



Aromaticidade



Prof. Gustavo Pozza Silveira
gustavo.silveira@iq.ufrgs



Aromaticidade

QUAL A ORIGEM DO TERMO AROMÁTICO ?

História

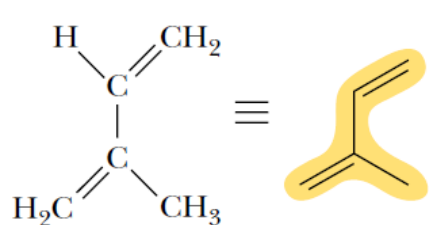
Hofmann foi o primeiro cientista a utilizar o palavra “aromático” como referência a compostos químicos contendo núcleo fenila em uma publicação científica de 1855. Porém, Hofmann também atribuiu o adjetivo aromático a certas substâncias as quais contém odor sendo que muitas dessas são terpenos e não tão somente compostos contendo o anel fenila.

No entanto, terpenos e benzenóides possuem a característica comum de possuir alto índice de insaturações.

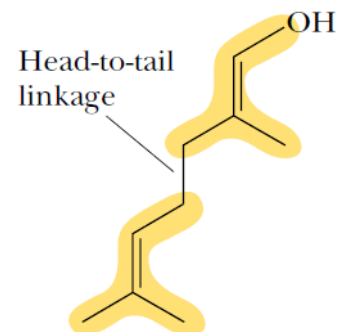
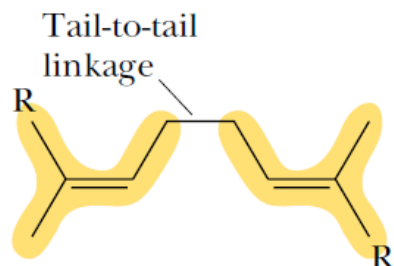
Assim, estaria Hofmann apto a reconhecer a diferença entre terpenos e benzenóides?

Terpenos

Terpenos são compostos os quais tem aroma bastante pronunciado e característico. Porém, não são compostos aromáticos!



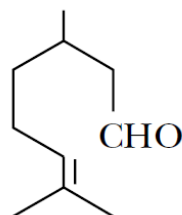
Isoprene



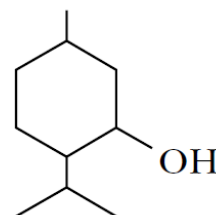
Geraniol



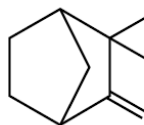
Limonene



Citronellal



Menthol

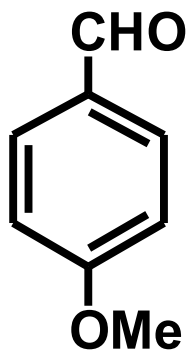


Camphene

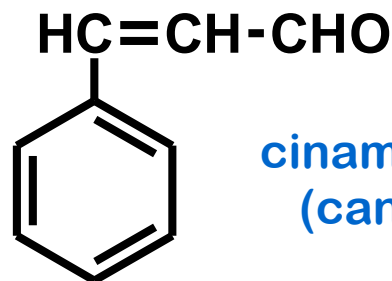


α -Pinene

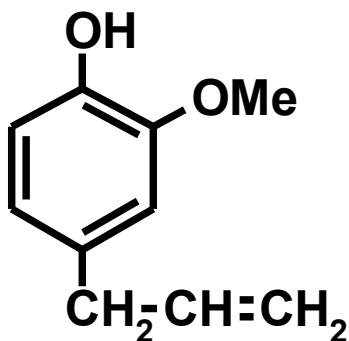
MUITOS COMPOSTOS DE AROMA AGRADÁVEL APRESENTAM ANÉIS AROMÁTICOS



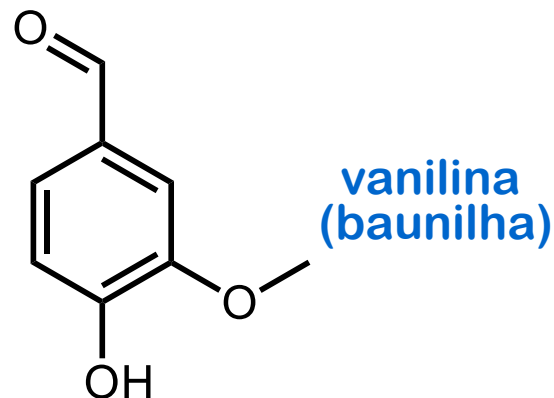
anisaldeído
(aníz)



cinamaldeído
(canela)



eugenol
(cravo)



vanilina
(baunilha)

Benzeno

(Estrutura e propriedades - Kekulé)



Em 1865, **August Kekulé** propôs que o benzeno possuía uma estrutura cíclica formada por seis átomos de carbono com ligações simples e duplas alternadas, capazes de se interconverter rapidamente, explicando a estabilidade e o comportamento químico peculiar dessa molécula. Essa representação, pioneira ao sugerir a equivalência das ligações no anel, foi decisiva para o entendimento moderno da aromaticidade, servindo de base para o conceito de deslocalização eletrônica e para a formulação posterior de critérios quantitativos, como a regra de Hückel ($4n+2$ elétrons π).



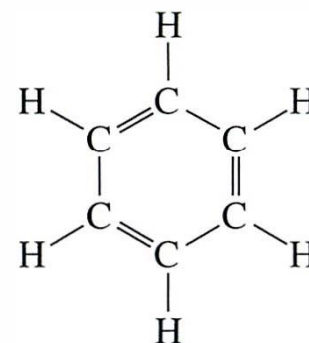
Benzeno

(Estrutura e propriedades)



August Kekulé

Propôs uma estrutura
cíclica ao benzeno
com três ligações
duplas

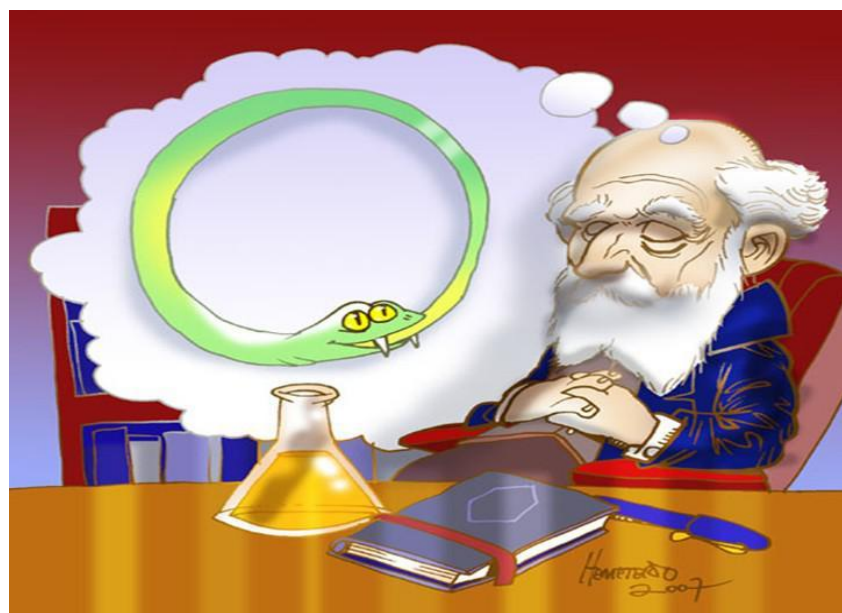


Estrutura de Kekulé (1865)

Benzeno

(Estrutura e propriedades)

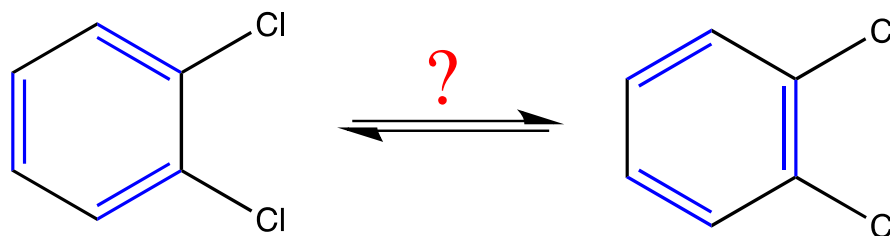
A estrutura cíclica do benzeno foi proposta por Kekulé após um sonho.



No entanto, **a estrutura de Kekulé apresentava alguns problemas**, pois previa dois isômeros para 1,2-dicloro-benzeno, mas somente um é conhecido.

Benzeno

(Estrutura e propriedades)



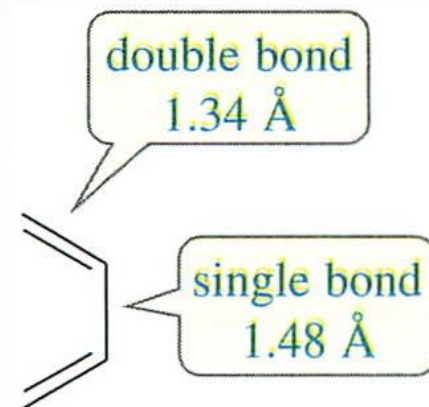
1,2-diclorobenzeno

Kekulé sugerio, **INCORRETAMENTE**, que um equilíbrio rápido interconverteria os dois isômeros.

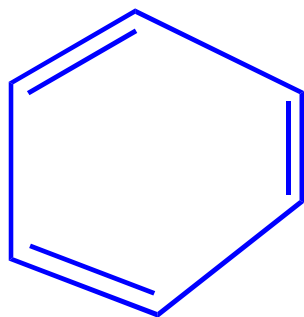
Benzeno

(Estrutura e propriedades)

Se isto estivesse correto, o benzeno teria estrutura diferente, visto que o comprimento de ligações C–C e C=C são distintas.



butadiene



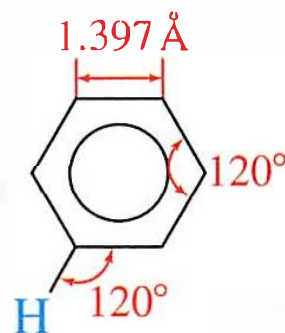
Estrutura errada

**Diferentes
comprimentos de
ligação C–C e C=C**

Benzeno

(Estrutura e propriedades)

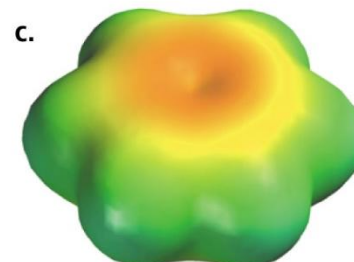
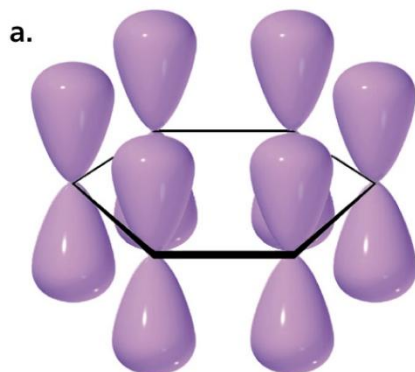
No entanto, observou-se que todas as ligações C-C no benzeno possuem o mesmo comprimento de 1,39 Å, e possui planaridade.



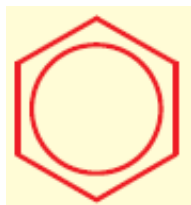
Benzeno

(Estrutura e propriedades)

O benzeno é formado por ligações σ e π e os carbonos estão hibridizados na forma sp^2 . O Benzeno é, na verdade, um híbrido de ressonância das duas estruturas de Kekulé.



Desenhando a molécula do benzeno



representação dos 6 e^- π

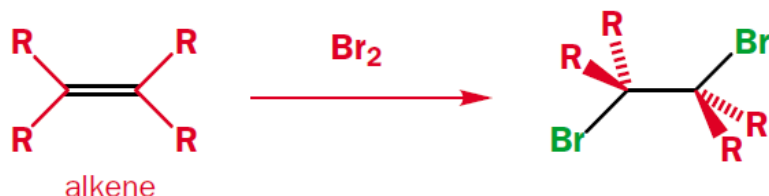


Estrutura de Kekulé – setas curvas

Benzeno

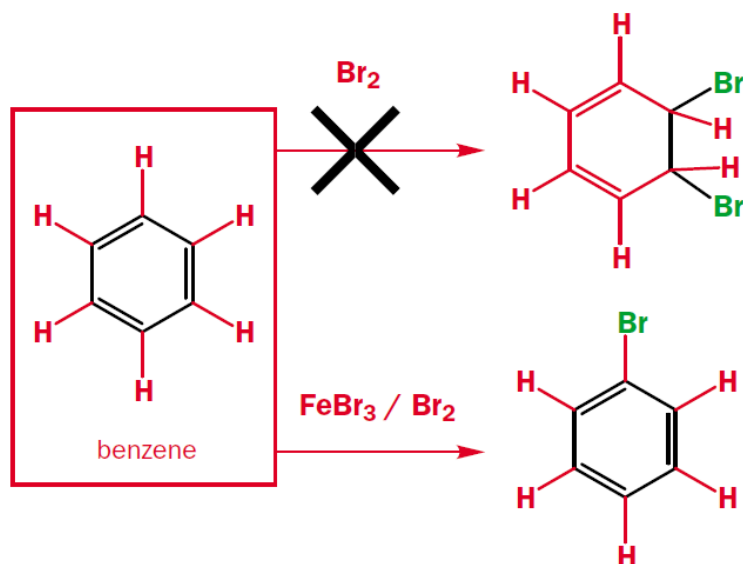
(Reatividade)

Alcenos



Adição eletrofílica de bromo a alcenos leva ao produto di-bromado.

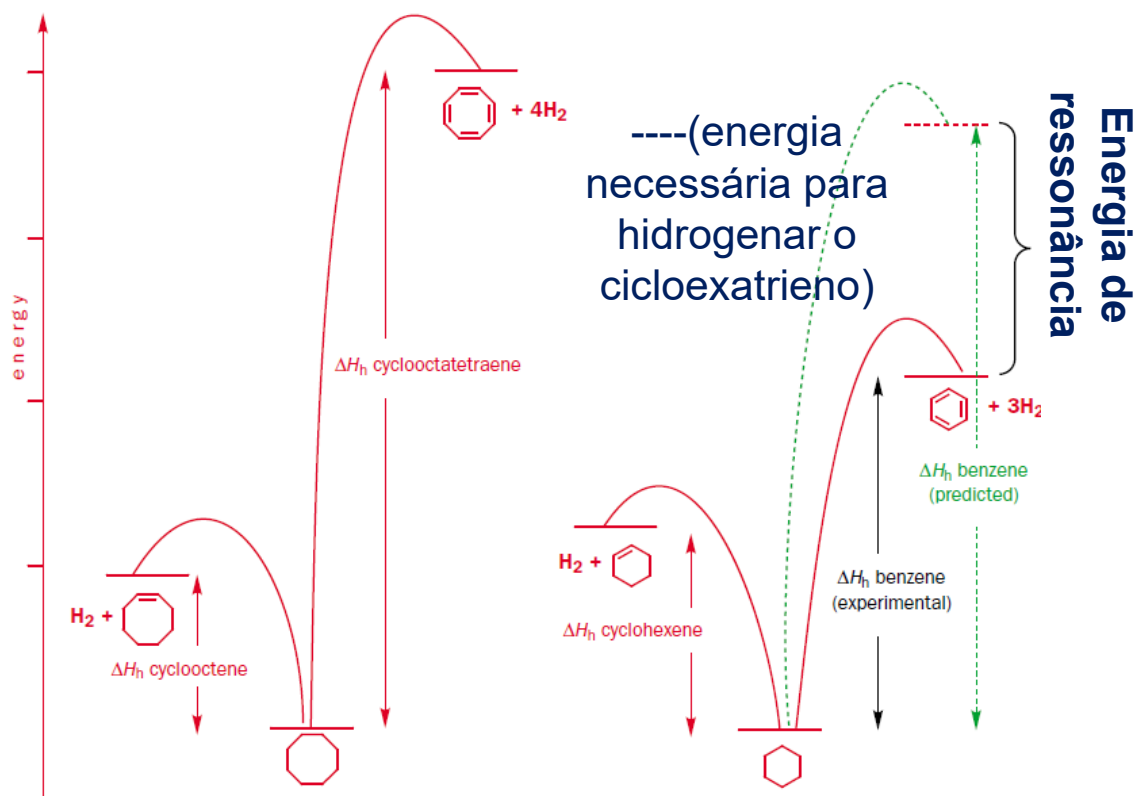
Benzeno



Porém, o mesmo procedimento não leva a adição em benzeno. Desta forma, faz-se necessário a utilização de um catalisador e o produto formado é o de substituição.

Portanto, benzeno comporta-se diferentemente de alcenos

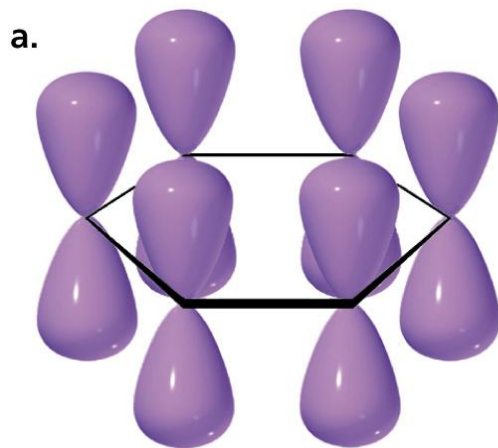
Calor de Hidrogenação



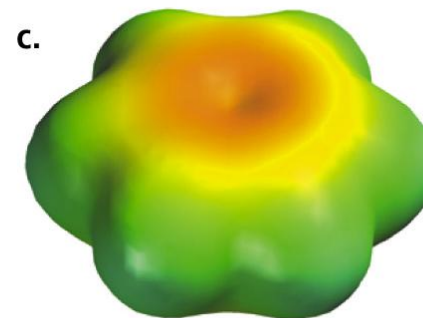
O ciclooctatetraeno, por não ser plano, não apresenta deslocalização eletrônica e seu calor de hidrogenação (≈ -101 kcal/mol) é compatível com o de alcenos comuns. Já o benzeno, totalmente deslocalizado e plano, tem calor de hidrogenação ($-49,8$ kcal/mol) muito menor que o previsto ($\sim -85,8$ kcal/mol), revelando cerca de 36 kcal/mol de estabilização extra pela aromaticidade.

Critérios de Aromaticidade

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



Exemplo, benzeno:



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

Regra de Hückel

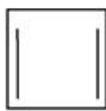
3 - Sistemas mono-cíclicos, planares e completamente conjugados são **aromáticos** quando possuem $4n + 2$ elétrons π , sendo n um número natural.

4 - Os sistemas análogos com $4n$ elétrons π são denominados **anti-aromáticos**.

5 - Os sistemas aromáticos possuem camada fechada de elétrons, todos em orbitais ligantes.

Anulenos

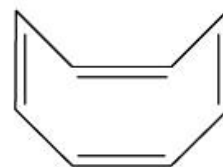
Anulenos são hidrocarbonetos monocíclicos com ligações simples e duplas alternadas.



cyclobutadiene
[4]-annulene

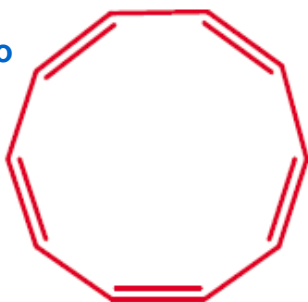


benzene
[6]-annulene



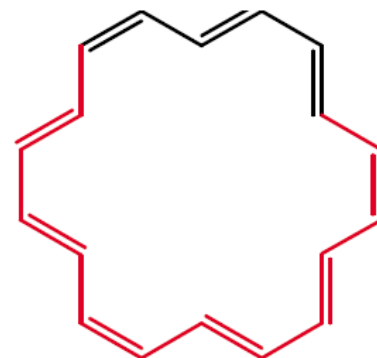
cyclooctatetraene
[8]-annulene

144°



all-*cis*-[10]annulene

Além de seguir a regra de Hückel, o anuleno precisa ser planar.



[18]-annulene

Quais os anulenos aromáticos e quais os anti-aromáticos?

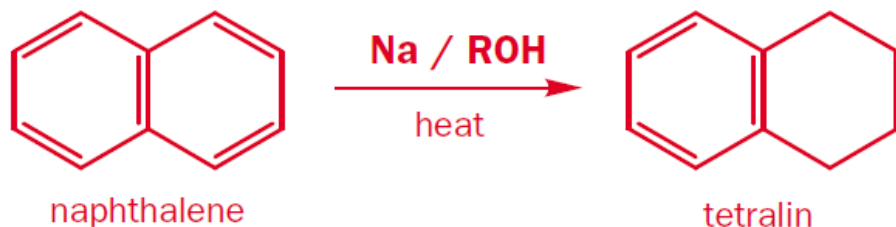
Aromaticidade

Como contar os elétrons π ?
Utilizando o naftaleno como exemplo:

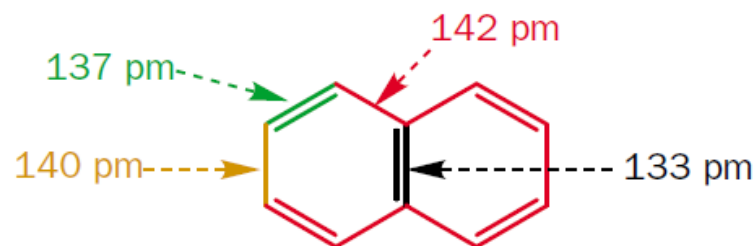


should we count naphthalene as two benzene rings or one large ring with 10 π electrons?

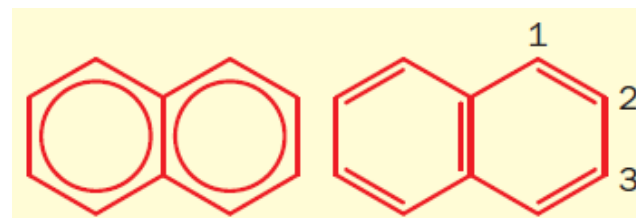
Naftaleno pode ser facilmente reduzido a tetralina o qual ainda possui um anel benzênico.



Apesar de aromático, as ligações no naftaleno não são iguais.



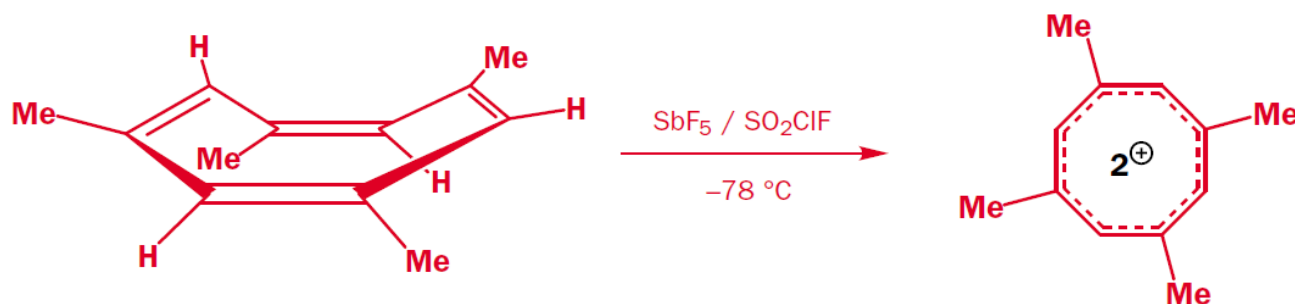
Formas de escrever o naftaleno



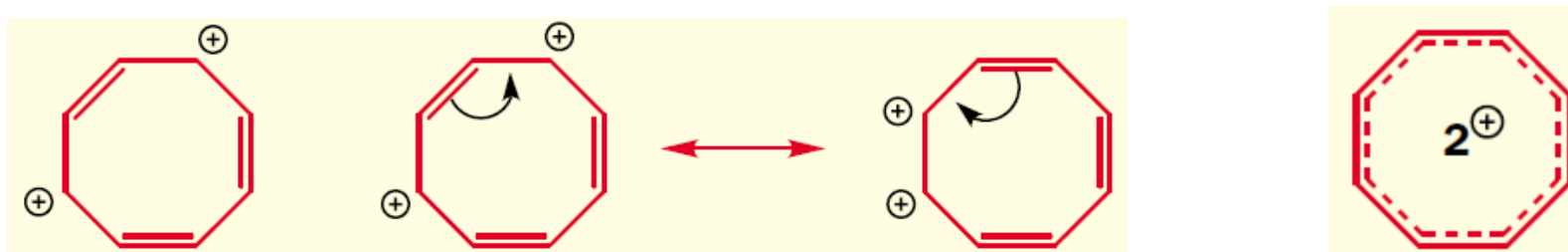
Ou seja, além de haver uma ligação mais curta no naftaleno, a sua redução é mais fácil do que a do benzeno não podendo ser considerado como dois anéis benzênicos.

COT: dicátion Aromático

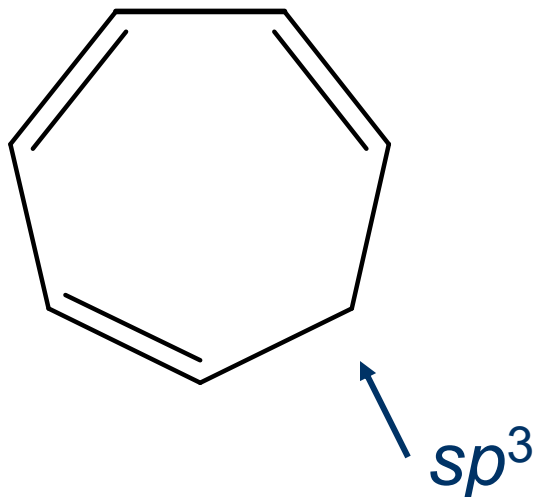
Apesar do ciclooctatetreno (COT) não ser aromático, seu respectivo dicátion é:



Portanto, o dicátion COT é planar

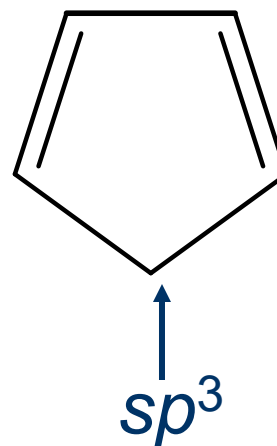


Nuvem Interrompida



cicloheptatriene

nuvem π interrompida:
não aromático



ciclopentadieno

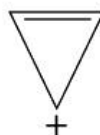
2 pares de elétrons π :
não aromático

Derivados do Ciclopropano

Nem o ciclopropeno nem o ânion ciclopropenílico são aromáticos



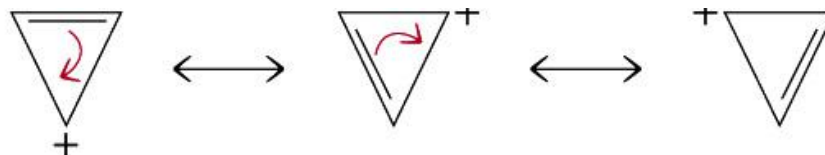
cyclopropene



cyclopropenyl cation

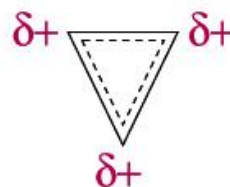


cyclopropenyl anion



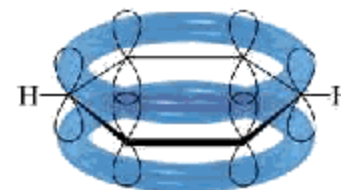
resonance contributors for the cyclopropenyl cation

O cátion ciclopropenílico é aromático

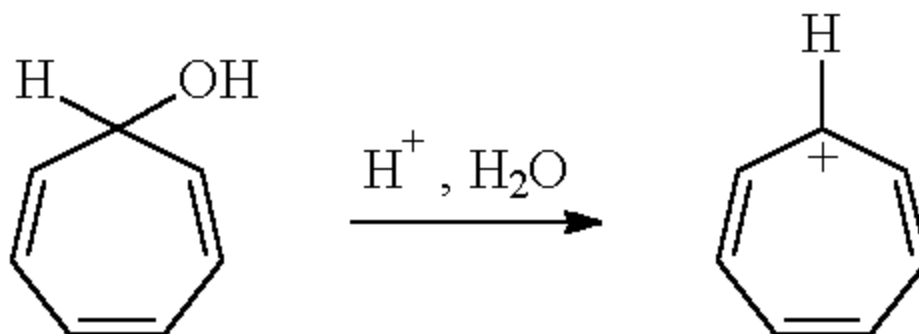


resonance hybrid

Íon Tropílio



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



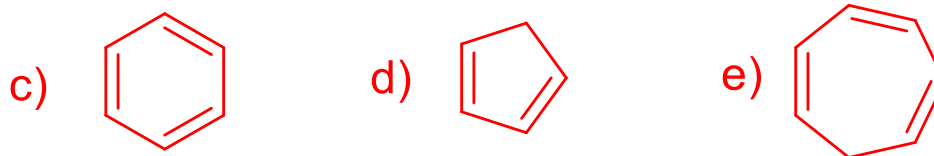
Exercício: Desenhar as estruturas (formas) canônicas do cátion cicloheptatrienila

Orgânica. Aromáticos

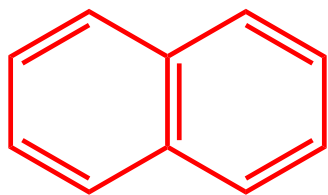
34

Exercício

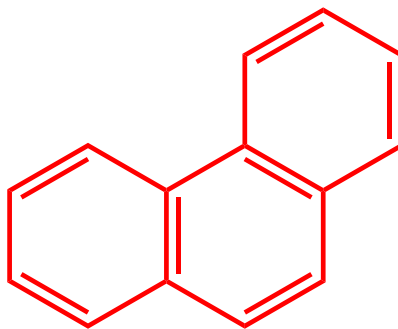
Qual(is) composto(s) abaixo é(são) aromático(s) e Por que?



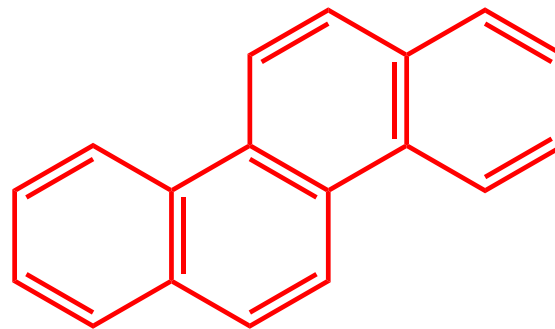
Exercício: Estes polienos são aromáticos?



naphthalene

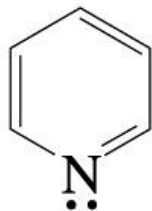


phenanthrene



chrysene

Heterocíclicos Aromáticos



pyridine



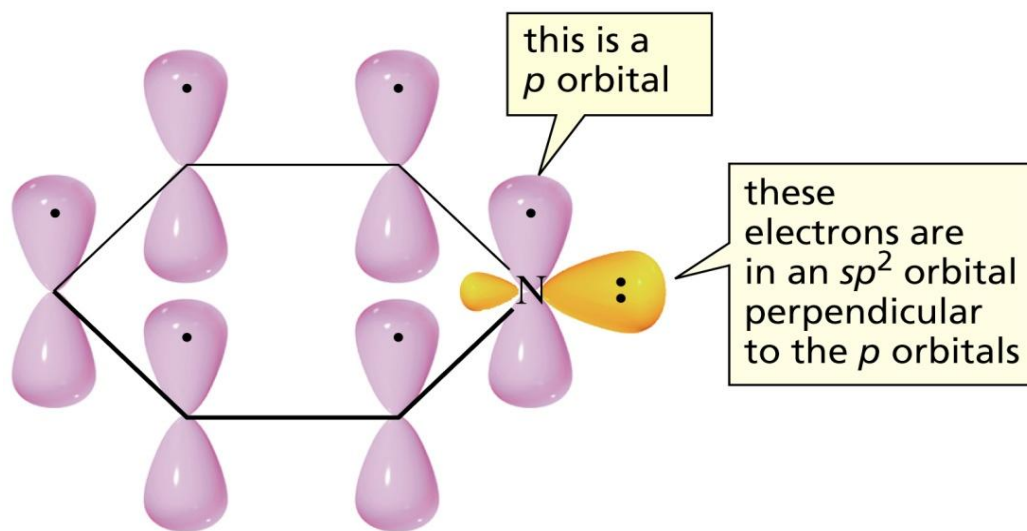
pyrrole



furan



thiophene

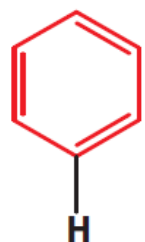


orbital structure of pyridine

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

Heterociclos aromáticos

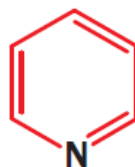
Piridina



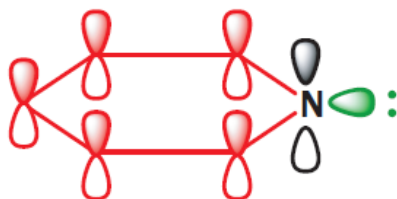
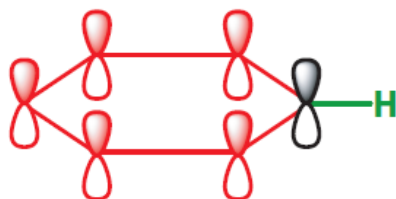
benzene

replace one CH group
with a nitrogen atom

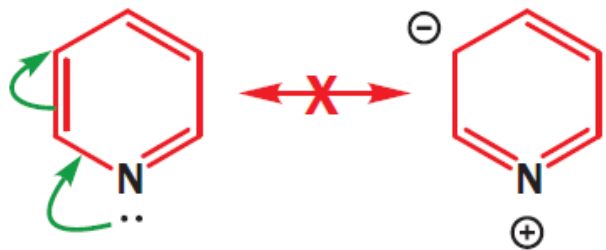
NOT a chemical reaction!



pyridine



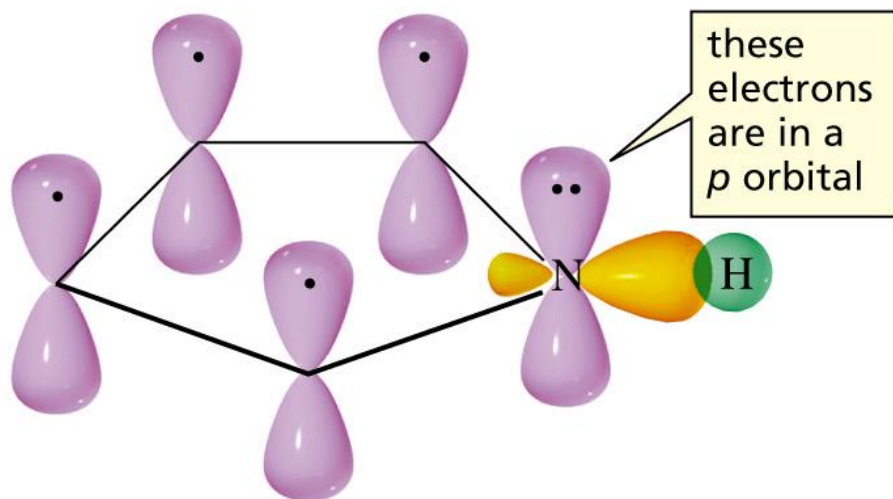
lone pair in sp^2 orbital at
right angles to p orbitals in ring:
no interaction between
orthogonal orbitals



attempts to delocalize lone pair
lead to ridiculous results

**O par de elétrons sp^2 poderia ser
deslocalizado no anel?**

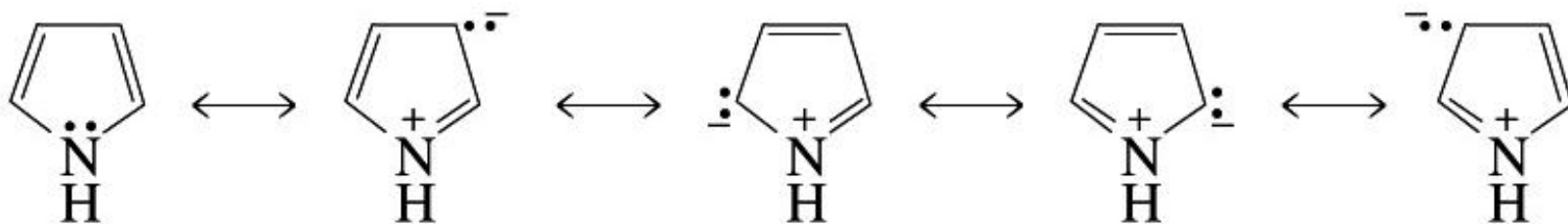
Pirrol



orbital structure of pyrrole

A adição eletrofílica pode ocorrer nas posições 2 e 3 do pirrol.

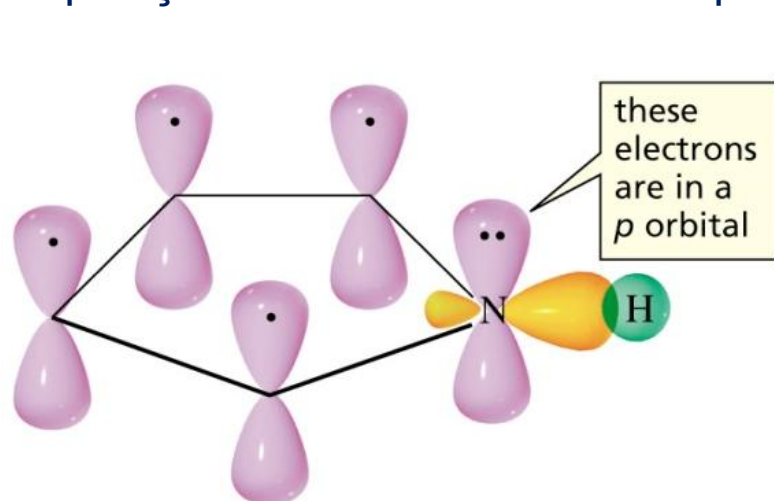
Percebe-se que o pirrol é aromático



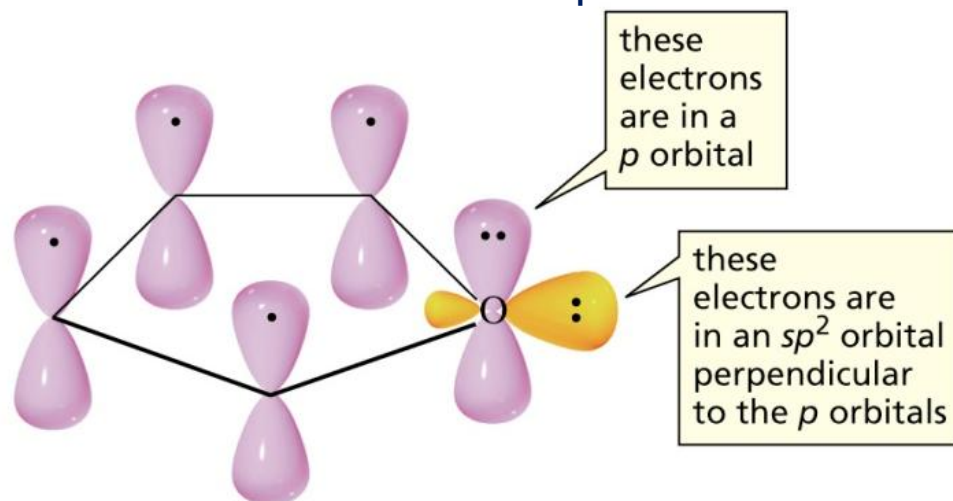
resonance contributors of pyrrole

Furano

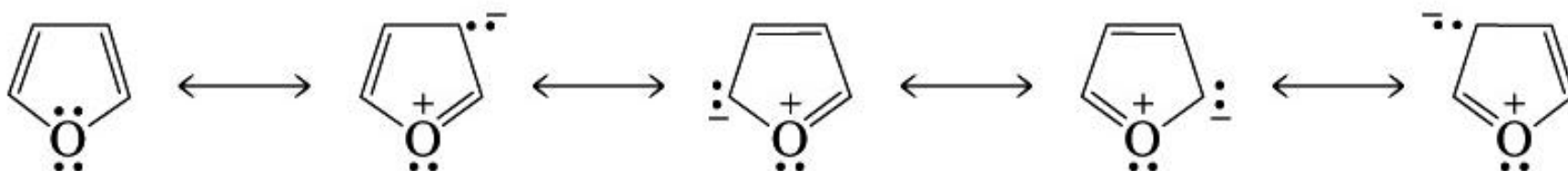
De modo semelhante ao pirrol, o furano também pode sofrer substituições nas posições 2' e 3'. Um dos seus pares de elétrons está no orbital p.



orbital structure of pyrrole



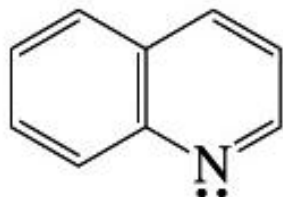
orbital structure of furan



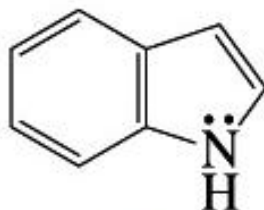
resonance contributors of furan

Exercício: o que você esperaria em termos de reatividade para o furano, pirrol e tiofeno?

Outros Compostos Heterocíclicos Aromáticos



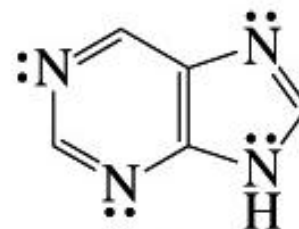
quinoline



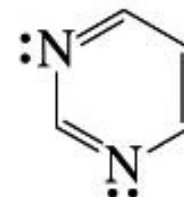
indole



imidazole

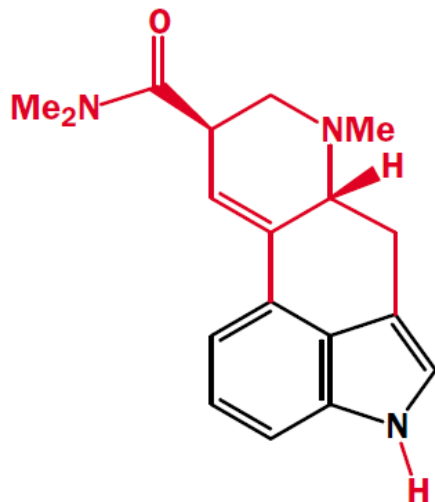


purine

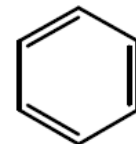


pyrimidine

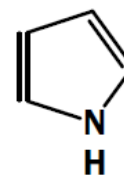
Química Medicinal



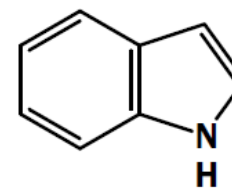
LSD, lysergic acid diethylamide,
the infamous 'acid' giving
hallucinations and unfounded
confidence in flying



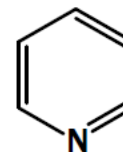
benzene



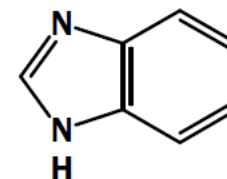
pyrrole



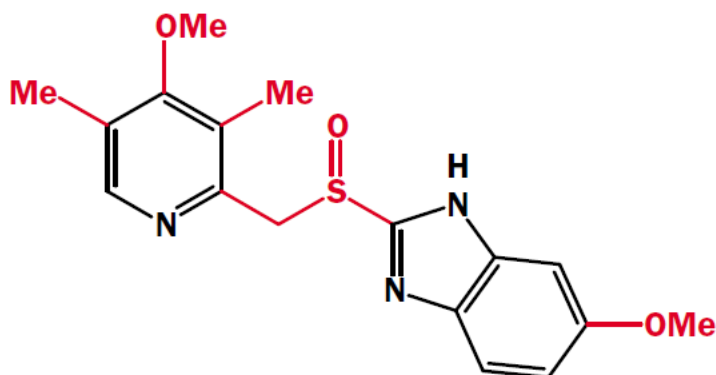
indole



pyridine

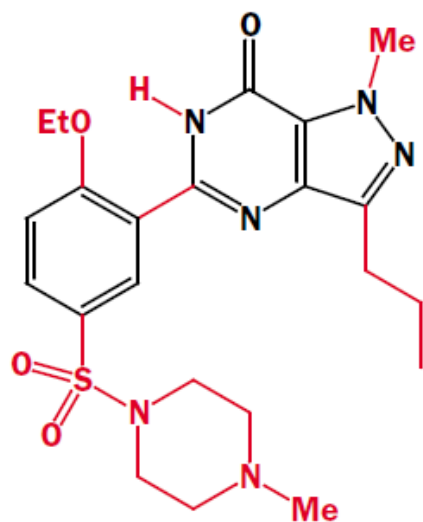


benzimidazole

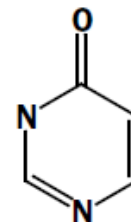


Omeprazole
Astra's best selling
antiulcer drug

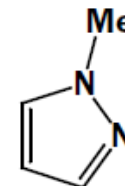
Química Medicinal



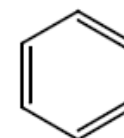
Viagra
Pfizer's treatment
for male impotence
(male erectile dysfunction)



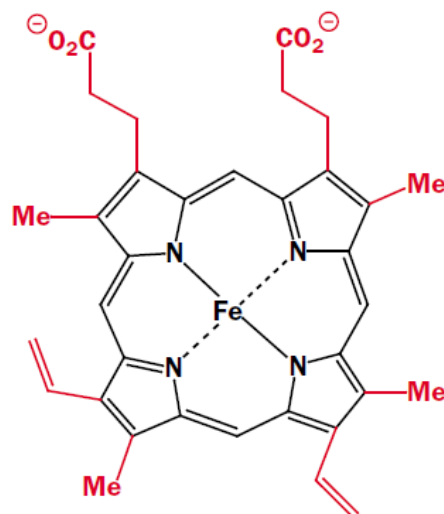
pyrimidone



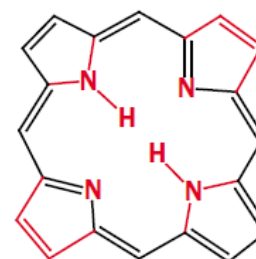
pyrazole



benzene

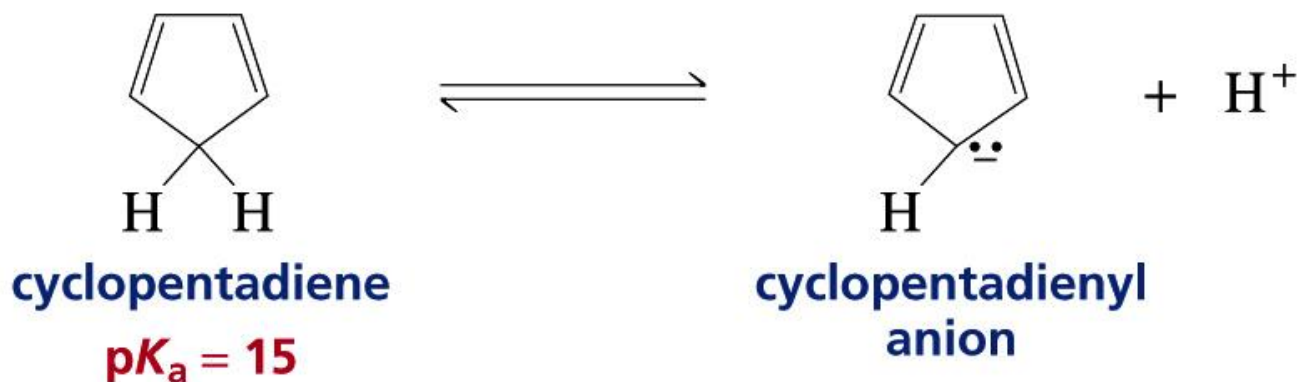
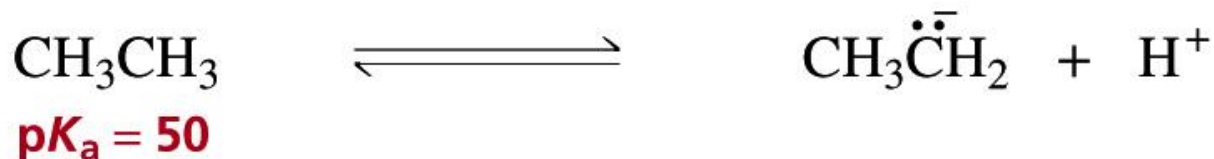


haem – part of the haemoglobin that
transports oxygen in the blood



porphyrin or porphin
one 18 π electron ring is shown in black.
Others are possible

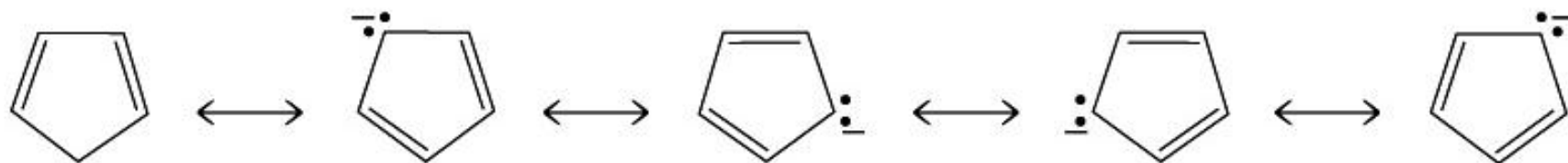
Efeito da Aromaticidade sobre o pK_a



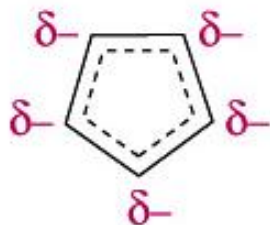
ânion ciclopentadienila:
6 elétrons π : aromático

Ânion ciclopentadienila

ânion ciclopentadienila: 6 elétrons π : aromático



resonance contributors



resonance hybrid

Exercício: prever os valores relativos de pK_a s do ciclopentadieno e do cicloheptatrieno