sobre os dois anéis.



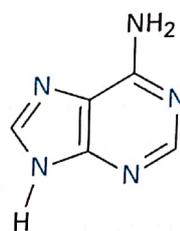
Assim como há análogos heterocíclicos do benzeno, também há muitos análogos heterocíclicos do naftaleno. Dentre os mais comuns estão a quinolina, a isoquinolina, o indol e a purina. A quinolina, a isoquinolina e a purina contêm nitrogênios parecidos com os da piridina que fazem parte de uma ligação dupla e contribuem com um elétron para o sistema aromático π . O indol e a purina contêm nitrogênios parecidos com os do pirrol que contribuem com dois elétrons para o sistema aromático π .



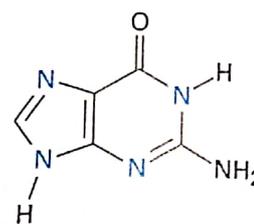
Dentre as muitas moléculas biológicas que contêm anéis aromáticos policíclicos, o aminoácido triptofano contém um anel de indol, e o medicamento antimalária quinina contém um anel de quinolina. A adenina e a guanina, duas das cinco bases de amina heterocíclicas encontradas nos ácidos nucleicos, possuem anéis com base na purina.



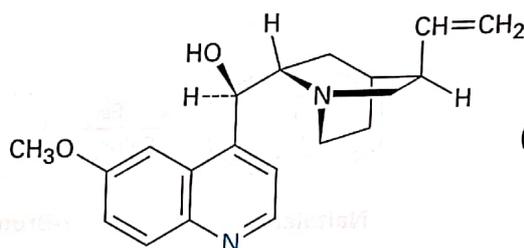
Triptofano
(um aminoácido)



Adenina
(no DNA e no RNA)



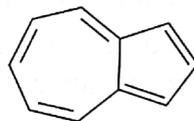
Guanina
(no DNA e no RNA)



Quinina
(um agente antimalárico)

PROBLEMA 15.11

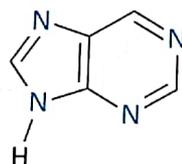
O azuleno, um hidrocarboneto azul muito bonito, é um isômero do naftaleno. O azuleno é aromático? Desenhe uma segunda forma de ressonância para o azuleno em adição àquela mostrada.



Azuleno

PROBLEMA 15.12

Com quantos elétrons cada um dos quatro átomos de nitrogênio na purina contribui para o sistema aromático π ?



Purina