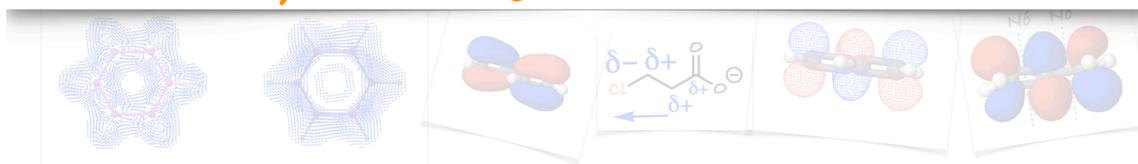


## Sistemas Conjugados, Deslocalização Eletrônica, Efeitos Químicos e Aromaticidade

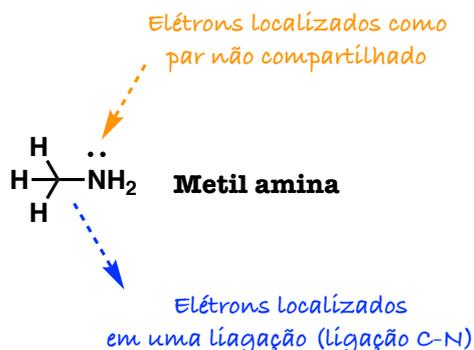


A teoria de ligação de valência é um modelo que pode ser utilizado para explicar ligações químicas e geometria de muitos compostos químicos. No entanto, ela falha na explicação de algumas propriedades de, por exemplo, sistemas contendo ligações duplas e simples alternadas. Para que se entenda o comportamento desses sistemas, há de se recorrer a modelos que usem a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM). Explicações contendo a base da TOM foram abordadas no material que trata sobre Orbitais Atômicos, Orbitais Moleculares e Ligações Químicas. No presente material, serão abordadas apenas características específicas dos orbitais em sistemas chamados de conjugados e aromáticos.

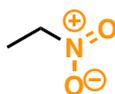
Serão abordados, ainda, outros efeitos químicos que são característica de determinados grupos químicos e podem influenciar a reatividade e estabilidade geral das moléculas.

### 1. Sistemas Conjugados e Deslocalização Eletrônica ou Ressonância

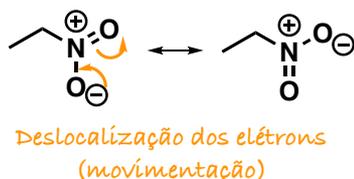
É comum considerarmos modelos de moléculas utilizando elétrons localizados em átomos ou ligações.



No entanto, esse modelo não explica alguns resultados experimentais. Por exemplo, para a molécula de nitroetano, que contém uma ligação simples e uma ligação dupla no grupo nitro (NO<sub>2</sub>), esperava-se que a ligação dupla fosse mais curta e a ligação simples, mais longa. Experimentalmente, no entanto, foi verificado que as duas ligações do grupo nitro (identificadas em laranja) são idênticas!

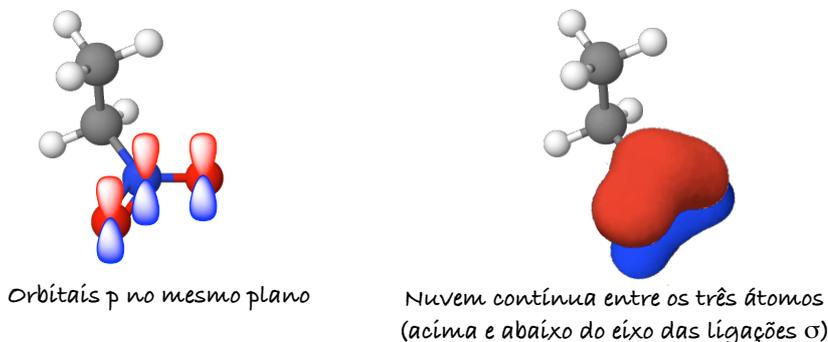


Para explicar esse fato, uma representação mais real deve levar em conta a **deslocalização dos elétrons**, ou seja, a movimentação dos elétrons em uma molécula ou partes de uma molécula. Para aproximar as estruturas desenhadas do comportamento real, utilizam-se duas ou mais estruturas químicas representando essa movimentação. A movimentação dos elétrons é indicada por setas, como pode ser observado na figura abaixo, onde os elétrons da carga negativa de um dos oxigênios vão para o outro oxigênio. As estruturas resultantes são chamadas **estruturas de ressonância ou contribuidores de ressonância**.



Essas representações tentam mostrar que o orbital **p** do Nitrogênio se sobrepõem com o orbital **p** de cada Oxigênio, formando uma nuvem

contínua acima e abaixo do plano das ligações  $\sigma$  (figura abaixo), fazendo com que a carga negativa seja compartilhada pelos três átomos. Através dessa nuvem contínua, cargas e elétrons podem ser espalhados, ou seja, deslocalizados.



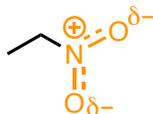
Todos os três átomos envolvidos na deslocalização devem possuir orbitais **p**, neste caso, estando hibridizados  $sp^2$  (hibridização que deixa um orbital p puro em cada átomo). O Oxigênio com carga negativa deixa a carga no orbital **p** puro e, somente assim, essa carga pode ser dividida.

Sempre que tivermos **orbitais p na sequência** (dois ou mais), chamamos o sistema, ou a parte do sistema, de **Sistema Conjugado**. **Somente em sistemas conjugados pode haver deslocalização**. A deslocalização ajuda a estabilizar a molécula, dividindo cargas (positivas ou negativas) em orbitais p, elétrons não compartilhados em orbitais p e elétrons em ligações  $\pi$ . Portanto, para que sejam deslocalizados, os elétrons ou cargas devem estar em **orbitais p ou ligações  $\pi$** .

Outro ponto a ser observado é que **os orbitais p em sequência devem estar no mesmo plano para que haja deslocalização**. Caso, por alguma razão, um ou mais orbitais p não possam ficar coplanares, a deslocalização não ocorre.

As estruturas de ressonância desenhadas não são a molécula real, mas, em conjunto, a representam. São uma aproximação da realidade que é representada pelo chamado **Híbrido de ressonância**. Para o nitroetano, o híbrido de ressonância está representado abaixo. Ele contém cargas negativas parciais nos átomos de Oxigênio, indicando que a carga negativa

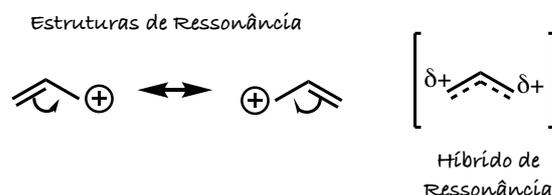
atingiu esses átomos nos contribuidores de ressonância e está sendo dividida (deslocalizada) pelos dois átomos de oxigênio. Contém também ligações  $\pi$  parciais, indicando a movimentação dos elétrons  $\pi$ .



Híbrido de Ressonância

Deve-se, ainda, notar que a deslocalização somente ocorre na parte conjugada, nesse caso, no grupo nitro. O restante da molécula contém somente um esqueleto  $\sigma$  e não é conjugado.

Outro exemplo de sistema conjugado estabilizado por deslocalização ou ressonância é o carbocátion alílico (cátion de carbono que possui uma ligação dupla ligada a ele). As estruturas de ressonância e o híbrido de ressonância do carbocátion alílico podem ser observados abaixo.



Nesse caso, os dois carbonos que desenhamos na estrutura de Lewis como participantes da dupla ligação possuem orbitais p puros e estão hibridizados  $sp^2$ . O carbocátion ao lado também está hibridizado  $sp^2$  e deixa a carga positiva em orbital p. Por ter um sistema conjugado (três orbitais p na sequência) e a carga estar em orbital p, esta carga pode ser dividida e estabilizada por deslocalização, dentro da nuvem  $\pi$ .

Como o orbital contendo a carga positiva está vazio (deficiência eletrônica), a seta no primeiro contribuidor de ressonância mostra os elétrons da ligação  $\pi$  indo no sentido deste orbital. Como consequência, a dupla ligação muda de lugar. Com isso, o carbono da outra ponta (que estava fazendo a ligação dupla) fica agora deficiente. Hora a dupla ligação

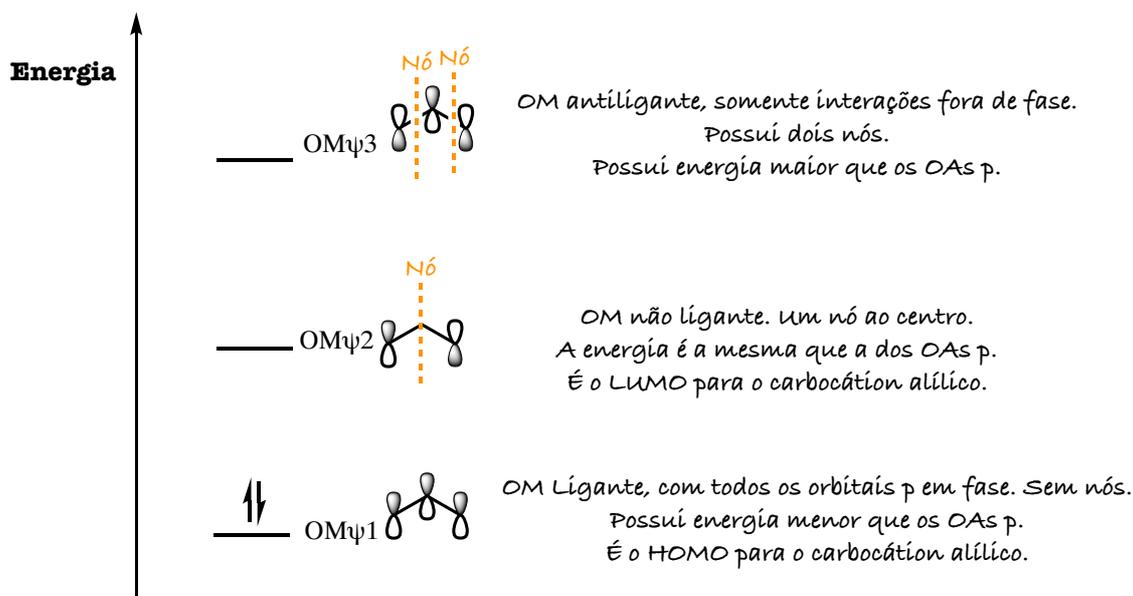
está em um lugar, hora em outro, e a mesma coisa ocorre com a carga positiva.

Essa representação leva em conta a molécula real que é, aproximadamente, o híbrido de ressonância. No híbrido de ressonância, vemos ligações duplas parciais para os lugares onde a dupla ligação esteve e cargas positivas parciais nos carbonos das pontas (onde a carga positiva esteve nos contribuidores). Dessa forma, claramente, percebe-se a carga e os elétrons da ligação  $\pi$  sendo divididos.

Para que esse fenômeno seja possível, em um sistema conjugado, não ocorre a formação de ligação  $\pi$  isolada, com  $OM\pi$  e  $OM\pi^*$ . Por exemplo, em um sistema como o do cátion alílico, contendo três orbitais p conjugados, forma-se um conjunto de orbitais moleculares diferentes. Ocorre a sobreposição dos três orbitais p puros, formando três novos OMs chamados  $\Psi$  (psi). Orbitais  $\Psi$  são OMs formados através de sobreposição de dois ou mais orbitais p, em sistemas conjugados (SOMENTE EM SISTEMAS CONJUGADOS!).

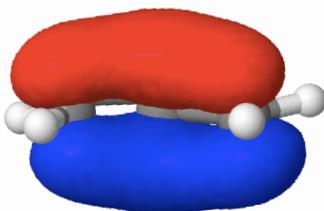
No caso do cátion alílico, ou de outro sistema com três orbitais p conjugados, o orbital  $\Psi$  de menor energia é derivado da sobreposição em fase de todos os três orbitais p puros. Esse é o orbital ligante. O segundo orbital de menor energia tem um nó e é derivado da sobreposição fora de fase dos orbitais p da ponta. Ele é um orbital não ligante. O orbital de maior energia possui dois nós e, portanto, duas interações fora de fase, sendo antiligante. Essas interações podem ser observadas na figura abaixo, que elenca os três momentos que levam à formação dos três orbitais  $\Psi$ .

Quando o  $OM\Psi$  tiver um número de interações ligantes (em fase) maior do que as interações antiligantes (fora de fase), ele é um  $OM\Psi$  ligante. Caso contrário, é um  $OM\Psi$  não ligante ou antiligante.



Para o sistema do cátion alílico há somente dois elétrons em orbitais p ou  $\pi$ , os elétrons da ligação  $\pi$ . O terceiro orbital p utilizado na sobreposição está vazio, pois possui uma carga positiva. Sendo assim, esses dois elétrons são alocados no orbital de menor energia (OM $\Psi_1$ ). Os demais elétrons da molécula (elétrons  $\sigma$ ) não são alocados nesses orbitais, somente os elétrons do sistema p/ $\pi$ .

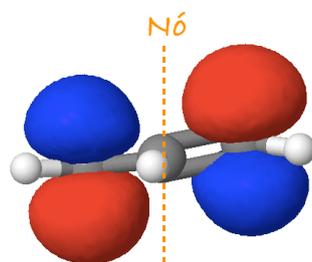
Como só há um orbital  $\Psi$  preenchido (OM $\Psi_1$ ), esse é o HOMO da molécula (orbital preenchido de maior energia). A energia do OM $\Psi_1$  é mais baixa do que a energia dos orbitais atômicos p isolados. O formato final desse orbital pode ser observado na figura abaixo. Percebe-se que há uma nuvem contínua pelos três átomos do sistema. Essa nuvem fica acima e abaixo do plano das ligações  $\sigma$ . Sendo assim, os dois elétrons alocados nesse orbital são igualmente compartilhados pelos três átomos. Isso é refletido nas estruturas de ressonância e no híbrido de ressonância, onde os elétrons da dupla ligação migram.



**OM  $\Psi$  1**

*Sem nós: uma nuvem contínua, acima e abaixo do plano das ligações  $\sigma$ , por toda parte conjugada.  
As duas fases estão representadas em cores diferentes.*

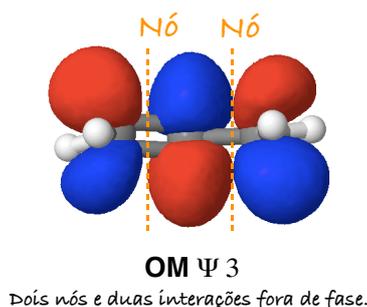
O  $OM\Psi_2$  não possui elétrons e é o LUMO da molécula (orbital desocupado de menor energia). A energia do  $OM\Psi_2$  é a mesma que a energia dos orbitais atômicos p isolados. Por possuir um nó central, o formato final desse orbital tem somente contribuições de densidade nas pontas. Isso se reflete na movimentação da carga positiva nas estruturas de ressonância, que atinge somente os átomos da extremidade. O híbrido também concorda com esse formato, pois possui cargas parciais positivas somente nos átomos das pontas.



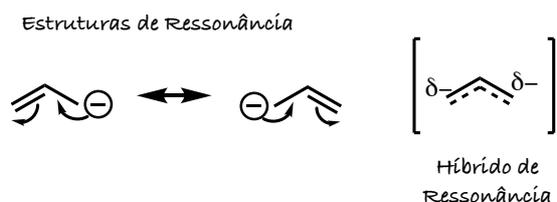
**OM  $\Psi$  2**

*Um nó central: contribuições de densidade só nas pontas*

O  $OM\Psi_3$  possui dois nós e seu formato está representado abaixo. Como possui duas interações fora de fase, possui regiões de densidade fragmentadas. Além disso, a energia do  $OM\Psi_3$  é maior que a energia dos orbitais atômicos p isolados.

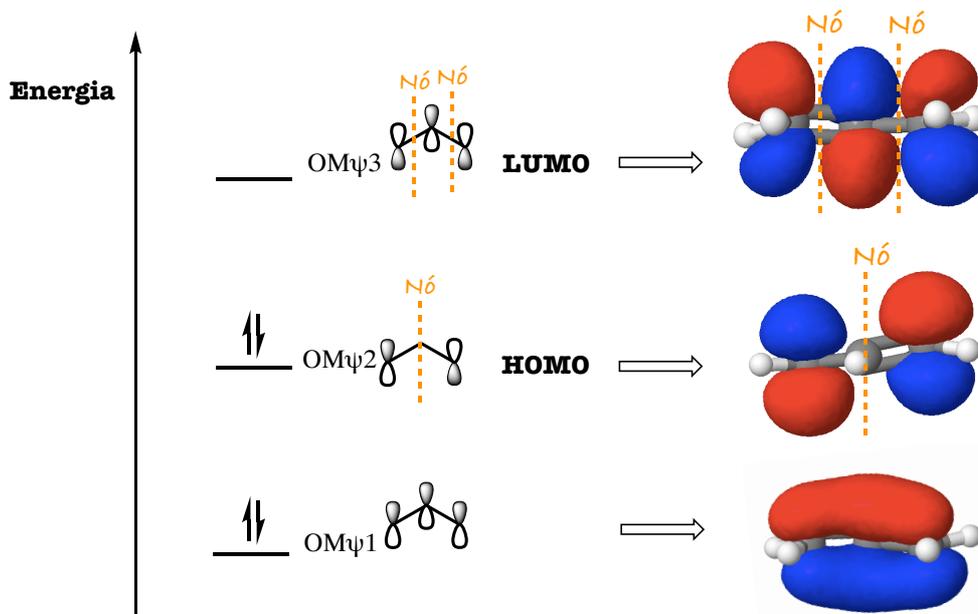


Outro exemplo de sistema contendo três orbitais p é o ânion correspondente, o carbânion alílico. Para **carbânions**, deve-se **prestar mais atenção**. Conforme observado no material que contém conceitos de hibridização de orbitais atômicos, carbânions isolados são hibridizados  $sp^3$ . Essa é a forma mais estável, já que a carga negativa conta na estabilidade geral da molécula e deve ser colocada no orbital de menor energia possível. No entanto, **quando houver possibilidade de deslocalização da carga**, isso irá ajudar a estabilizar o sistema. Para que a deslocalização ocorra, a carga deve estar em orbital p. Sendo assim, em casos como esse, **o carbânion fica hibridizado  $sp^2$** , com a carga negativa em orbital p puro. Apesar do orbital p ter maior energia do que o orbital  $sp^3$ , a deslocalização é uma vantagem energética maior.



No exemplo do carbânion, existe um orbital cheio com a carga negativa. Esse orbital não pode receber mais elétrons, já possui os dois que preenchem o orbital. Por isso, representa-se a seta saindo do orbital contendo a carga negativa e virando uma ligação  $\pi$  e a ligação  $\pi$  existente sendo rompida e virando uma carga no outro carbono da ponta. O híbrido, então, tem ligações duplas parciais e cargas negativas parciais, representando os elétrons sendo deslocalizados pelo sistema.

Os orbitais moleculares  $\Psi$  do carbânion alílico são idênticos aos do sistema anterior (carbocátion alílico), também sendo formado por três orbitais p e formando três novos  $OM\Psi$ s. O que varia é a energia dos orbitais e o número de elétrons alocados no sistema. No caso do ânion, são dois elétrons a mais (referentes a carga negativa), sendo quatro elétrons totais para serem alocados. Com isso, o orbital  **$OM\Psi_2$**  também ficará preenchido e será o **HOMO** do sistema. Esse orbital tem contribuições de densidade somente nas extremidades. Isso se reflete nas estruturas de ressonância, onde a carga negativa só atinge os átomos das pontas. O híbrido também reflete esse comportamento, possuindo cargas parciais negativas nos átomos da pontas. No caso do carbânion alílico, o **LUMO** é o  **$OM\Psi_3$** .



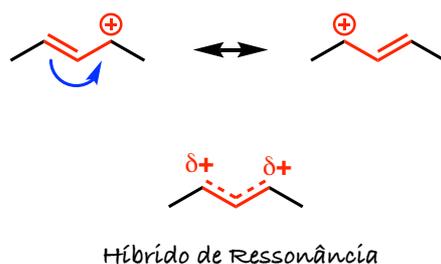
Percebe-se que os orbitais  $\Psi$ , formados a partir da sobreposição de OAs p, seguem uma lógica comum:

- O orbital de menor energia será sempre derivado de sobreposição total em fase, não importando o número de OAs p envolvidos. Esse orbital será o de menor energia, será ligante e, por ter somente interações em fase, não terá nós (nós somente existem quando ocorre uma mudança de fase);
- No próximo orbital, em termos de energia, haverá uma interação fora de fase e um nó;

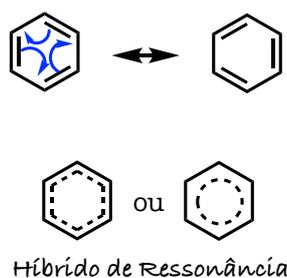
- Depois, duas interações fora de fase e dois nós, e assim por diante, caso haja mais orbitais  $\Psi$  formados por mais orbitais p conjugados.

No que diz respeito ao **desenho dos contribuidores de ressonância**, deve-se prestar atenção, pois:

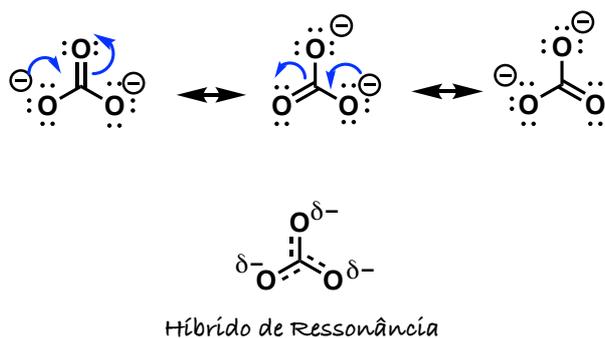
- Somente elétrons se movem. O esqueleto da molécula permanece inalterado;
- Somente elétrons ou cargas em ligações  $\pi$  ou orbitais p se movem;
- O número total de elétrons da molécula não é alterado;
- Os elétrons podem ser movidos no sentido de uma carga positiva, pois, nesse caso, o orbital tem espaço para receber elétrons. No exemplo abaixo, observa-se a parte conjugada em vermelho e os elétrons da ligação  $\pi$  sendo movidos para o orbital vazio (com carga positiva). A saída dos elétrons deixa outro carbono deficiente;



- Os elétrons podem se movimentar através de ligações  $\pi$ . De uma ligação  $\pi$  para uma ligação simples contendo  $Csp^2$ . Os elétrons se movimentam, mas somente na parte conjugada. No exemplo abaixo, todo o ciclo é conjugado e há uma nuvem contínua acima e abaixo do plano por onde os elétrons (e, portanto, as ligações  $\pi$ ) podem se movimentar;



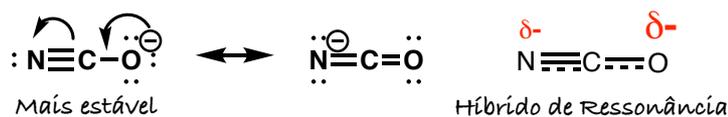
- Os elétrons também podem vir de um par não compartilhado ou carga negativa no sentido de uma ligação  $\pi$ , desde que esses elétrons estejam em orbitais p. Ao receber os elétrons, a ligação  $\pi$  deve ser rompida (caso contrário, o carbono ficaria com cinco ligações!), gerando uma carga negativa em outro carbono. No caso de haver par de elétrons não compartilhados ou carga negativa, a seta sempre sai desse ponto, pois não há espaço no orbital para receber elétrons de uma ligação.



Nota-se que os elétrons se movem através de átomos hibridizados que contém orbital p. Os átomos de uma dupla ligação podem acomodar os novos elétrons, quebrando a ligação  $\pi$ . Na verdade, essa é só a representação e os elétrons movem-se na nuvem  $\pi$ . As ligações  $\sigma$  não são movidas ou rompidas!!!

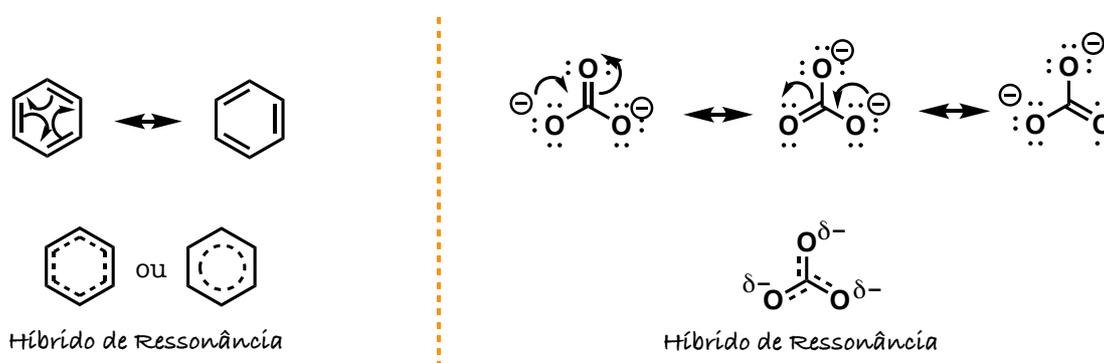
Além disso, a **forma de ressonância mais estável** é que mais contribui para o híbrido de ressonância. A **molécula real é mais parecida com essa estrutura**. A estrutura de ressonância mais estável é aquela em que a carga negativa está sobre o átomo mais eletronegativo (ou carga positiva sobre o átomo mais eletropositivo), ou aquela que possuir todos os átomos neutros. **Estruturas de ressonância equivalentes têm a mesma contribuição para o híbrido de ressonância.**

Por exemplo, a primeira estrutura abaixo contribui mais para o híbrido de ressonância por possuir a carga negativa no átomo de Oxigênio, mais eletronegativo e que, portanto, suporta melhor a carga. Com isso, é como se o híbrido tivesse uma carga parcial negativa maior no Oxigênio, sendo mais parecido com essa estrutura.



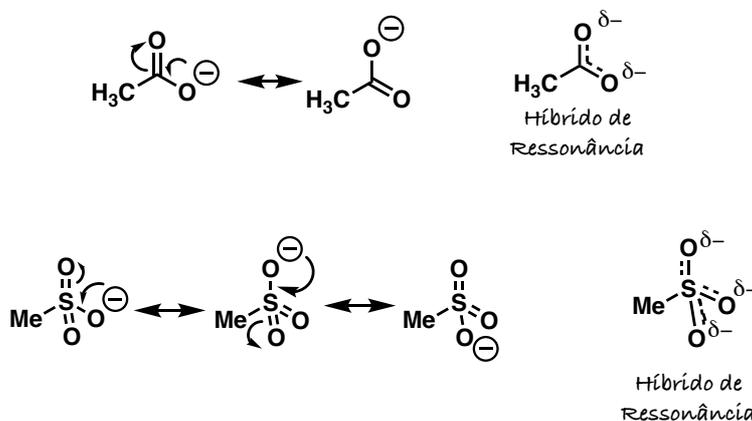
**\*Observação:** Não, necessariamente, é preciso representar uma maior porcentagem de carga em um dos átomos. No entanto, é importante saber sobre a estabilidade das estruturas de ressonância e sua contribuição para com o híbrido de ressonância.

No caso dos exemplos abaixo, as estruturas são equivalentes e contribuem igualmente para o híbrido de ressonância.



Quando comparamos moléculas com estruturas químicas similares, quanto maior o número de estruturas de ressonância, mais estável é a molécula. Isso quer dizer que os elétrons ou cargas estão mais espalhados, por mais átomos, gerando cargas parciais menores em cada ponto.

Um exemplo pode ser observado abaixo, onde as duas moléculas possuem uma carga total negativa, dividida somente entre átomos de Oxigênio.



A primeira molécula, possui duas estruturas de ressonância equivalentes e, através das estruturas ou do híbrido, percebe-se que a carga negativa é dividida entre dois átomos de Oxigênio. A segunda molécula é, no entanto, mais estável, pois possui três átomos de Oxigênio por onde a carga negativa pode ser deslocalizada. Consegue-se desenhar três estruturas de ressonância para a segunda molécula e, em cada uma, a carga está em um dos átomos de Oxigênio. Isso quer dizer que cada átomo de oxigênio está suportando uma carga negativa menor, pois essa está sendo dividida por mais átomos.

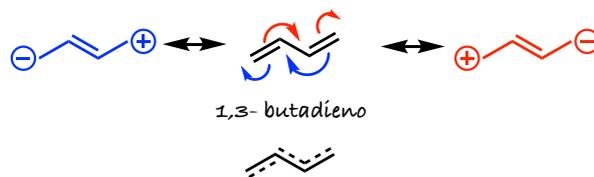
**\*OBSERVAÇÃO:** Como material auxiliar para entender deslocalização eletrônica e sistemas conjugados, existem vídeos complementares também disponíveis no site [www.patyqmc.ufsc.br](http://www.patyqmc.ufsc.br) ou canal do YouTube.

## 2. Conjugação em alquenos

Os alquenos podem possuir mais de uma ligação dupla. Se essas ligações estiverem na sequência, estarão conjugadas, pois a molécula terá orbitais p em sequência. Caso existam orbitais  $sp^3$  entre as ligações duplas, diz-se que as ligações estão isoladas.

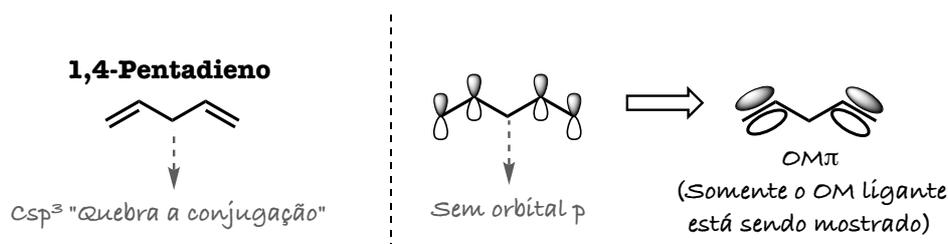
O 1,3-butadieno (figura abaixo) possui ligações conjugadas e pode compartilhar os quatro elétrons  $\pi$  por toda sua extensão. A movimentação pode ocorrer para a direita ou para a esquerda, gerando dois contribuidores de ressonância idênticos e, portanto, equivalentes (desenhados em azul e vermelho). Apesar de possuírem cargas, os contribuidores azul e vermelho não têm alterado o número total de elétrons da molécula. O contribuidor de ressonância mais estável é a estrutura central, onde todos os átomos estão neutros. Sendo assim, essa é a estrutura que mais contribui para o híbrido de ressonância. Ou seja, o híbrido de ressonância é mais parecido com essa estrutura, não apresentando cargas parciais. Isso pode ser racionalizado com a observação de que, nos contribuidores azul e vermelho, hora um carbono

está carregado positivamente e hora negativamente, não exibindo carga líquida.



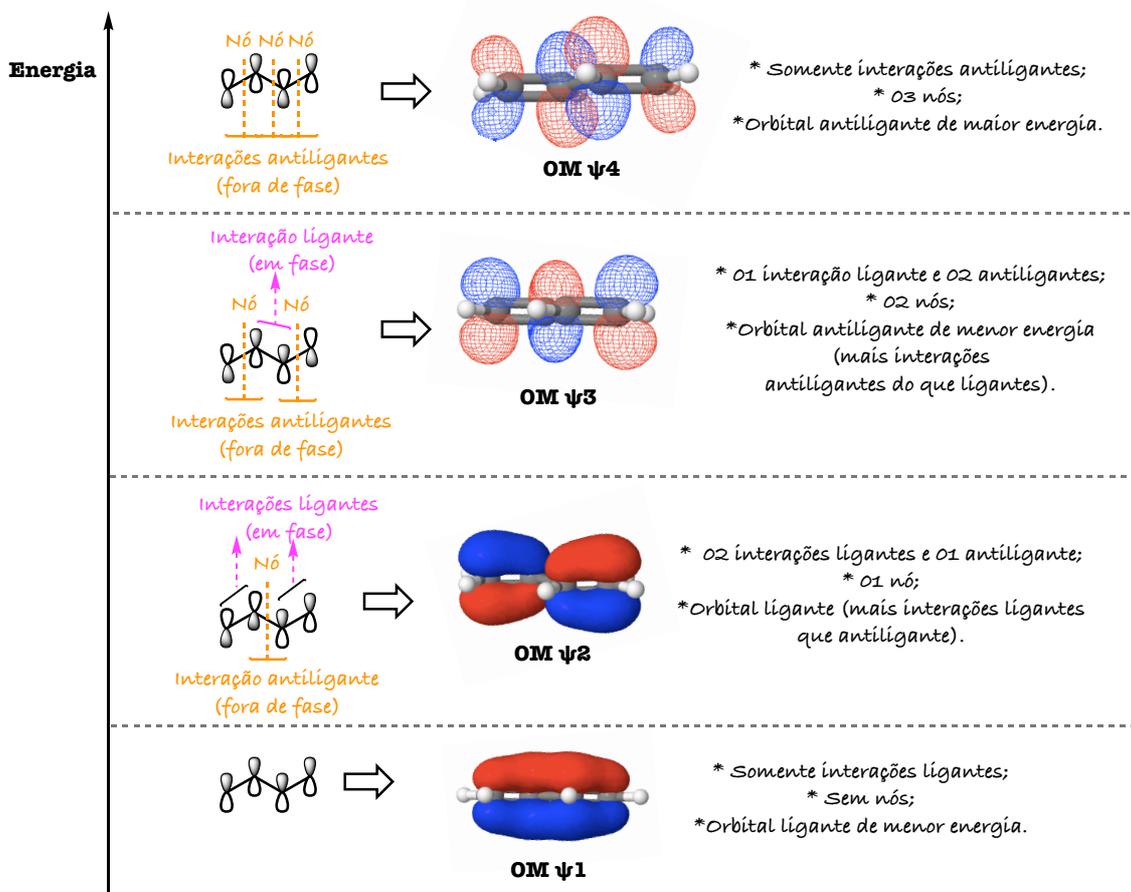
Híbrido, mais parecido com o contribuidor do meio,  
sem cargas parciais pronunciadas.

Outro exemplo de dieno, o 1,4-pentadieno, não é conjugado, pois possui um carbono  $sp^3$  entre as duas duplas de sua estrutura. As ligações duplas estão isoladas nesse composto. São formados OMs  $\pi$  normais em cada dupla, um  $OM\pi$  e outro OMs  $\pi^*$  para cada dupla ligação.

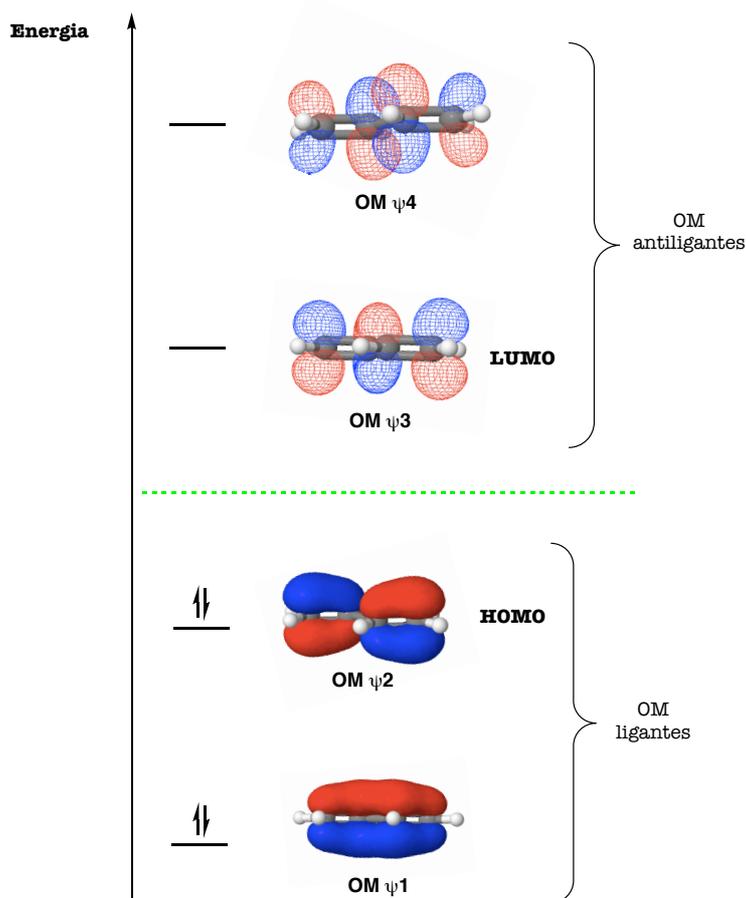


Alquenos conjugados são, em geral, mais estáveis do que alquenos não conjugados. Isso ocorre, pois, ao todo, os orbitais moleculares somados têm menor energia. Os alquenos conjugados são, também, mais reativos, pois possuem o LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia) com energia mais baixa e o HOMO (orbital molecular preenchido de maior energia) de maior energia, o que facilita as reações químicas.

Os orbitais moleculares formados pelo sistema de orbitais p do **1,3-butadieno** podem ser vistos abaixo e seguem as premissas anteriormente discutidas para orbitais moleculares  $\Psi$  e sistemas conjugados.

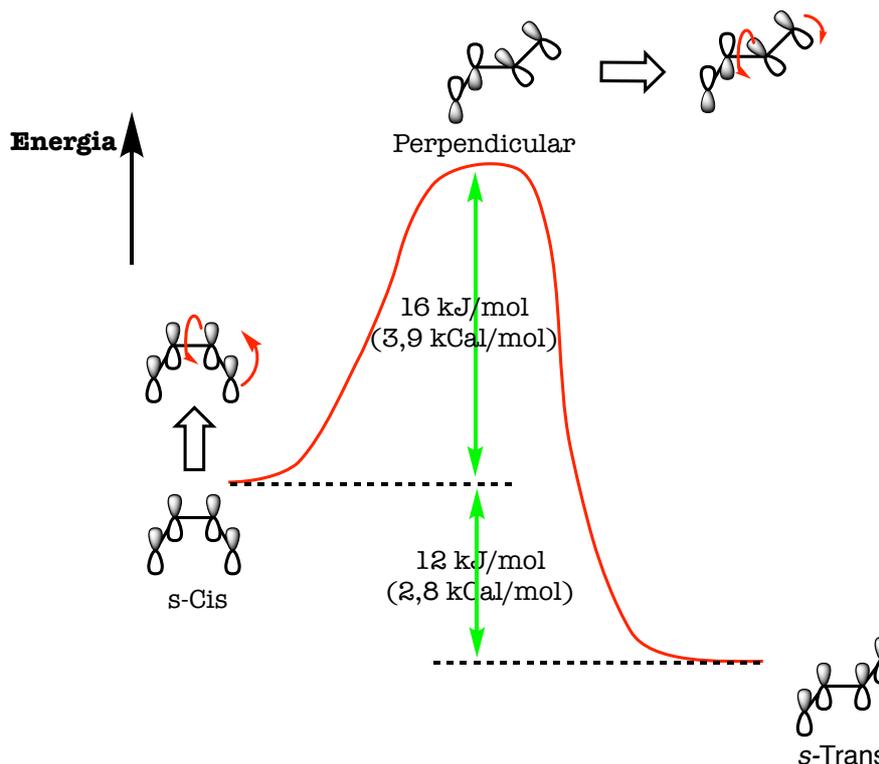


No total, o 1,3-butadieno possui quatro elétrons em ligações  $\pi$  e esses são alocados nos OMs  $\Psi$ . Inicia-se pelos orbitais de mais baixa energia, conforme o diagrama abaixo. Sendo assim, o HOMO é o  $OM\Psi_2$  e o LUMO o  $OM\Psi_3$ .

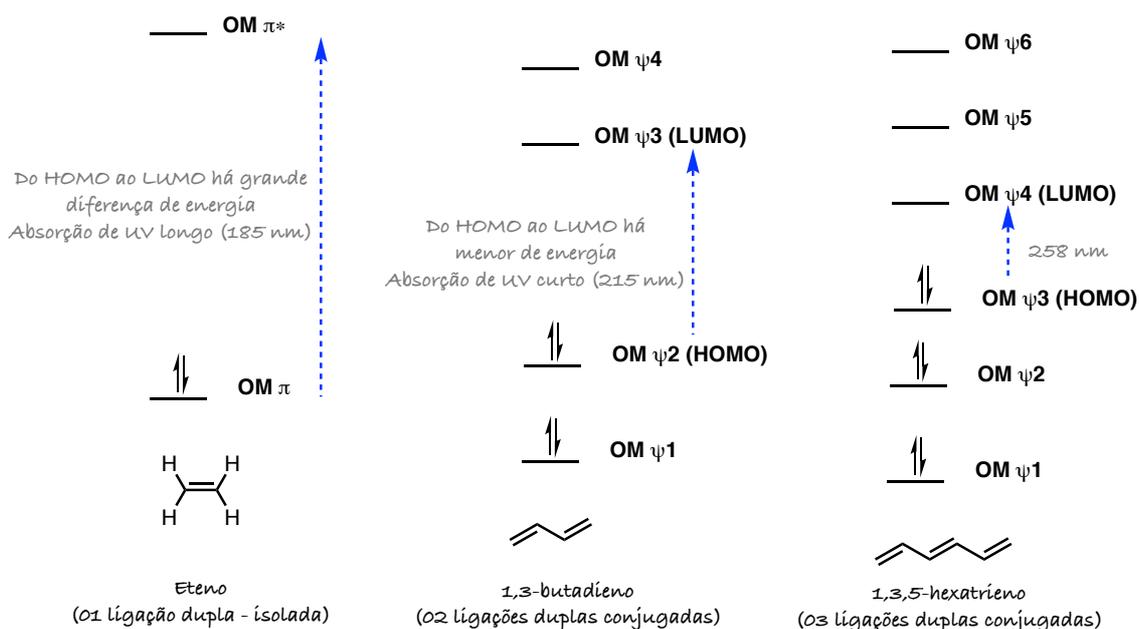


Como comentado anteriormente, para que haja conjugação, além de ter pelo menos parte da estrutura conjugada, os orbitais p envolvidos devem estar coplanares. Caso, por alguma razão, um ou mais orbitais p estejam fora do plano, isso comprometerá a deslocalização e a conjugação. Por isso, para o 1,3-butadieno, as formas mais estáveis da molécula são as que têm todos os átomos no plano, assegurando a deslocalização completa dos elétrons  $\pi$ . Existem duas maneiras dos quatro orbitais p estarem no plano: *s*-Cis ou *s*-Trans. A forma *s*-Trans é mais estável, pois os grupos ficam mais distantes, evitando interações de volume no espaço (interações estéricas).

As diferentes formas da molécula são possíveis, pois a ligação central no 1,3-butadieno possui um maior caráter de ligação simples do que as ligações da extremidade e, por isso, pode ser girada. Isso ocorre pois o HOMO da molécula (OM  $\psi_2$ ) possui um nó central, onde a ligação  $\pi$  central é parcialmente cancelada.



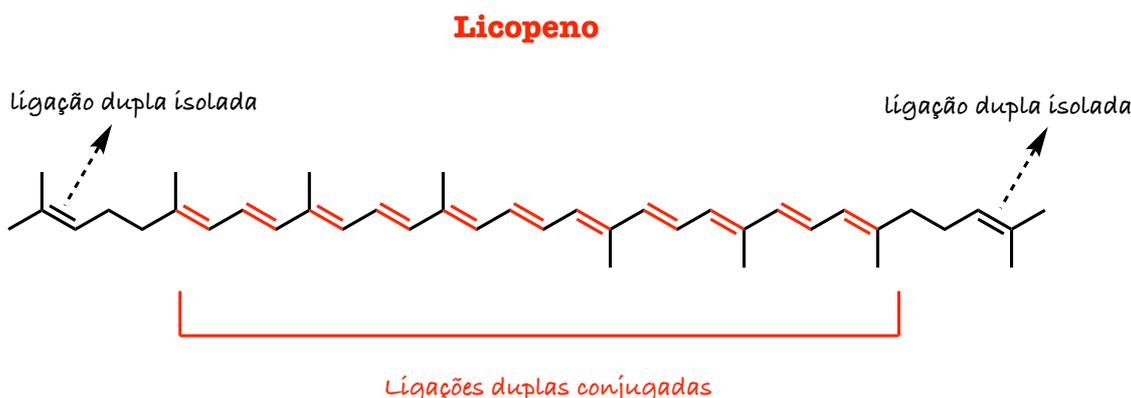
Quando comparamos um sistema conjugado com um sistema de duplas ligações isoladas, o LUMO tem menor energia e o HOMO maior energia, conforme já comentado. Isso significa que HOMO e LUMO se aproximam, em energia, por causa da conjugação. Quanto maior o número de ligações conjugadas, mais próximos em energia eles ficam. Esse fenômeno pode ser observado na comparação da figura abaixo.



<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

Pode ser observado que, para excitar um elétron do HOMO ao LUMO em uma molécula não conjugada, como o eteno, radiação magnética de alta energia (e menor comprimento de onda) deve ser empregada. Conforme a conjugação vai sendo observada e quanto maior ela for, menor é a energia (e maior comprimento de onda) da radiação necessária para excitar um elétron do HOMO ao LUMO. Isso se reflete no tipo de radiação que pode ser absorvida por cada molécula.

Sendo assim, em sistemas com alta conjugação, a molécula pode absorver na região visível e ser colorida. Um exemplo é o licopeno, que possui onze ligações duplas conjugadas. Essa molécula absorve na região visível, absorvendo determinado comprimento de onda e emitindo cor complementar (vermelha, nesse caso). O licopeno dá a cor vermelha ao tomate.



**\*OBS:** Como material auxiliar para entender deslocalização eletrônica e sistemas conjugados, vídeos complementares estão também disponíveis no site [www.patyqmc.ufsc.br](http://www.patyqmc.ufsc.br).

### 3. Efeitos químicos

Os grupos químicos podem doar ou retirar elétrons, aumentando ou diminuindo a densidade eletrônica de regiões de uma determinada molécula. Isso pode ajudar estabilizar cargas positivas ou negativas e pode deixar um sistema mais ou menos reativo para determinado tipo de reação.

O átomo de Hidrogênio é considerado como possuindo efeito químico zero. Grupos que doem mais eficientemente do que o Hidrogênio são

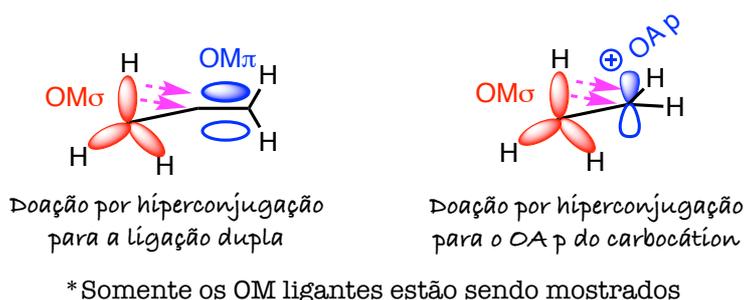
doadores de elétrons, enquanto grupos que retirem mais, são grupos retiradores de elétrons.

Os principais tipos de efeito estão listados abaixo.

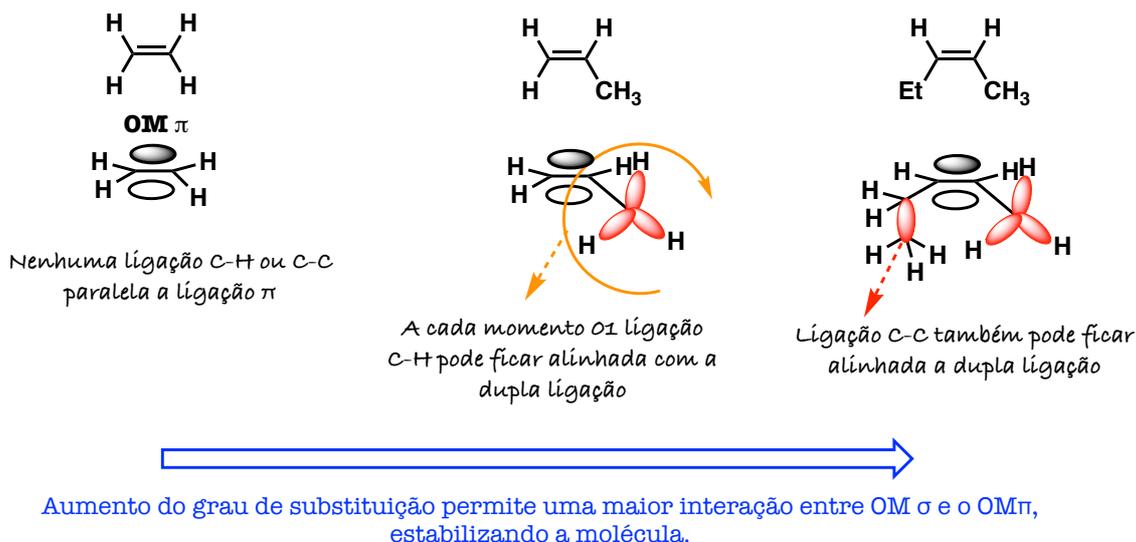
### 3.1. Efeito de hiperconjugação

O efeito de hiperconjugação pode ser entendido como uma sobreposição de um orbital molecular  $\sigma$  (ligante) de uma ligação C-H ou C-C e o orbital  $\pi$  da ligação dupla C-C ou o orbital p de um carbocátion. O conceito de hiperconjugação surgiu da descoberta do efeito doador de grupos alquila.

Ao alinhar-se, o orbital molecular da ligação  $\sigma$ , contendo elétrons, pode doar densidade eletrônica ao orbital  $\pi$  de uma ligação dupla ou de um carbocátion, estabilizando a espécie.



Para alquenos, este efeito deixa a dupla ligação mais estável. O sistema fica mais rico em elétrons, apesar do efeito de hiperconjugação ser pequeno.



Claro que, se houver na vizinhança de grupos alquila um excesso de densidade eletrônica, como uma carga negativa (em orbital p e alinhado), esse efeito acaba desestabilizando. Efeitos doadores desestabilizam cargas negativas por aumentar a densidade eletrônica de uma espécie que já possui excesso de densidade.

No entanto, efeitos doadores estabilizam deficiências eletrônicas. Esse efeito estabilizador pode ser observado para carbocátions, por causa da sua deficiência eletrônica. Quanto maior o número de grupos doadores em volta da carga positiva, maior o efeito de estabilização. Observando os exemplos abaixo, temos que a primeira espécie possui somente um grupo alquila vizinho à carga positiva (uma metila). É, portanto, um carbocátion primário. A segunda espécie possui dois grupos alquilas doando elétrons, uma etila e uma metila, sendo um carbocátion secundário. Por fim, temos três grupos alquilas doando elétrons, uma etila e duas metilas. Essa espécie é um carbocátion terciário e é mais estável do que as demais, pois possui um maior número de grupos doadores mascarando a deficiência eletrônica.



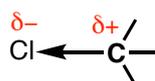
### 3.2. Efeito Indutivo

Em ligações polares, os elétrons não estão uniformemente distribuídos. Sabe-se que o átomo mais eletronegativo, em determinada ligação, atrai mais os elétrons, ficando com carga parcial negativa e deixando a outra ponta da ligação com carga parcial positiva.

A esse efeito de deslocamento de elétrons em virtude das diferentes eletronegatividades dos átomos envolvidos em uma ligação, denomina-se efeito indutivo. Portanto, o **efeito indutivo** é uma **polarização permanente de uma ligação  $\sigma$** . **Esse efeito pode propagar-se pela cadeia carbônica e perde força com a distância.**

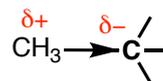
Átomos ou grupos de átomos que puxem elétrons têm **efeito indutivo retirador ou de diminuição da densidade eletrônica** de outra região da molécula. Já átomos ou grupos de átomos que repelem, de certa forma, os elétrons, são considerados possuidores de **efeito indutivo doador de elétrons ou de aumento da densidade eletrônica** de outra região da molécula.

**Grupos que diminuem a densidade eletrônica do restante da molécula**



Elementos ou grupos eletronegativos:  
retiram densidade eletrônica.  
EX: F, Cl, Br, I, OR,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$

**Grupos que aumentam a densidade eletrônica do restante da molécula**



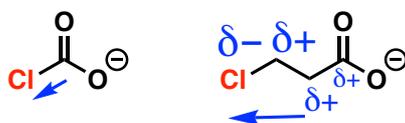
Elementos ou grupos pouco eletronegativos:  
jogam densidade eletrônica.  
EX: grupos alquilas, grupos contendo Boro e Silício

Um exemplo clássico de grupo com efeito indutivo doador de elétrons é um grupo alquila. Grupos alquilas podem estabilizar cargas positivas na molécula através desse efeito (e do efeito de hiperconjugação, ambos doadores de elétrons). Quando comparamos as duas espécies de carbocátions abaixo, a segunda é mais estável, pois possui mais grupos alquila que possuem efeito doador indutivo.



Como comentado anteriormente, o efeito indutivo propaga-se através da cadeia de átomos de carbono, diminuindo rapidamente com o aumento do número de átomos de carbono (**diminui com a distância**). **Experimentalmente, só se faz sentir até o quarto átomo de carbono de uma cadeia linear.**

Um exemplo da perda de efeito pode ser observado abaixo. A primeira espécie é mais estável, por possuir o Cl (que tem efeito indutivo retirador de elétrons) mais próximo da carga negativa. Isso faz com que o efeito retirador seja mais efetivo e auxilie mais na estabilização do excesso de densidade eletrônica. Nesses exemplos, apenas estamos observando o efeito químico do átomo de cloro (em vermelho) sobre o restante da molécula. Outros efeitos químicos não estão sendo analisados.



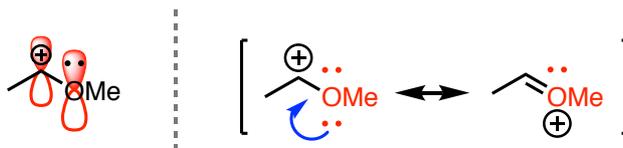
### 3.3. Efeito de Ressonância ou Efeito mesomérico

O **efeito mesomérico** ocorre quando determinado átomo ou grupo químico doa ou retira elétrons por deslocalização **através dos orbitais p e ligações  $\pi$** .

Se um grupo químico possuir **uma carga negativa ou um par de elétrons não compartilhados**, essa densidade eletrônica pode ser jogada

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

para o resto da molécula por ressonância. Isso causa o aumento da densidade eletrônica, configurando-se em um **grupo doador por Efeito Mesomérico**. Como pode ser observado no exemplo abaixo, o grupo metoxila (OMe) usa os elétrons não compartilhados do Oxigênio para auxiliar na estabilização da carga positiva do carbocátion. O carbono do carbocátion está hibridizado  $sp^2$  e a carga positiva está em orbital p. Para que a doação possa ocorrer, o átomo de Oxigênio está hibridizado  $sp^2$ , com seus os pares de elétrons em orbital p. Essa hibridização, talvez não esperada, do átomo de Oxigênio ocorre para que a estabilização seja possível, configurando-se em uma vantagem energética. Como o átomo de Oxigênio possui dois pares de elétrons não compartilhados em estruturas neutras, um dos pares pode ficar em orbital p e no mesmo plano do orbital p do carbocátion, realizando a doação.

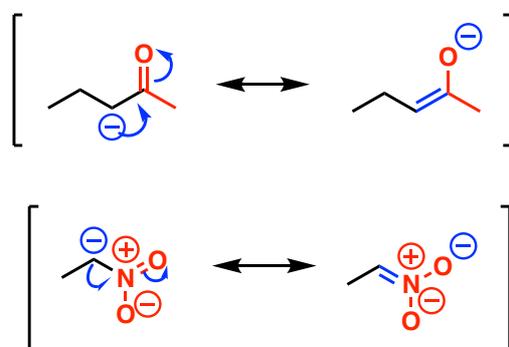


Outros grupos doadores por Efeito Mesomérico são: **NH<sub>2</sub>**, **NR<sub>2</sub>**, **OH**, **OR**. Todos contendo par ou pares de elétrons não compartilhados no heteroátomo.

Grupos contendo Nitrogênio com par de elétrons não compartilhados têm maior efeito doador do que grupos oxigenados, pois a eletronegatividade do átomo que contém os elétrons não ligantes é menor e os elétrons podem ser doados com maior eficiência. Além disso, na estrutura de ressonância onde o heteroátomo possui a carga, o Nitrogênio suporta melhor a carga positiva.



Se uma carga positiva está presente ou se grupos eletronegativos estão presentes na ponta de determinado grupo contendo ligações  $\pi$ , um efeito de diminuição de densidade eletrônica pode ser observado, configurando-se em um **grupo retirador por Efeito Mesomérico**. Exemplos de grupos retiradores por efeito mesomérico podem ser observados abaixo. O grupo carbonila e o grupo nitro ajudam a estabilizar um carbânion através de efeito mesomérico retirador de elétrons. Isso só é possível pela presença de um sistema conjugado, onde o carbânion “prefere” ficar  $sp^2$  com carga negativa no orbital p para poder deslocalizar a carga e diminuir a energia associada a ela.



Outros exemplos de grupos retiradores por Efeito Mesomérico são:  
**CN, C(O)OH, C(O)OR .**

Quando ocorre o aumento ou a diminuição de densidade eletrônica através do efeito mesomérico, esse **efeito é maior do que o efeito indutivo**. Lembrando que ele **somente será possível em sistemas com um certo grau de conjugação** e que só será operante na parte onde há tal conjugação. Para partes não conjugadas, o único efeito possível é o indutivo, que diminui com a distância por se tratar de repulsão ou atração eletrônica devido à diferença de eletronegatividade.

**\*Observações:**

(1) Carbânions, isolados têm preferência pela hibridização  $sp^3$ , conforme comentando em material sobre hibridização. No entanto, quando há possibilidade de deslocalização (sistema conjugado), um carbânion fica hibridizado  $sp^2$ , deixando a carga negativa em orbital p. Em orbital p, essa carga negativa pode ser deslocalizada em sistema conjugado.

(II) Grupos que doam elétrons por efeito de hiperconjugação, indutivo ou mesomérico, estabilizam cargas positivas. Isso ocorre, pois cargas positivas são uma deficiência eletrônica. Já cargas negativas (excesso de elétrons) são estabilizadas por efeitos retiradores e desestabilizadas por efeitos doadores, quaisquer que sejam.

### 3.4. Grupos com dois efeitos químicos

Existem grupos que possuem dois efeitos químicos. Às vezes, os efeitos são opostos e, outras vezes, convergem.

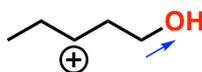
Grupos contendo o Oxigênio (OR) e o Nitrogênio (NR<sub>2</sub>), neutros e com pares de elétrons não compartilhados, podem doar elétrons por efeito mesomérico ou retirar por efeito indutivo (por serem mais eletronegativos que o carbono, puxam os elétrons das ligações C-O e C-N). O efeito mesomérico só vai ocorrer quando esses grupos estiverem inseridos em sistemas conjugados, ou seja, quando o par de elétrons for colocado em orbital p e estiver vizinho a um ou mais orbitais p. Caso isso não aconteça, somente o efeito indutivo retirador está presente.

No entanto, caso estejam em um sistema conjugado, os dois efeitos coexistem e, geralmente, o efeito mesomérico é maior. Portanto, consideramos o efeito mesomérico como resultante e esses grupos são considerados doadores por efeito mesomérico, nesses casos.

No exemplo abaixo, por estar em sistema conjugado, o grupo OH ajuda estabilizar a carga positiva, doando elétrons por efeito mesomérico. O efeito indutivo retirador é menor e suplantado pelo efeito mesomérico.



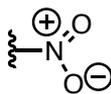
Outro exemplo pode ser observado abaixo. Nesse caso, como o sistema não é conjugado (existem átomos sem orbital p puro entre o grupo e a carga), o grupo OH pode somente ter efeito indutivo retirador, desestabilizando o carbocátion. Sempre lembrando que o efeito indutivo diminui com a distância e, portanto, o efeito será mais sentido quanto mais próximo da carga.



Similarmente, os Halogênios possuem dois efeitos. Por terem pares de elétrons não compartilhados, podem doar por efeito mesomérico e, por serem eletronegativos, podem retirar por efeito indutivo. Mesmo quando estiverem em sistemas conjugados, na maioria das vezes, o efeito mesomérico é menor devido à baixa eficiência de sobreposição dos orbitais p dos Halogênios com o orbital p dos átomos de carbono do sistema conjugado. Para o Flúor, que é 2p, assim como o Carbono, o problema é a diferença de energia entre os orbitais (o Flúor é muito eletronegativo). Para os outros Halogênios, o problema é o tamanho dos orbitais 3p, 4p e 5p, respectivamente para Cl, Br e I. Esses grupos são considerados, mesmo em sistemas conjugados, na maioria dos casos, retiradores por efeito indutivo. No entanto, o efeito mesomérico contrário pode diminuir o efeito retirador e ter consequências na reatividade da molécula.

*\*Observação:* A eficiência de sobreposição de orbitais, seja para formar ligações, seja para interagir em efeitos químicos, depende da energia, do tamanho e da simetria dos orbitais envolvidos! Em caso de dúvidas sobre esses conceitos, o material referente a orbitais atômicos e orbitais moleculares pode ser consultado.

Existem grupos que possuem efeitos mesomérico e indutivo convergindo. Um exemplo clássico é o grupo Nitro que, por possuir o **Nitrogênio com carga positiva** (não há, nesse caso, pares de elétrons não compartilhados no nitrogênio!), acaba retirando por efeito indutivo (nitrogênio mais eletronegativo que o carbono e está com carga positiva). Além disso, por possuir conjugação no próprio grupo, também pode retirar por efeito mesomérico, caso o restante da molécula esteja conjugado a ele. Por isso, o grupo nitro tem um dos efeitos retiradores mais fortes dentre os grupos químicos normalmente estudados.

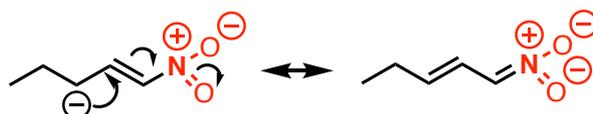


### Grupo Nitro

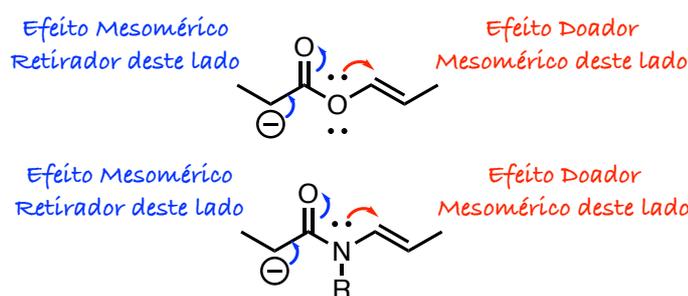
Efeito Mesomérico e indutivo retirador

O efeito indutivo do grupo Nitro ocorre por simples atração de elétrons, através de ligações  $\sigma$ , devido à carga positiva e a maior eletronegatividade do grupo e, diminui com a distância.

Já o efeito mesomérico ocorre somente em sistemas conjugados. Pode-se observar, no exemplo abaixo, as setas mostrando a deslocalização de uma carga negativa no sentido do grupo Nitro (que atrai a carga, ou seja, retira).



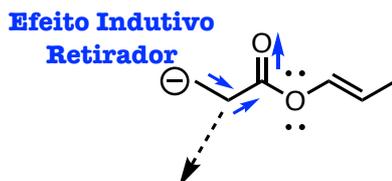
Existem, ainda, grupos que, por serem não simétricos, apresentam efeitos diferentes dependendo do lado onde o efeito for observado. Grupos como COOR (Ésteres) ou CONR<sub>2</sub> (Amidas) são exemplos desse comportamento.



**\*Observação:** Lembrando que qualquer efeito mesomérico somente ocorre quando houver conjugação, caso contrário somente efeito indutivo é observado.

Nos exemplos acima, a carga negativa está sendo puxada para a carbonila por efeito mesomérico retirador, pois a carga está em orbital p.

Por ser vantagem, quando conjugado, o carbânion fica  $sp^2$  e deixa a carga em orbital p para ser deslocalizada. Se houvesse um carbono  $sp^3$  entre a carga negativa e a carbonila, esse efeito não seria possível, havendo somente efeito indutivo retirador do Oxigênio da carbonila (mais eletronegativo do que o Carbono). Esse efeito seria pequeno, devido à distância.



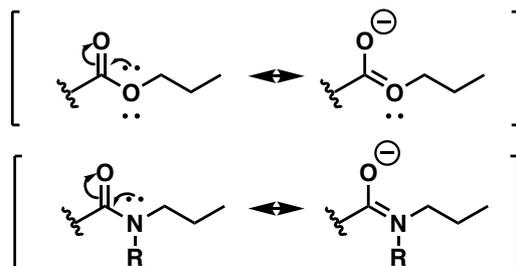
Carbono  $sp^3$  quebrando a conjugação!!!

Nesse caso, o carbânion é  $sp^3$  também, pois não há vantagem energética de deslocalização.  
Em caso de dúvida os conceitos de hibridização devem ser revisados.

Observando o outro lado desses grupos, o lado em que está ligado o heteroátomo, por possuírem elétrons não compartilhados, esses grupos podem doar por efeito mesomérico. Caso não houver um grupo conjugado, os pares de elétrons não podem ser jogados por efeito mesomérico doador. Haverá, somente, um efeito indutivo retirador devido a maior eletronegatividade de Nitrogênio e Oxigênio em relação ao carbono.



Considerando o lado que doa elétrons de um Éster (quando conjugado), ele doa com menor intensidade do que grupos OR (grupos Éteres ou Álcoois). No caso dos Ésteres, o par de elétrons do Oxigênio está também comprometido com a deslocalização para a carbonila. O mesmo acontece se compararmos uma Amida com grupos como  $NR_2$  (Aminas).

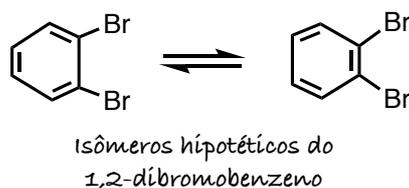


#### 4. Aromaticidade

No século XIX, era sabido que o Benzeno era insaturado e esperava-se que reagisse como tal. Entretanto, o Benzeno não apresenta o comportamento esperado para compostos insaturados. Por exemplo, ele não sofre adição de Br<sub>2</sub>, oxidação com permanganato ou hidratação, como sofrem os alquenos; e a hidrogenação catalítica era lenta, mesmo em altas pressões e temperaturas.

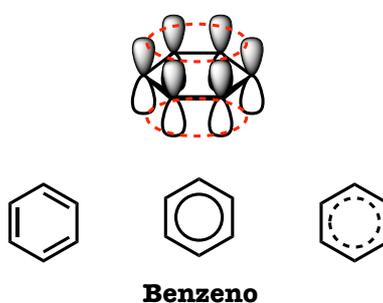
Assim, percebeu-se que compostos como Benzeno tinham uma estabilidade especial e que sofriam reações de substituição mais facilmente do que as reações de adição.

Kekulé propôs uma estrutura para o Benzeno em 1865. Essa estrutura possuía ligações simples e duplas alternadas, com um átomo de Hidrogênio ligado a cada Carbono. Porém, segundo Kekulé, existiriam dois isômeros para o 1,2-dibromobenzeno, já que as ligações duplas seriam mais curtas do que as ligações simples. Os dois isômeros estariam em equilíbrio.



No entanto, o que acontece, de fato, é que as ligações C-C no Benzeno não são ligações nem simples, nem duplas. A molécula do benzeno é planar e todas as ligações C-C possuem o mesmo comprimento, de 1,39 Å. Esse valor está entre o que seria uma ligação simples C-C, envolvendo átomos de Csp<sup>2</sup> (1,47 Å), e uma ligação dupla (1,33 Å).

A alta estabilidade e a estrutura diferenciada fizeram com que o Benzeno fosse considerado o que chamamos de composto aromático. **Compostos aromáticos possuem estabilidade especial.** Na verdade, a aromaticidade é uma propriedade associada com a **estabilidade extra apresentada somente por certos tipos de sistemas  $\pi$** , certos tipos de anulenos (ciclos com ligações duplas e simples alternadas). Nesses sistemas, todos os átomos possuem orbitais p (sistemas completamente conjugados) e os elétrons são compartilhados igualmente por todos os átomos. Para ser aromático, os compostos ainda devem preencher outros requisitos com relação ao número de elétrons p/ $\pi$  e a sua estrutura.



Para classificar um composto em aromático, é comum se aplicar a teoria dos orbitais moleculares de Huckel. Muitas vezes, essa teoria é simplificada em regras diretas que funcionam para a classificação de sistemas aromáticos simples.

#### 4.1. Teoria dos Orbitais Moleculares de Hückel

Monociclos planares e completamente conjugados que possuem  **$(4n + 2)$  = número de elétrons  $\pi$** , com **n** sendo um número inteiro, têm uma camada fechada de elétrons, todos em orbitais ligantes, e são excepcionalmente estáveis. Esses sistemas são chamados **AROMÁTICOS**. O Benzeno, por exemplo, possui seis elétrons  $\pi$  e, portanto, **n** igual a um (número inteiro) para a fórmula citada. Além disso, o Benzeno é cíclico, completamente conjugado e planar.



Benzeno:

\*06 elétrons  $\pi$  (03 ligações duplas, cada uma com 02 elétrons)

$$4n + 2 = 6, \text{ ou seja, } n = 1$$

\* Cíclico

\* Planar

\* Completamente conjugado

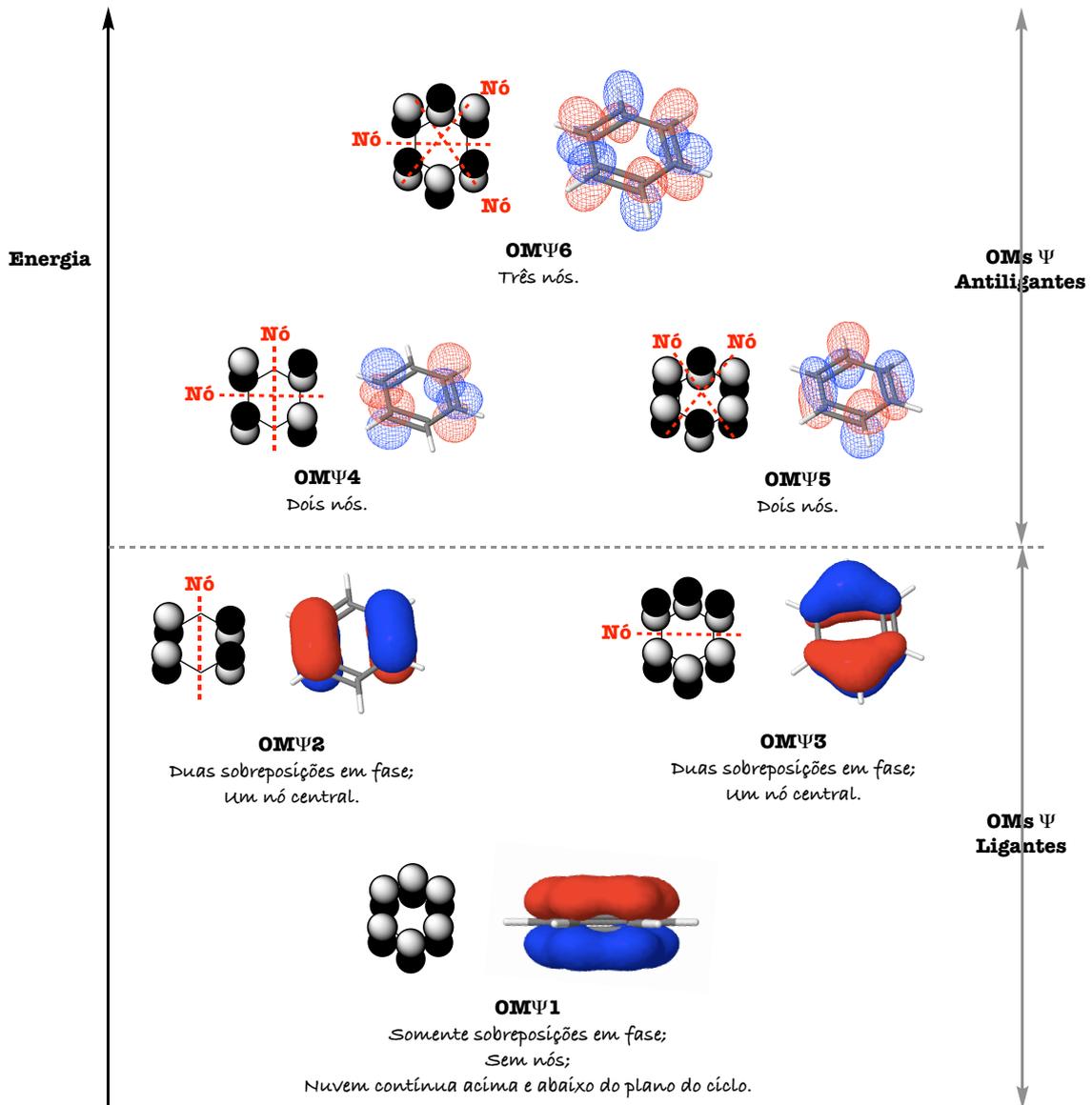
**AROMÁTICO!**

Sistemas análogos com  **$4n = \text{número de elétrons } \pi$**  são os chamados **ANTIAROMÁTICOS** e são extremamente instáveis.

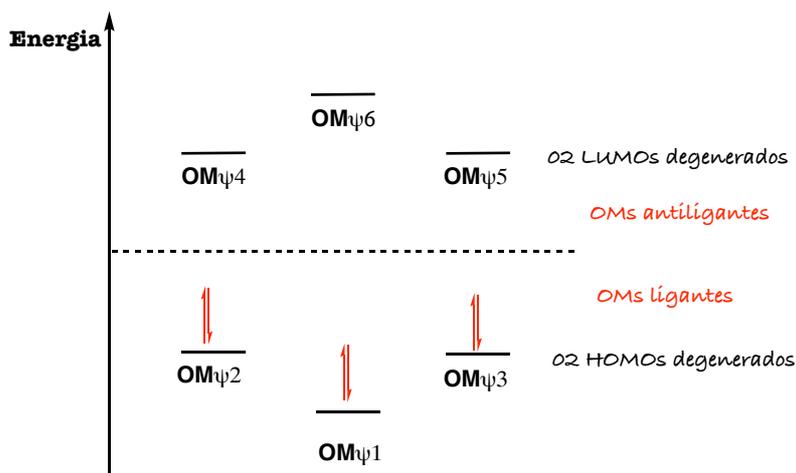
Para entender a origem da fórmula  **$(4n + 2)\pi$**  e da fórmula  **$4n$** , deve-se olhar para os orbitais moleculares do Benzeno. São seis orbitais p sobrepondo-se e formando seis OMs  $\Psi$  (por ser completamente conjugado, orbitais moleculares  $\Psi$  são formados). O orbital molecular de mais baixa energia deriva da combinação em fase de todos os orbitais e pode ser visualizado na figura abaixo (OM $\Psi$ 1).

O segundo nível de orbitais moleculares de mais baixa energia tem um plano nodal. A divisão simétrica de seis átomos de carbono com um plano nodal pode acontecer de duas maneiras (através dos átomos ou através das ligações), levando a dois orbitais moleculares  $\Psi$  (OM $\Psi$ 2 e OM $\Psi$ 3). Os dois orbitais têm a mesma energia (degenerados).

Os próximos orbitais possuem dois planos nodais e, novamente, existem duas maneiras para fazer isso, levando a dois orbitais moleculares degenerados (OM $\Psi$ 4 e OM $\Psi$ 5). O orbital molecular de mais alta energia possui três planos nodais, o que significa que todos os orbitais p se combinam fora de fase (OM $\Psi$ 6).

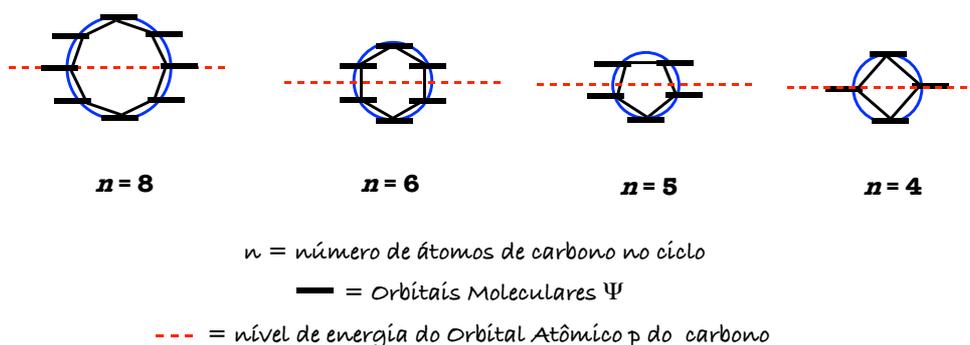


O Benzeno possui seis elétrons  $\pi$  e eles ficam alocados nos orbitais ligantes  $OM\Psi1$ ,  $OM\Psi2$  e  $OM\Psi3$ . Os orbitais antiligantes ficam vazios. Sendo assim,  $OM\Psi2$  e  $OM\Psi3$  são os HOMOs e  $OM\Psi4$  e  $OM\Psi5$ , os LUMOs.



Percebe-se que a camada de OMs ligantes está completamente preenchida, levando a uma alta estabilidade. É disso que se trata calcular  $n$  inteiro em  $4n+2 =$  número de elétrons  $\pi$ . Se  $n$  for inteiro, significa uma camada fechada de orbitais moleculares ligantes.

Uma maneira fácil de prever os orbitais moleculares de ciclos conjugados é desenhar um círculo em volta do ciclo (**círculo de Frost**) e, em cada ponto de intersecção, desenhar um orbital molecular. O diâmetro horizontal do círculo (linha pontilhada vermelha) representa o nível de energia dos orbitais atômicos  $p$  originais do Carbono e, se algum orbital estiver nesta linha, este será não-ligante. Os orbitais moleculares que estiverem abaixo da linha pontilhada serão ligantes, e acima, antiligantes.

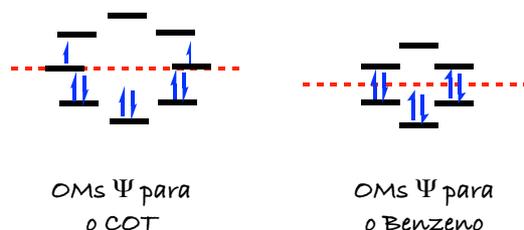


Deve-se notar, no entanto, que esse método somente prediz o nível de energia para orbitais moleculares de monociclos e quando planares. Também devemos notar que os orbitais moleculares aparecem em pares

degenerados, com exceção do mais energético e do menos energético, se o número de átomos do ciclo for par.

Agora que os OMs do Benzeno foram apresentados e que se conhece um modo de prever os OMs  $\Psi$  de outros ciclos, uma comparação pode ser realizada. Deve-se ter em mente que não é qualquer anuleno que apresenta a estabilidade extra de um sistema aromático.

Comparando o Ciclooctatetraeno (COT) com o Benzeno, por exemplo, percebeu-se que o COT se comporta como um polieno (alqueno simples com várias ligações duplas) e não como um aromático. A explicação para esse fato reside nos orbitais moleculares. Ao montarmos os possíveis orbitais  $\Psi$  para o COT e colocarmos os elétrons  $\pi$ , temos:

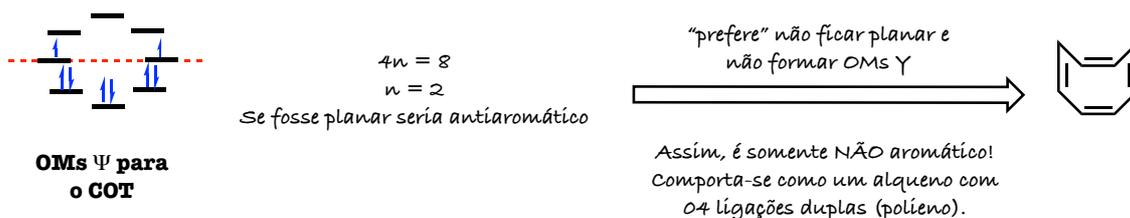


O Benzeno tem seis elétrons  $\pi$ , o que significa que todos os OMs ligantes estão preenchidos, levando a uma estrutura de camada fechada. Por outro lado, o COT tem oito elétrons  $\pi$ . Seis deles preenchem os OMs ligantes, mas dois elétrons sobram. Esses elétrons devem ir para os dois orbitais não-ligantes degenerados, um em cada orbital. Ou seja, para esse modelo, o COT possui dois elétrons desemparelhados em orbitais de alta energia! O que é extremamente instável.

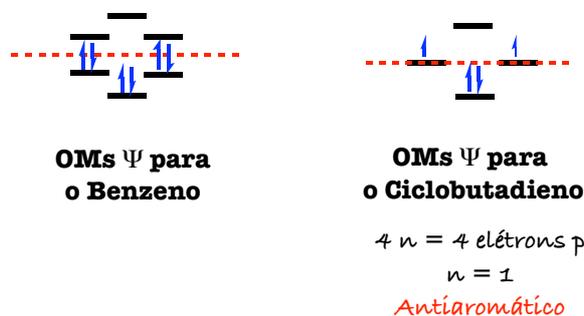
Portanto, uma estrutura planar do COT não tem a estrutura de camada fechada que tem o Benzeno e esta é uma das razões para a diferença na estabilidade desses compostos. Ele deve ganhar ou perder dois elétrons para ter uma camada fechada em OMs ligantes. Por isso, diânion ou dicátion do COT são planares, enquanto o COT neutro adota uma estrutura tubular (ou no formato de uma banheira), não planar, com ligações localizadas. Ele faz isso para evitar a ANTIAROMATICIDADE. Caso

ficasse planar, formaria orbitais  $\Psi$ , como os descritos no desenho, e seria antiaromático. Como não fica planar, é somente não aromático.

**\*Observação:** Para que os orbitais p formem orbitais moleculares  $\Psi$ , eles devem estar todos no mesmo plano, formando uma nuvem contínua (conjugados). Para evitar a antiaromaticidade, o COT “prefere” não ser planar, evitando a formação desses orbitais. Ele é, na verdade, um composto NÃO aromático.



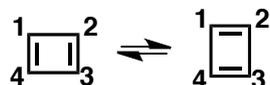
Outro exemplo de anuleno é o ciclobutadieno. O ciclobutadieno tem dois elétrons ligantes, mas os outros dois elétrons estão desemparelhados por causa da presença de dois orbitais não ligantes degenerados.



Os dois elétrons nos OMs não ligantes não contribuem para a estabilização da molécula. No total, a energia dos HMO (Orbitais Moleculares descritos por Huckel ou *Huckel Molecular Orbitals*) é a mesma do que para duas ligações duplas isoladas. No entanto, como estes elétrons ocupam OMs de alta energia, eles estão disponíveis para reações químicas.

Evidências experimentais indicam que o ciclobutadieno é retangular, não quadrado. Isso modifica o contexto descrito pelo padrão HMO, que consideraria uma geometria quadrada com ligações de mesmo comprimento. O ciclobutadieno abaixo foi gerado como intermediário, não

sendo isolado, e dois isômeros foram observados. A molécula de ciclobutadieno não é estática, existem duas formas que rapidamente se interconvertem. Os dois níveis não ligantes não seriam mais degenerados neste modelo e o ciclobutadieno não apresentaria elétrons desapareados.



Apesar disso, esses dados concordam com o conceito de Huckel em prever que o ciclobutadieno é extremamente instável, com um HOMO de alta energia. Na verdade, outros métodos de análise consideram o ciclobutadieno não só muito reativo, como menos estável do que um dieno isolado. **O ciclobutadieno é chamado antiarômático!**

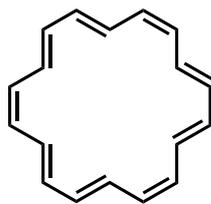
*\*Observação:* o ciclobutadieno é um ciclo muito pequeno e tensionado, não consegue desviar a planaridade como o COT, sendo "forçado" a ficar planar e a ser antiarômático.

Após seis, o próximo número ( $4n + 2$ ) com  $n =$  inteiro é dez. Porém, para ser planar, um ciclo de 10 membros conjugado deveria ter ângulos de  $144^\circ$ . Um ângulo normal de ligação dupla é  $120^\circ$ , portanto,  $144^\circ$  é longe do ideal. Esse composto pode ser feito, mas ele não adota uma conformação planar e, portanto, não é aromático, mesmo tendo dez elétrons  $\pi$ .



[10]- Anuleno

Contrastando com isso, o [18]-anuleno, que também é um sistema onde  $(4n+2)\pi$  elétrons possui  $n$  inteiro ( $n = 4$ ), adota uma conformação planar e é aromático. Note que existe um arranjo trans-trans-cis, com todos os ângulos de  $120^\circ$ . Isso ocorre, pois como é um ciclo maior, tem maior liberdade de organização.

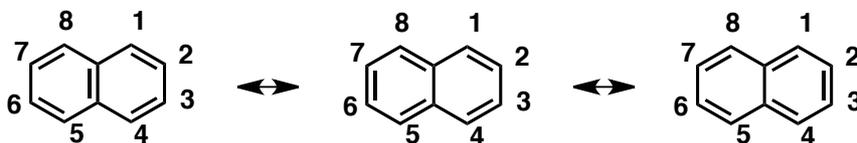


[18]- Anuleno

O [20]-anuleno também poderia ser planar, mas é um sistema **4n** **com n inteiro**, ao invés de ser um sistema **4n + 2**. Sendo assim, ele “prefere” ser não aromático e consegue isso ficando não planar.

Após esses exemplos, percebe-se que a Regra de Huckel é muito útil. No entanto, a importância de o sistema ser monocíclico é menos clara. O problema começa em como contar os elétrons em ciclos fundidos. Por exemplo, o Naftaleno deve ser considerado dois Benzenos unidos ou como um sistema de dez elétrons?

Para os químicos, o Naftaleno tem caráter aromático, mas talvez seja um pouco menos estável do que o Benzeno. Isto se aplica, também, a outros sistemas fundidos.

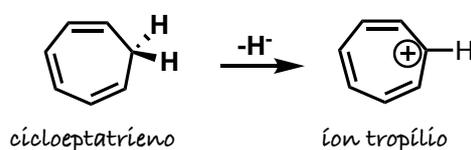


Em um sistema fundido, não há seis elétrons para cada anel. No Naftaleno, por exemplo, se um anel tiver seis elétrons, o outro tem quatro. Uma maneira de explicar a maior reatividade do Naftaleno em relação ao Benzeno é considerar um dos anéis como um Benzeno e, o outro, como um sistema similar ao butadieno.

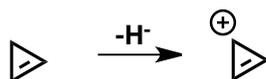
Outro ponto a ser considerado em sistemas fundidos é que os contribuidores de ressonância não são equivalentes. Na figura acima, a primeira estrutura de ressonância tem uma dupla ligação central que não está presente nas outras duas. Além disso, se todas as estruturas contribuíssem igualmente (o que ocorre!), a ligação 1,2 teria maior caráter



cicloheptatrieno. No ciclo original de sete membros, existem três ligações duplas e, portanto, seis elétrons  $\pi$ . No entanto, um dos Carbonos não possui orbital p puro (está hibridizado  $sp^3$ ) e, portanto, não conjuga com os demais. Por isso, apesar de se encaixar em  $4n + 2 = 6$  elétrons  $\pi$ , o ciclo não é aromático. Porém, quando ocorre a perda do hidreto e a formação do carbocátion, o Carbono que antes era  $sp^3$  planariza a  $sp^2$  e a carga positiva fica no orbital p. O orbital p vazio agora pode se sobrepor aos demais em conjugação e os seis elétrons cobrem todos os sete Carbonos, através da formação de OMs  $\Psi$ .



Em analogia ao íon tropílio, um anel de três membros com uma ligação dupla pode originar um cátion aromático. Quando o carbono  $sp^3$  vira  $sp^2$ , o novo sistema é aromático. Esse sistema tem dois elétrons da dupla ligação, ou seja,  $4n + 2 = 2$  e  $n = 0$  (inteiro) e ainda tem todos os carbonos  $sp^2$ , o que permite uma conjugação dos orbitais p.

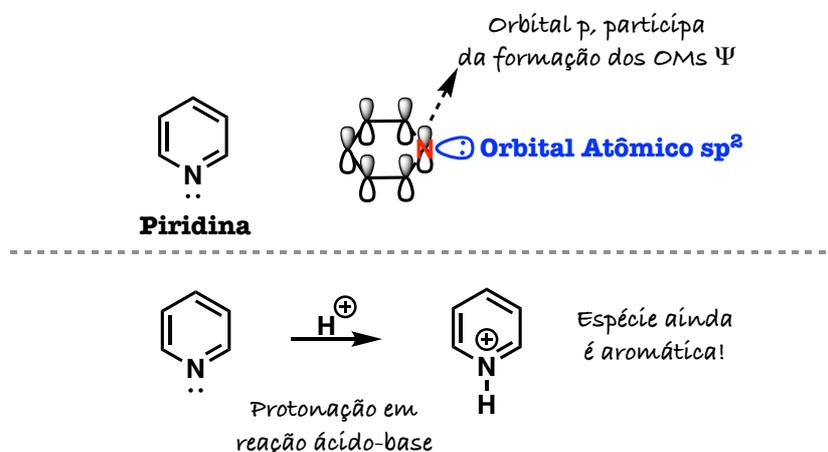


### 4.3. Heterociclos aromáticos

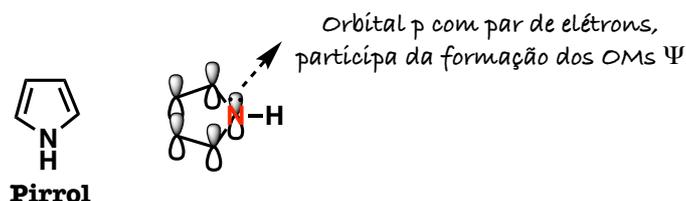
Compostos cíclicos contendo outro átomo, que não carbono e hidrogênio (heterocíclicos), também podem ser aromáticos. Um exemplo bastante conhecido é a Piridina. Esse composto se constitui de um anel de seis membros, análogo ao Benzeno, onde um átomo de Nitrogênio está no lugar de um CH. O anel ainda tem três ligações duplas, com seis elétrons  $\pi$ . O par de elétrons não compartilhado do Nitrogênio fica em orbital  $sp^2$  e, o orbital p interage com os demais orbitais p, participando da formação dos orbitais  $\Psi$ . Como o par de elétrons não está envolvido com a aromaticidade, esse composto pode agir como base, sem afetar a estabilização extra

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

conferida pela aromaticidade. De fato, a Piridina é muito utilizada como base em reações orgânicas e seu ácido conjugado (versão protonada) é, ainda, aromático.



Outro exemplo nitrogenado é o Pirrol, um ciclo de cinco membros com duas ligações duplas e um Nitrogênio. Nesse caso, o Nitrogênio está na forma de NH e os elétrons não ligantes ficam em orbital p, enquanto o orbital  $sp^2$  faz a ligação com o Hidrogênio. Esse ciclo é aromático, pois tem  $4n + 2 = 6$  (duas duplas e mais dois elétrons não ligantes do Nitrogênio em orbital p). Como os elétrons não compartilhados estão comprometidos com a aromaticidade, esse composto não é básico, ou seja, o par de elétrons não pode ser utilizado para reações.



Outros ciclos de cinco membros com duas duplas e a presença de um heteroátomo são aromáticos, como o Furano (em que o heteroátomo é o Oxigênio) e o Tiofeno (em que o heteroátomo é o Enxofre). Nesses casos, como existem dois pares de elétrons não ligantes, um par fica em orbital p e o outro em  $sp^2$ . Novamente, os elétrons do orbital p estão envolvidos com a aromaticidade, mas os elétrons  $sp^2$  não.

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>



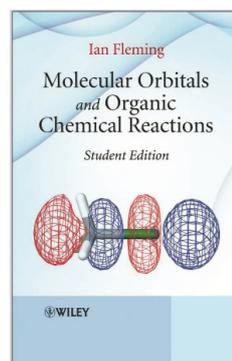
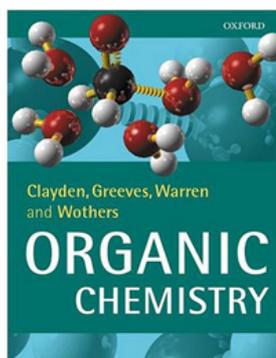
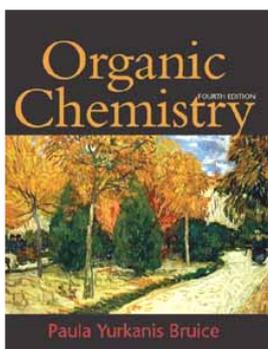
Furano



Tiofeno

## 5. Bibliografia

Material baseado ou retirado de:



## 6. Agradecimento

Registra-se um agradecimento especial à estudante **Morgana Aline Voigt** que revisou o presente material.