

CURSO: QUÍMICA

QUÍMICA ORGÂNICA TEÓRICA 1

RESSONÂNCIA

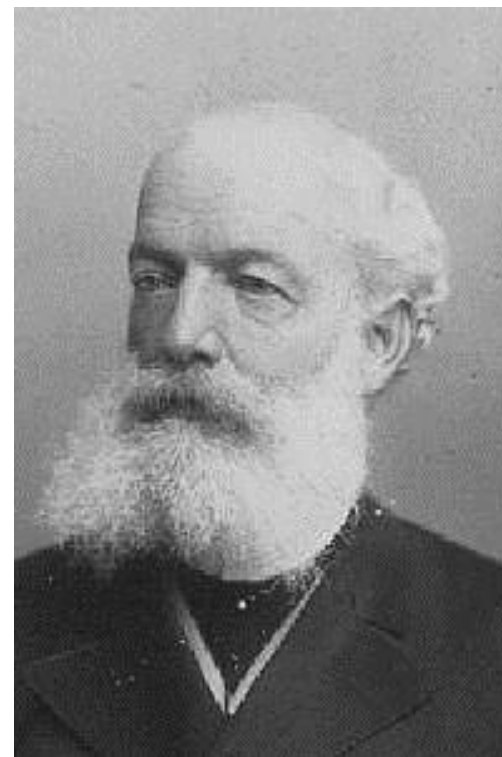


biolab

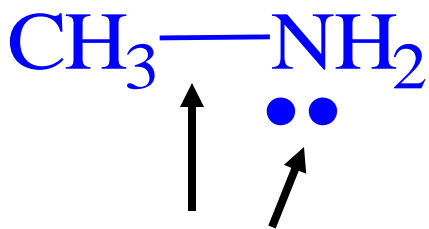
Prof. Gustavo Pozza Silveira
gustavo.silveira@iq.ufrgs.br

Deslocalização de Elétrons e Ressonância

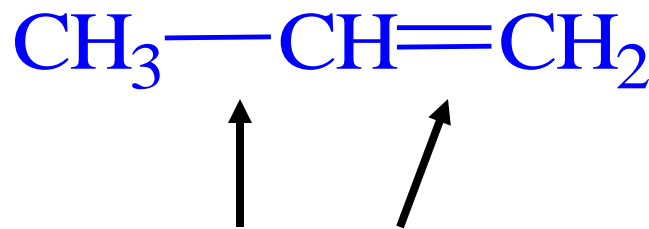
Aprendamos a sonhar, senhores, pois então talvez nos apercebamos da verdade." - Augusto Kekulé, 1865.



Elétrons Localizados vs. Deslocalizados

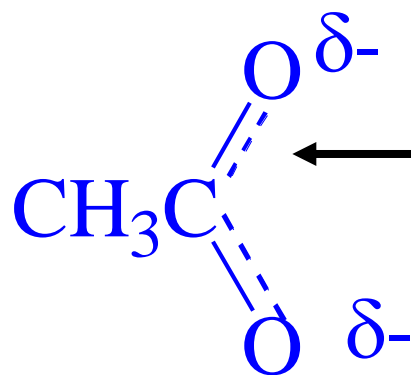


elétrons localizados



elétrons localizados

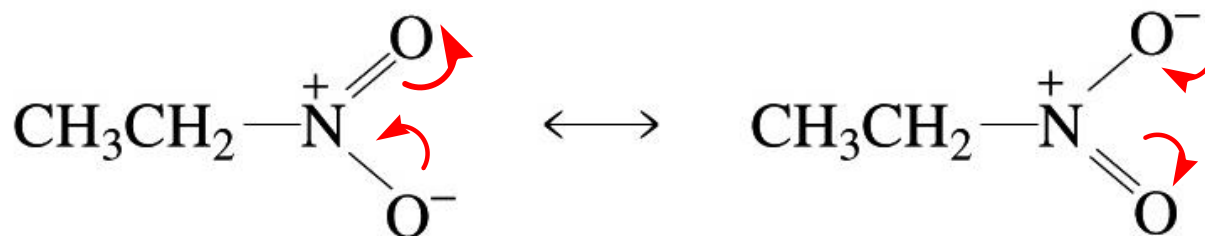
Elétrons restritos a uma região particular.



elétrons deslocalizados

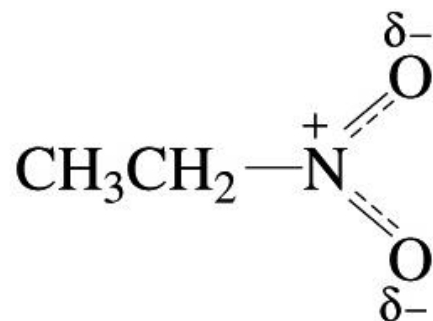
Elétrons que não pertencem a um único átomo nem estão limitados a uma ligação entre dois átomos, mas são compartilhados por três ou mais átomos

Desenhando Estruturas de Ressonância



resonance contributor

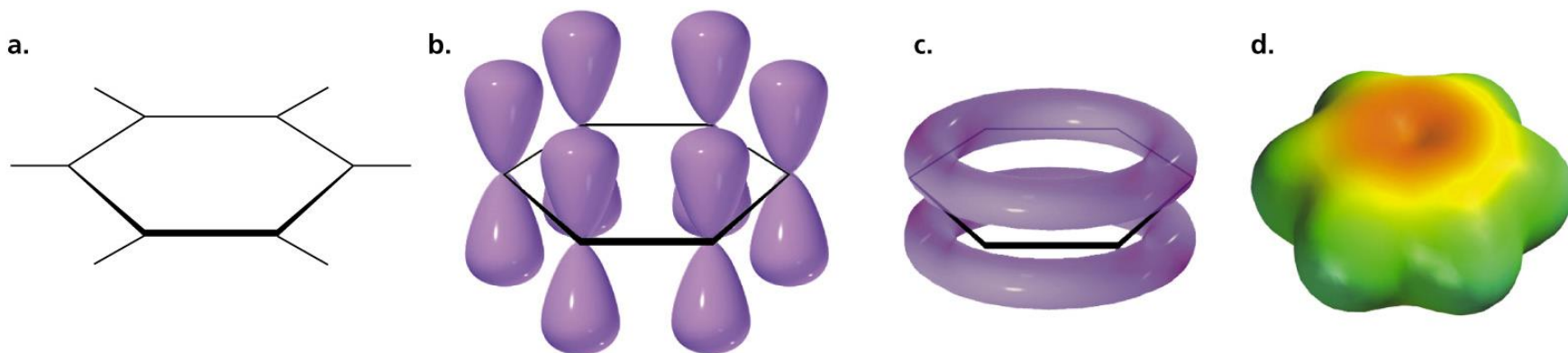
resonance contributor



resonance hybrid

Benzeno

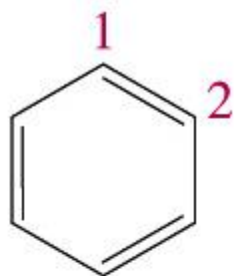
- Molécula plana.
- Seis ligações carbono-carbono idênticas.



- Cada elétron π é compartilhado por todos os seis carbonos.
- Os elétrons π são deslocalizados.

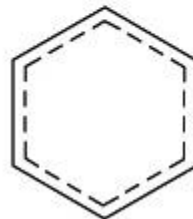
Os critérios de aromaticidade são estudados mais a fundo no próximo semestre.

Estruturas e Híbridos de Ressonância

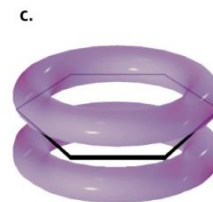
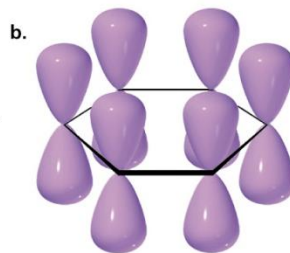


estrutura de ressonância

estrutura de ressonância



híbrido de ressonância



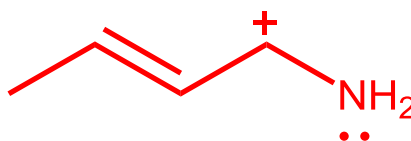
Regras para Desenhar Estruturas de Ressonância

1. Somente elétrons movem-se.
2. Somente elétrons π e pares de elétrons não compartilhados movem-se.
3. O número total de elétrons na molécula não muda.
4. O número de elétrons emparelhados e desemparelhados não muda.

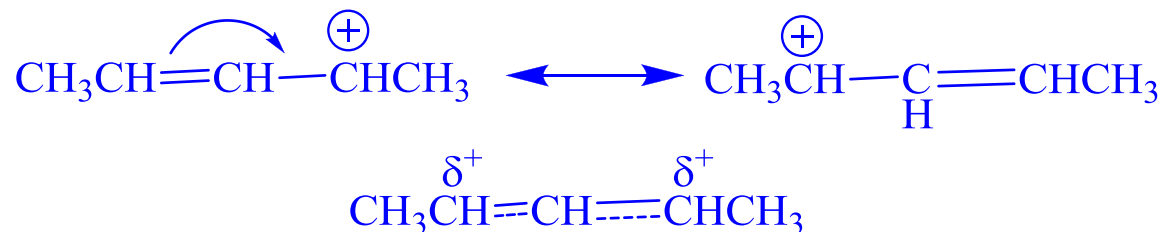


Os elétrons podem ser movidos dos seguintes modos:

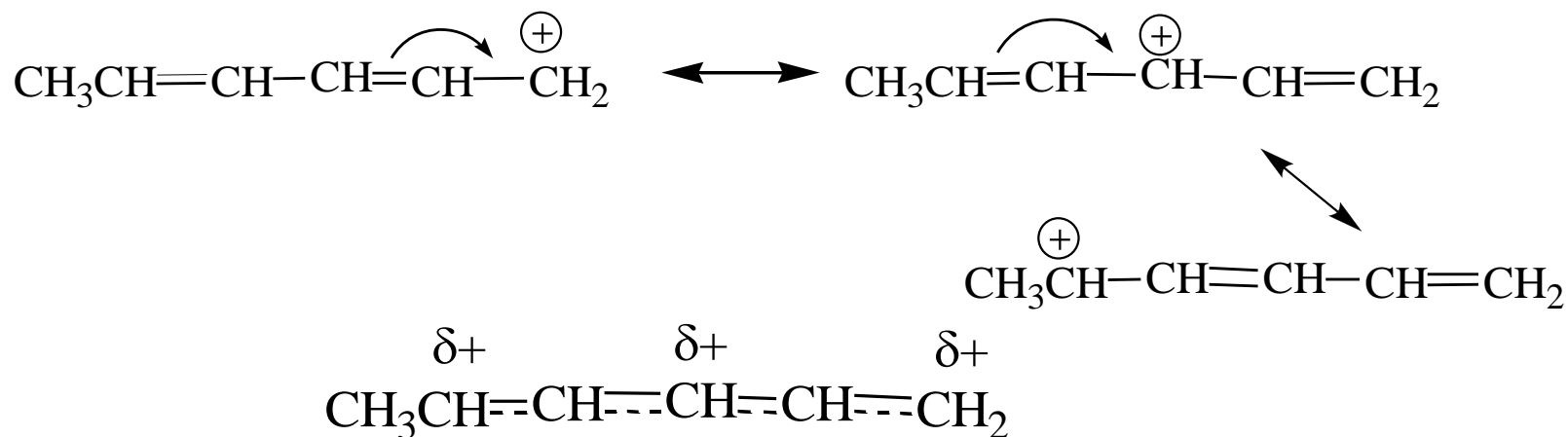
1. Mova elétrons π em direção à uma carga positiva ou à uma ligação π .
2. Mova o par de elétrons não compartilhado em direção à uma ligação π .
3. Mova um único elétron não ligante em direção à uma ligação π .



Estruturas de ressonância obtidas pela movimentação de elétrons π em direção à carga positiva:

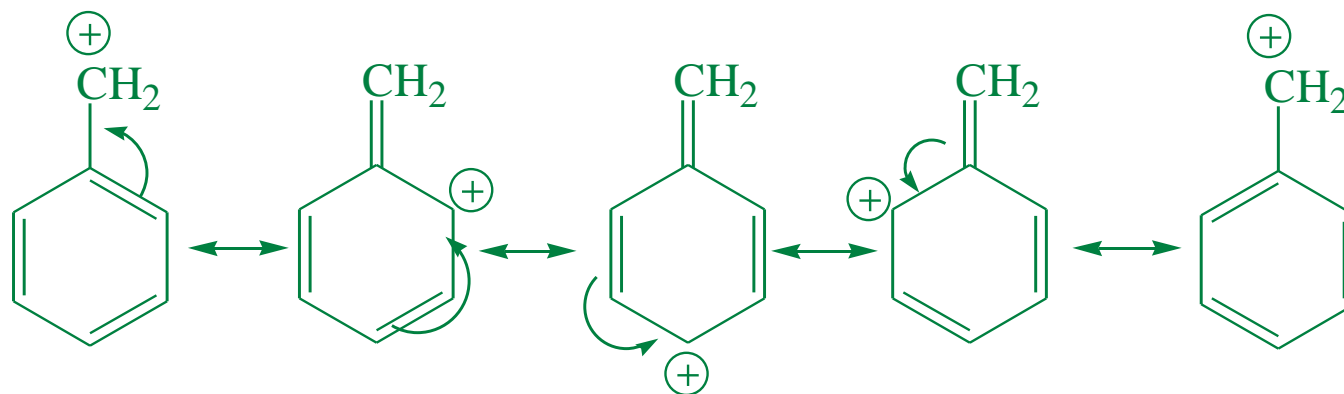


híbrido de ressonância

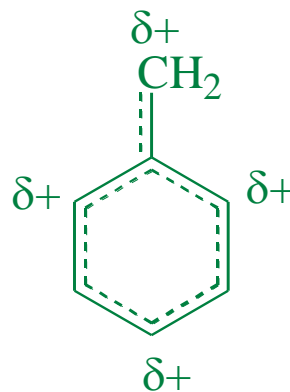


híbrido de ressonância

Estruturas de ressonância obtidas pela movimentação de elétrons π em direção à carga positiva:

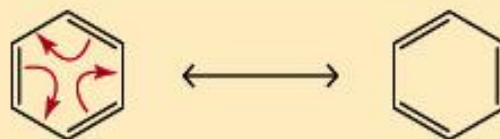


Cátion benzílico



híbrido de ressonância

Movimentando elétrons π em direção à ligação π



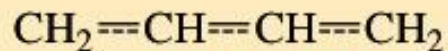
resonance contributors



resonance hybrid

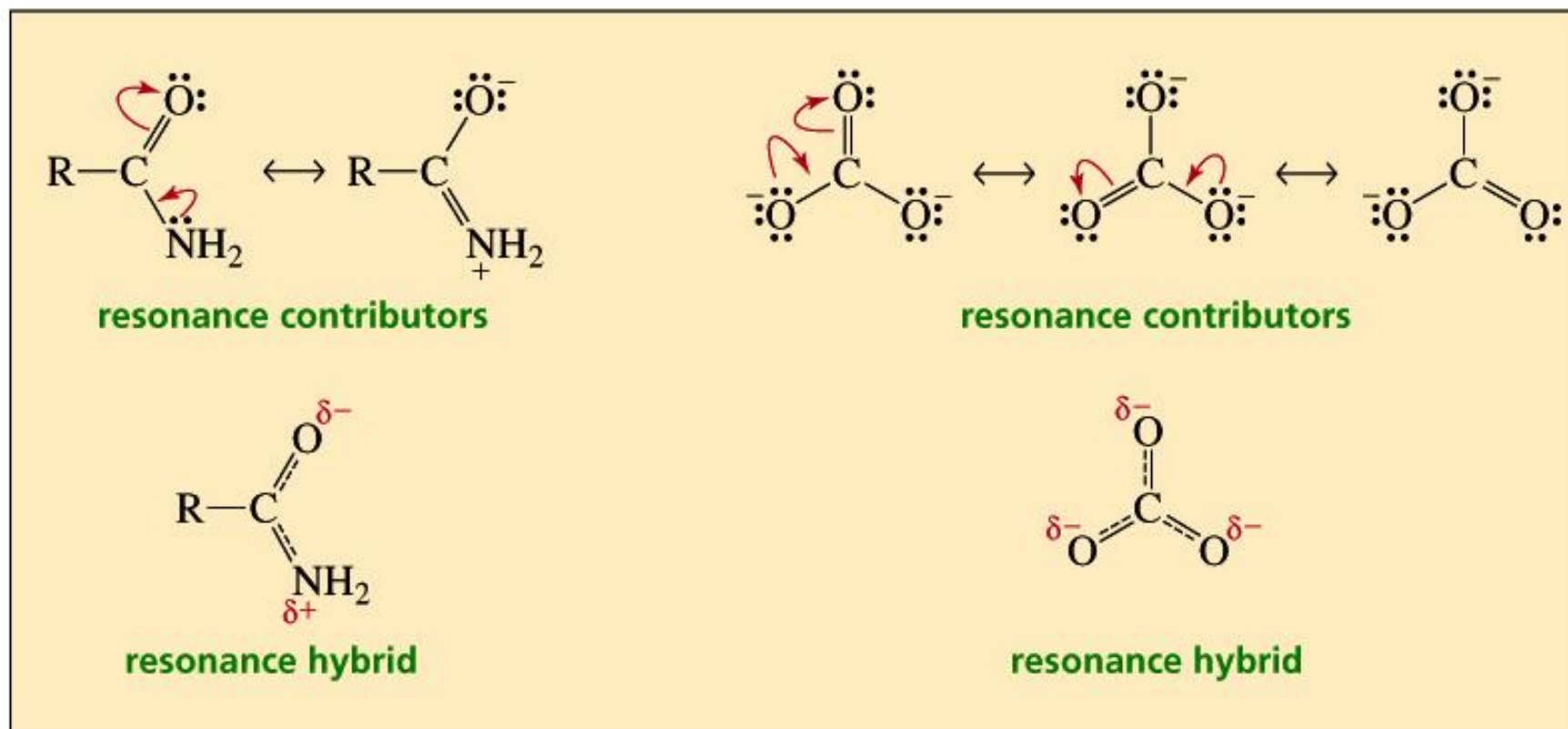


resonance contributors

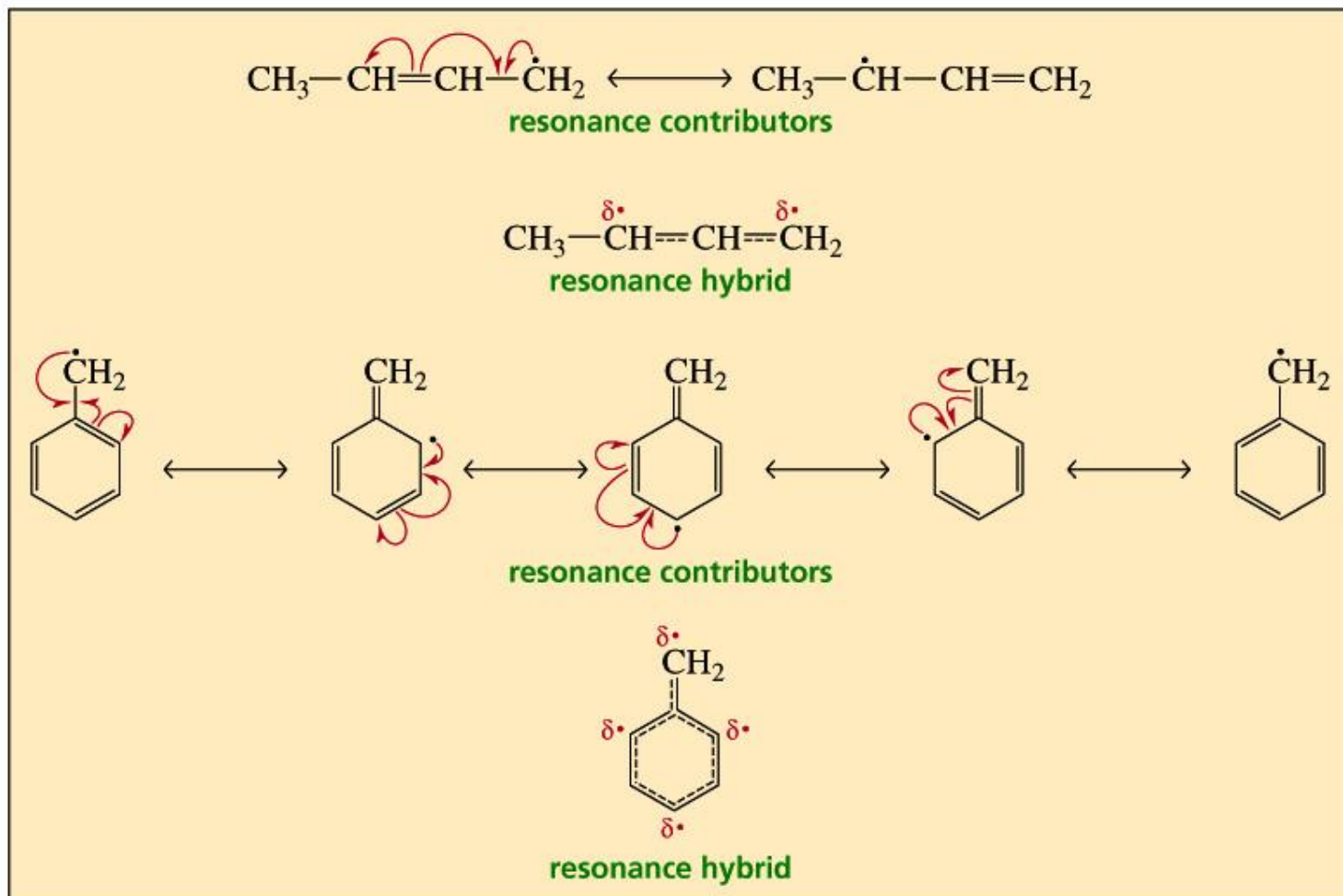


resonance hybrid

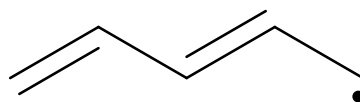
Movimentando pares de elétrons não ligantes em direção à ligação π



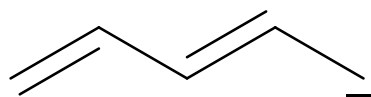
Estrutura de Ressonância para Radicais Alílicos e Benzílicos



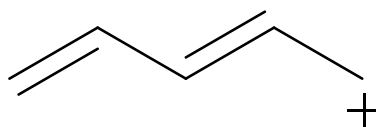
Exercício: Desenhe três formas de ressonância para o radical pentadienil e carbânion pentadienil.



Radical pentadienil



carbânion pentadienil

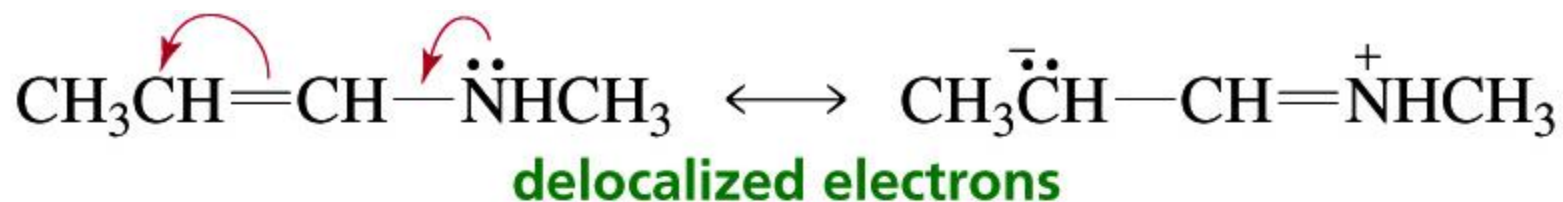


carbocátion pentadienil

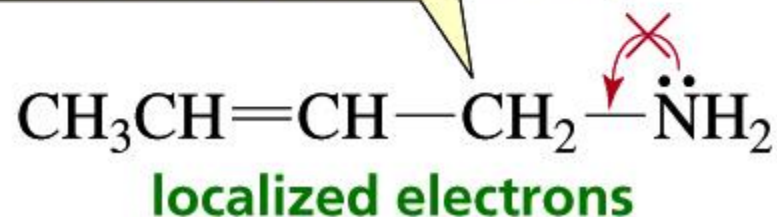
Nota

- Elétrons movem-se em direção à um carbono sp^2 , mas nunca em direção à um carbono sp^3 .
- Elétrons nunca são adicionados nem retirados da molécula quando as estruturas de ressonância são desenhadas.
- Radicais também podem ter elétrons deslocalizados se os elétrons desemparelhados estiverem adjacentes a um átomo sp^2 .

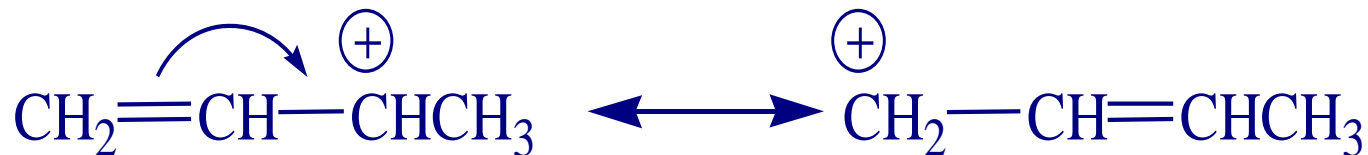
Diferença entre Elétrons Deslocalizados e Localizados



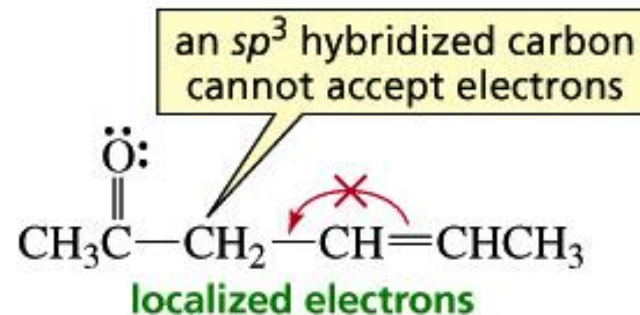
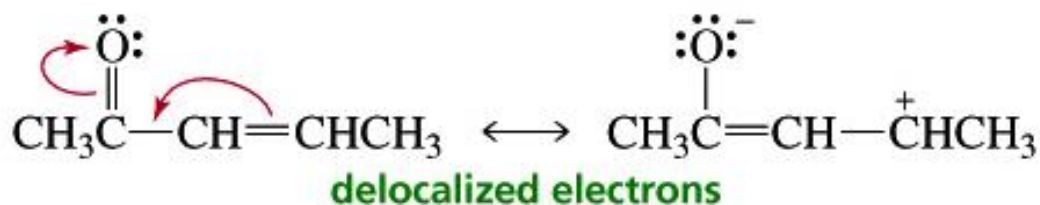
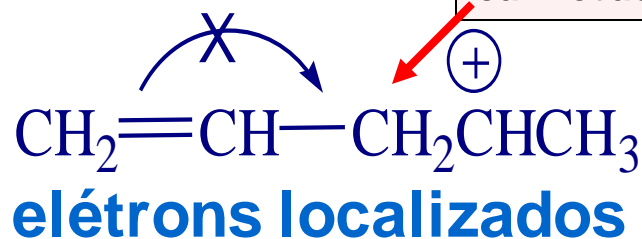
an sp^3 hybridized carbon cannot accept electrons



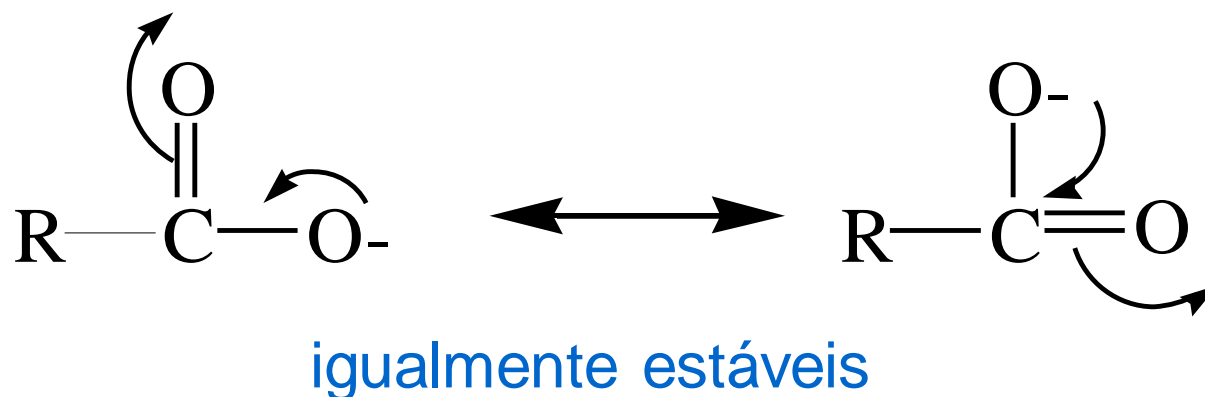
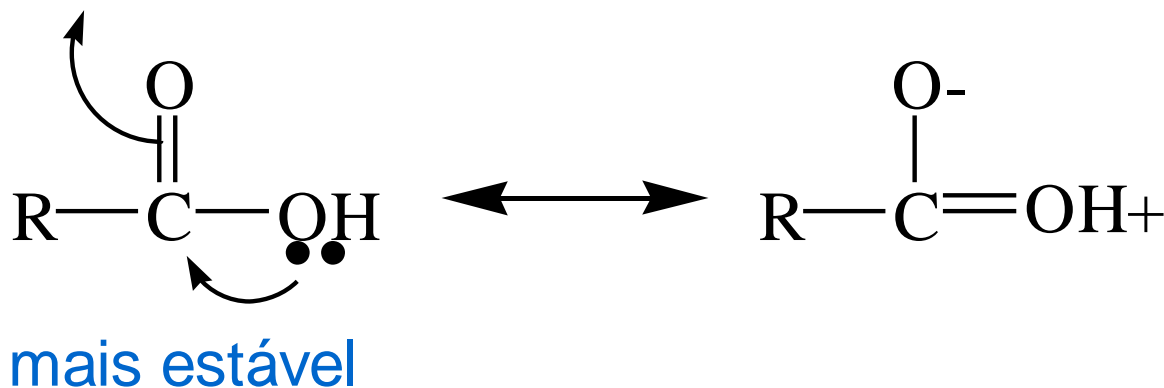
Elétrons Deslocalizados



an sp^3 hybridized carbon cannot accept electrons

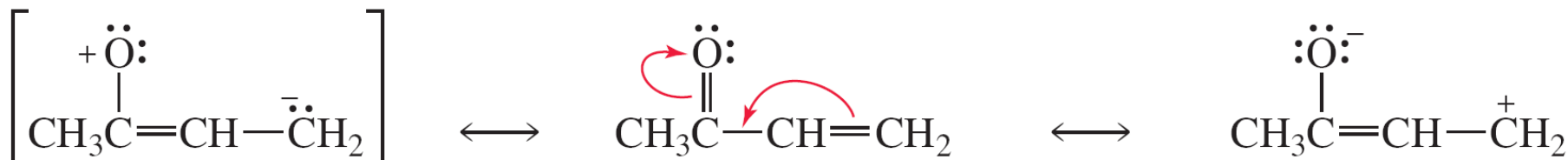


Estruturas de ressonância com cargas separadas são menos estáveis



Elétrons sempre movem-se em direção ao átomo mais eletronegativo

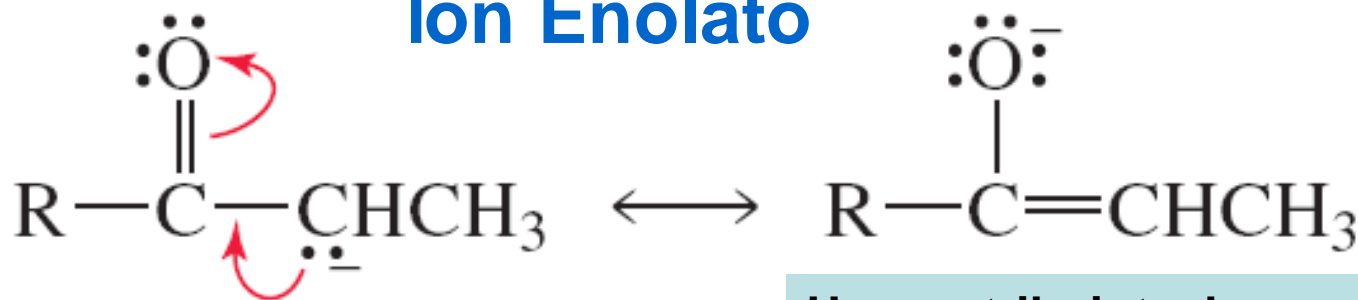
Um contribuinte de
ressonância
insignificante



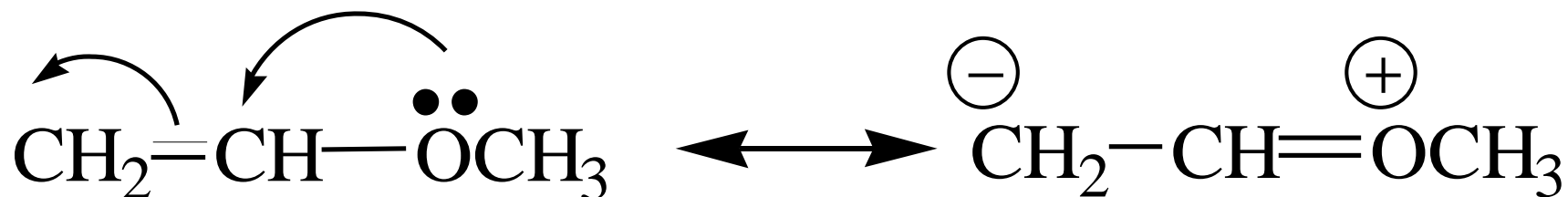
resonance contributor obtained
by moving π electrons away
from the more electronegative atom

resonance contributor obtained
by moving π electrons toward
the more electronegative atom

Íon Enolato



Um contribuinte de ressonância importante

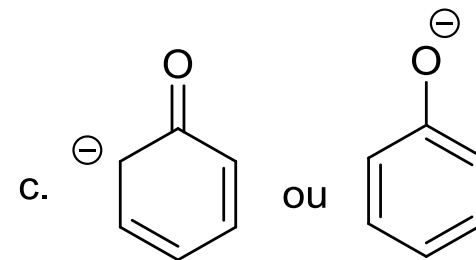
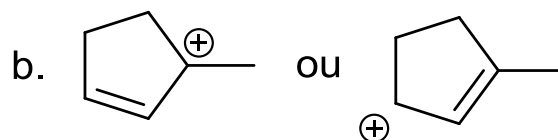
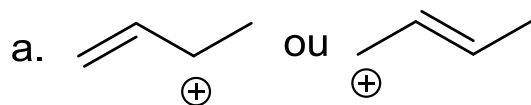


Quando há somente uma maneira de mover os elétrons, o movimento dos elétrons para longe do átomo mais eletronegativo ainda **é melhor do que nenhum movimento**, pois a deslocalização dos elétrons torna a molécula mais estável

Fatores que diminuem a estabilidade esperada de uma estrutura de ressonância ...

1. Um átomo com o octeto incompleto.
2. Uma carga negativa não situada sobre o átomo mais eletronegativo da molécula.
3. Uma carga positiva não situada sobre o átomo mais eletropositivo da molécula.
4. Separação de cargas.

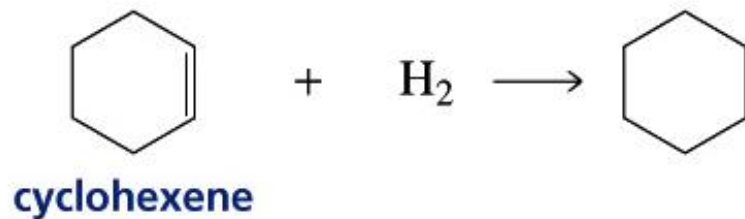
Exercício: Qual das estruturas mostradas tem a maior contribuição para o híbrido de ressonância?



Energia de Ressonância

- Uma substância com elétrons deslocalizados é mais estável do que se estivesse com todos os seus elétrons localizados.
- A medida da estabilidade adicional que um composto ganha quando tem elétrons deslocalizados é chamada de ***ENERGIA DE RESSONÂNCIA***.

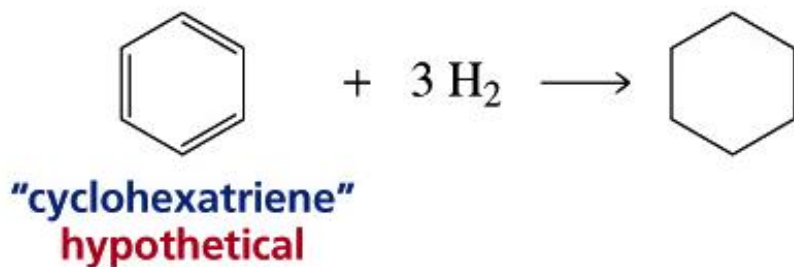
Energia de Ressonância



$$\Delta H^\circ = -28.6 \text{ kcal/mol } (-120 \text{ kJ/mol})$$

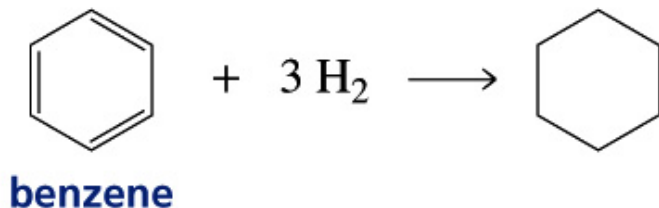
experimental

↓ X 3



$$\Delta H^\circ = -85.8 \text{ kcal/mol } (-359 \text{ kJ/mol})$$

calculated

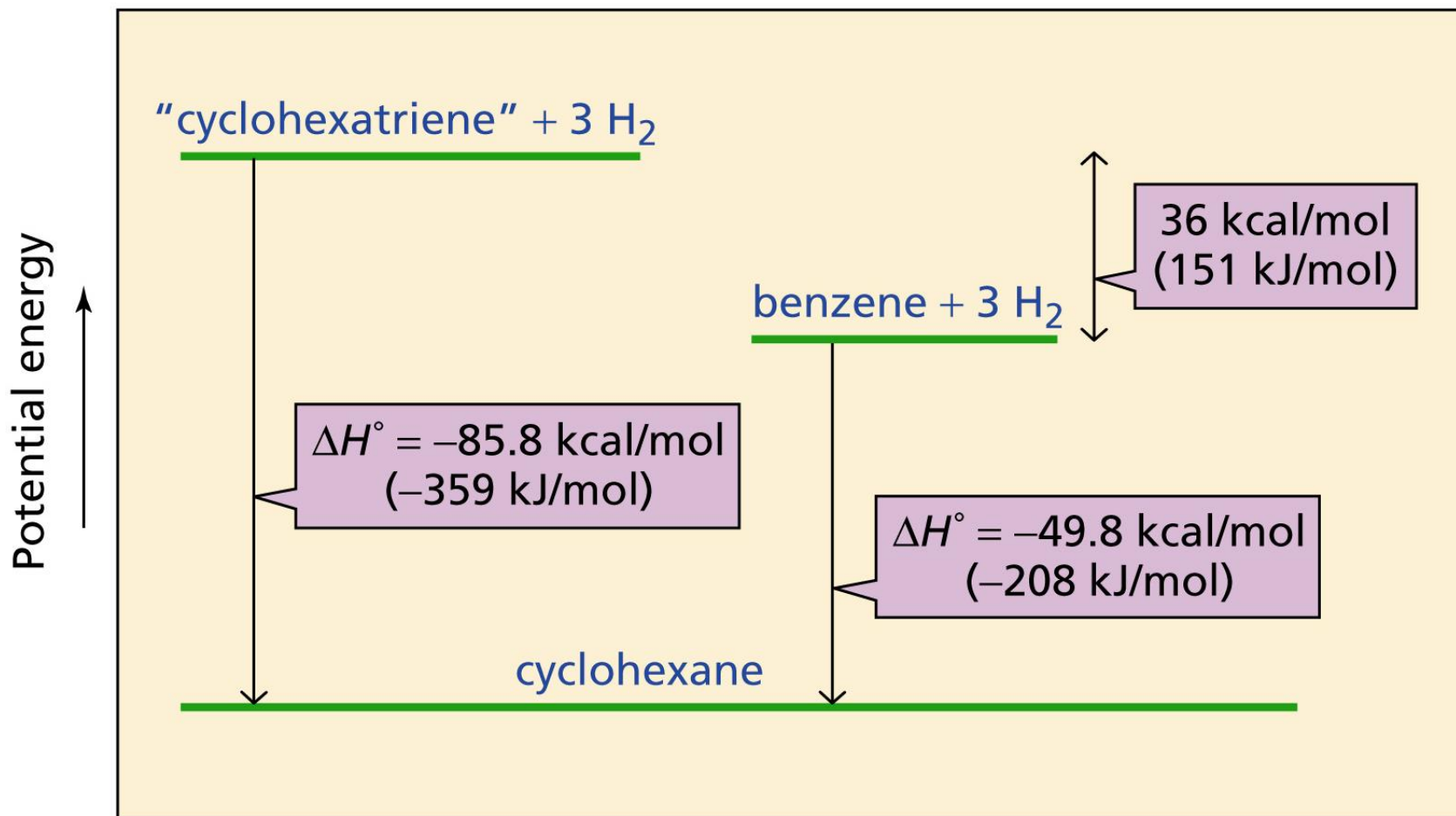


$$\Delta H^\circ = -49.8 \text{ kcal/mol } (-208 \text{ kJ/mol})$$

experimental

Como explicar o resultado experimental?

O benzeno é estabilizado pela deslocalização de elétrons



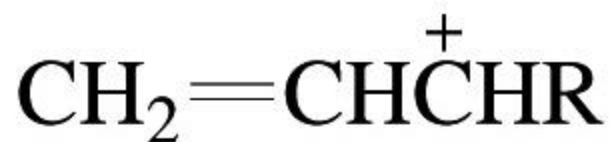
Resumo

Quanto maior a estabilidade esperada para estrutura de ressonância, maior a contribuição desta estrutura para o híbrido

Quanto maior o número de estruturas de ressonância relativamente estáveis, maior a energia de ressonância

Quanto mais equivalentes as estruturas de ressonância, maior a energia de ressonância

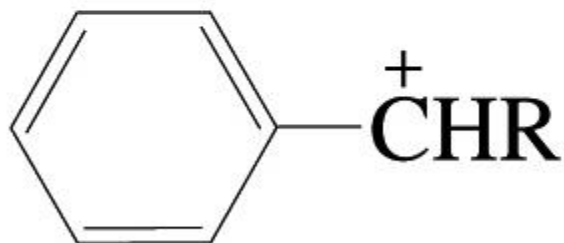
Carbocátions Estabilizados por Ressonância



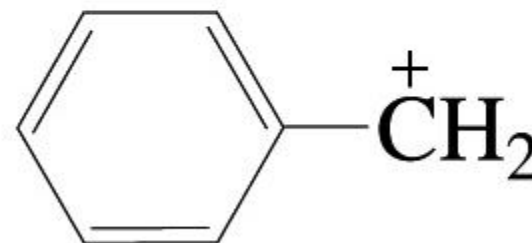
um cátion alílico



o cátion alílico



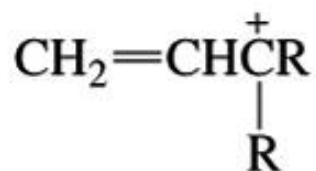
um cátion benzílico



o cátion benzílico

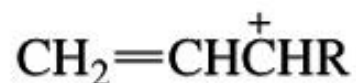
Estabilidades Relativas de Cátions Alílicos e Benzílicos

relative stabilities



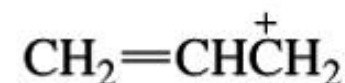
tertiary allylic cation

>

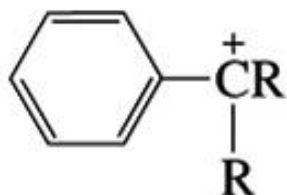


secondary allylic cation

>

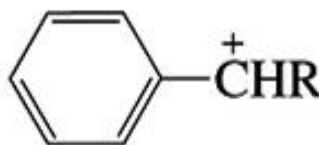


allyl cation



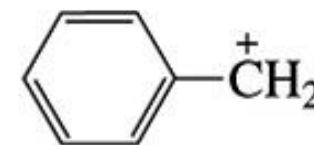
tertiary benzylic cation

>



secondary benzylic cation

>

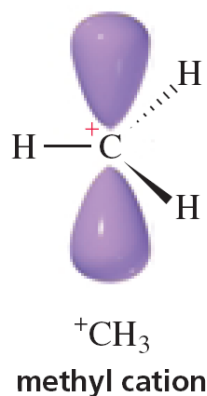
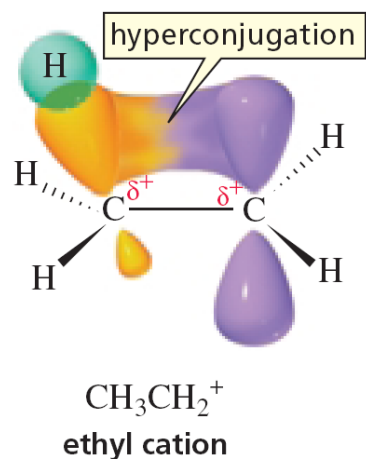
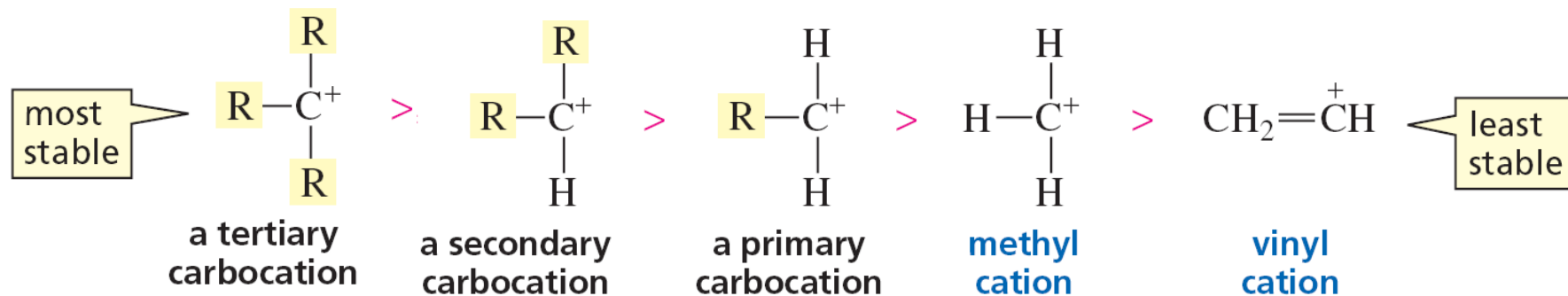


benzyl cation



Quanto mais substituído o carbono onde localiza-se a carga positiva, mais estável o cátion: maior dispersão dos elétrons

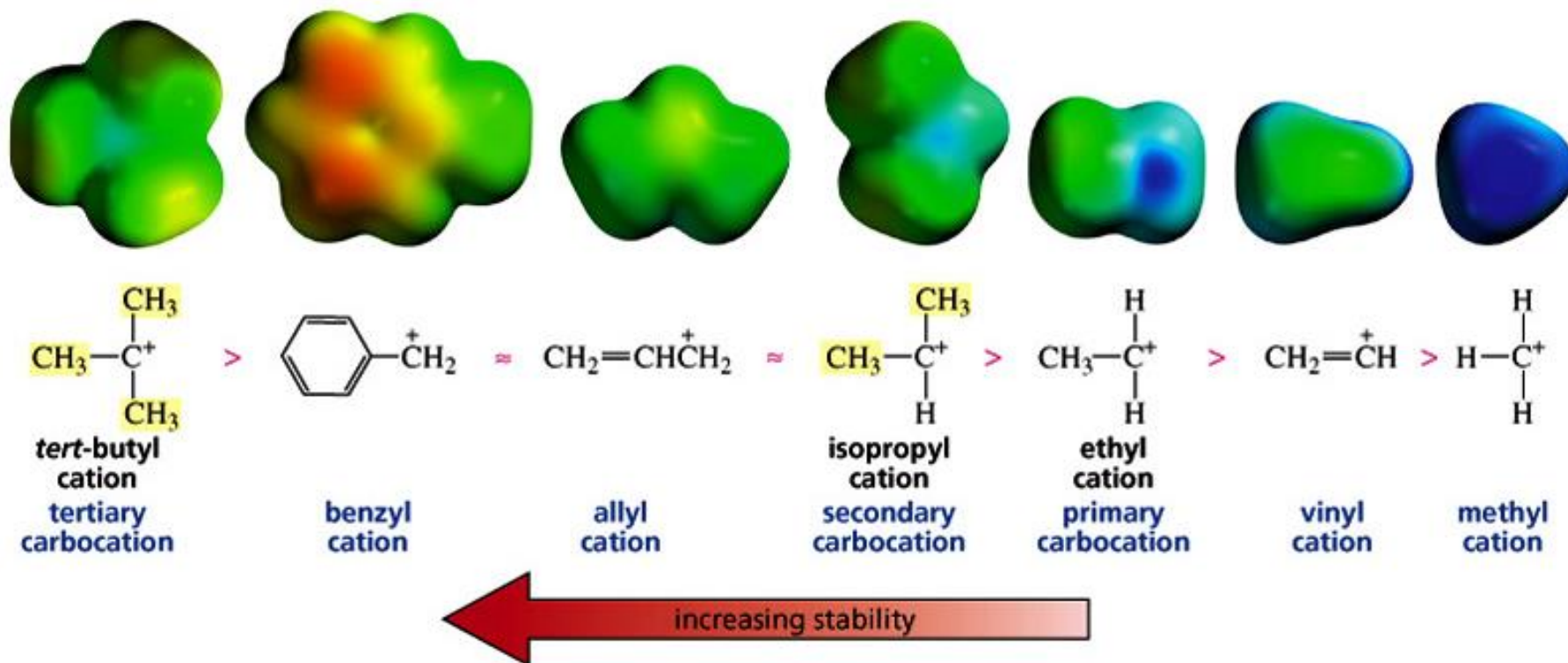
Cátion vinila não é estável, pois a carga positiva está em um orbital sp, mais eletronegativo



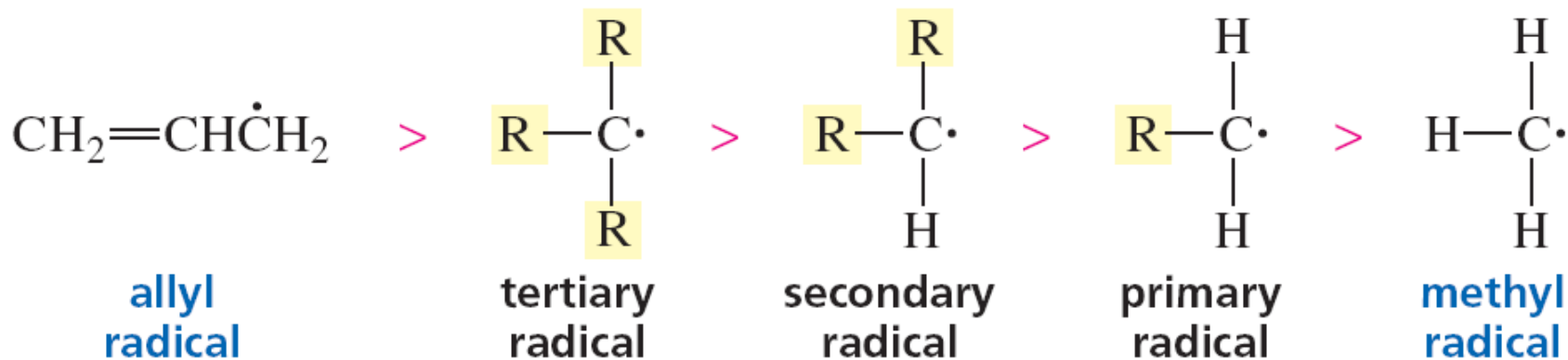
Estabilização de um carbocation por hiperconjugação: Os elétrons da ligação C-H adjacentes ao cátion etila propaga para o orbital vazio p. Hiperconjugation não pode ocorrer em um cátion metila.

Estabilidades Relativas de Carbocátions

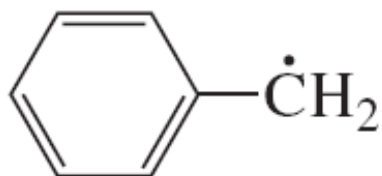
relative stabilities of carbocations



Estabilidades Relativas de Radicais



|||



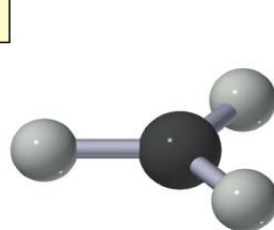
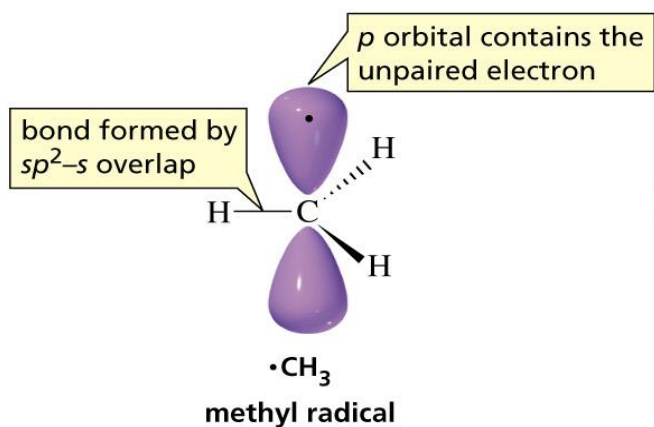
**Mais
estável**

benzyl
radical

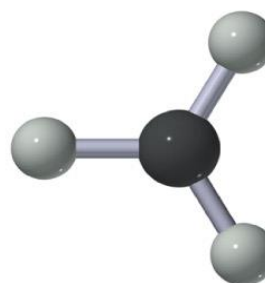
Mesma lógica dos carbocátions.

Ligação no Radical Metila

(Recordando)

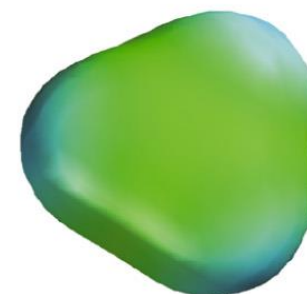


angled side view



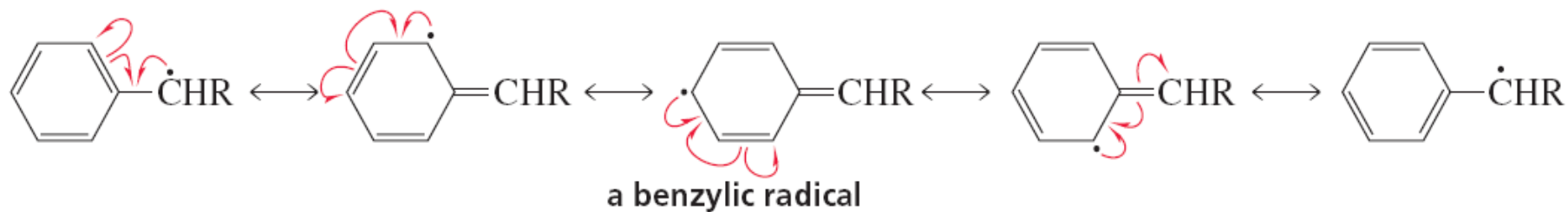
top view

ball-and-stick models of the methyl radical



electrostatic potential map
for the methyl radical

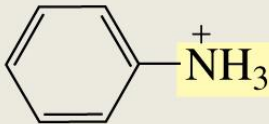
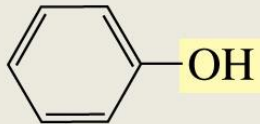
Observe a hibridização do radical metila



Algumas Conseqüências Químicas da Deslocalização de Elétrons

Acidez e Basicidade

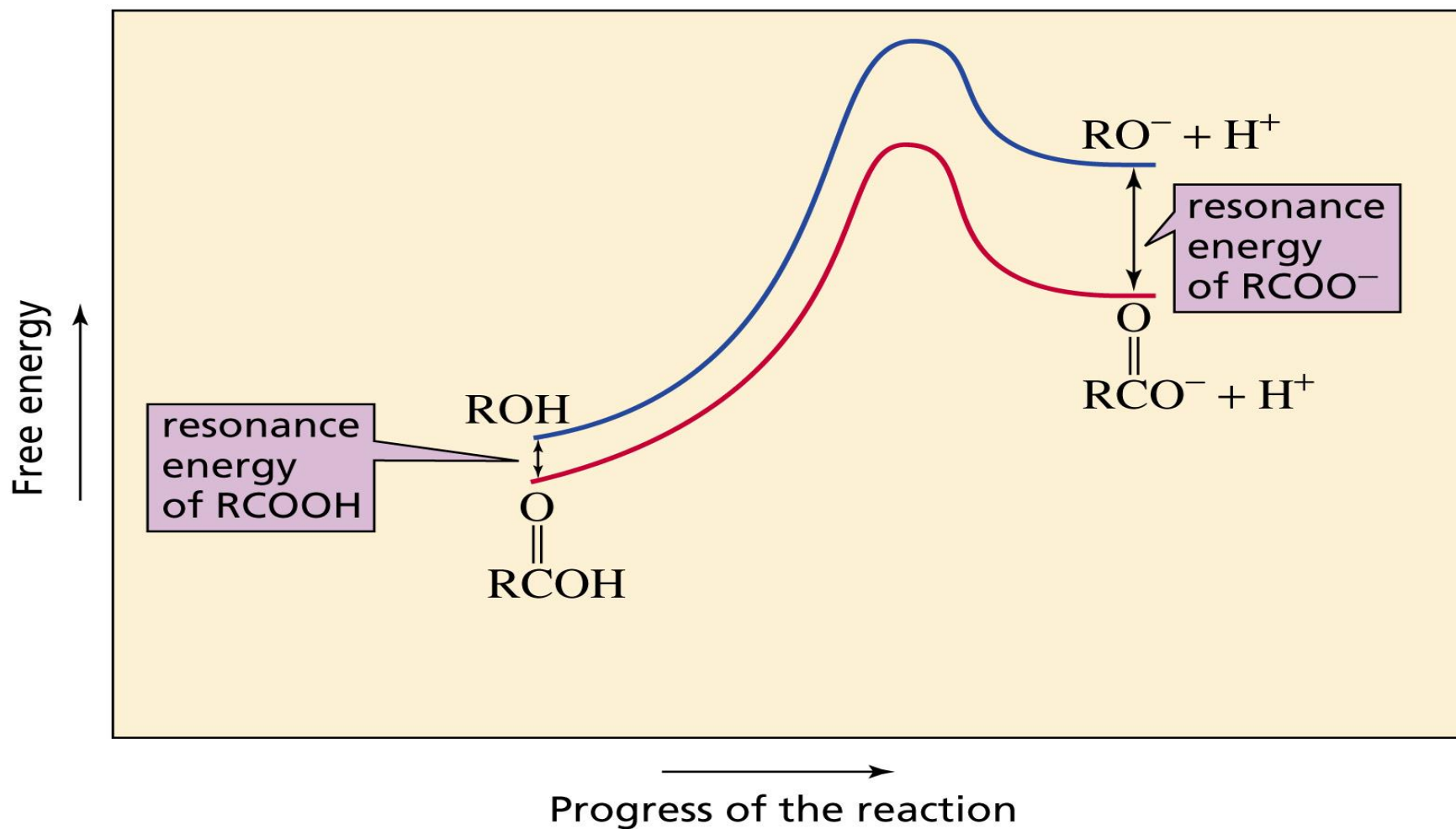
Por que RCO_2H é mais ácido do que ROH ?

$\text{pK}_a < 0$	$\text{pK}_a \approx 5$	$\text{pK}_a \approx 10$	$\text{pK}_a \approx 15$
ROH^+ H	RCOH	RNH_3^+	ROH
^+OH \parallel RCOH			H_2O
H_3O^+			

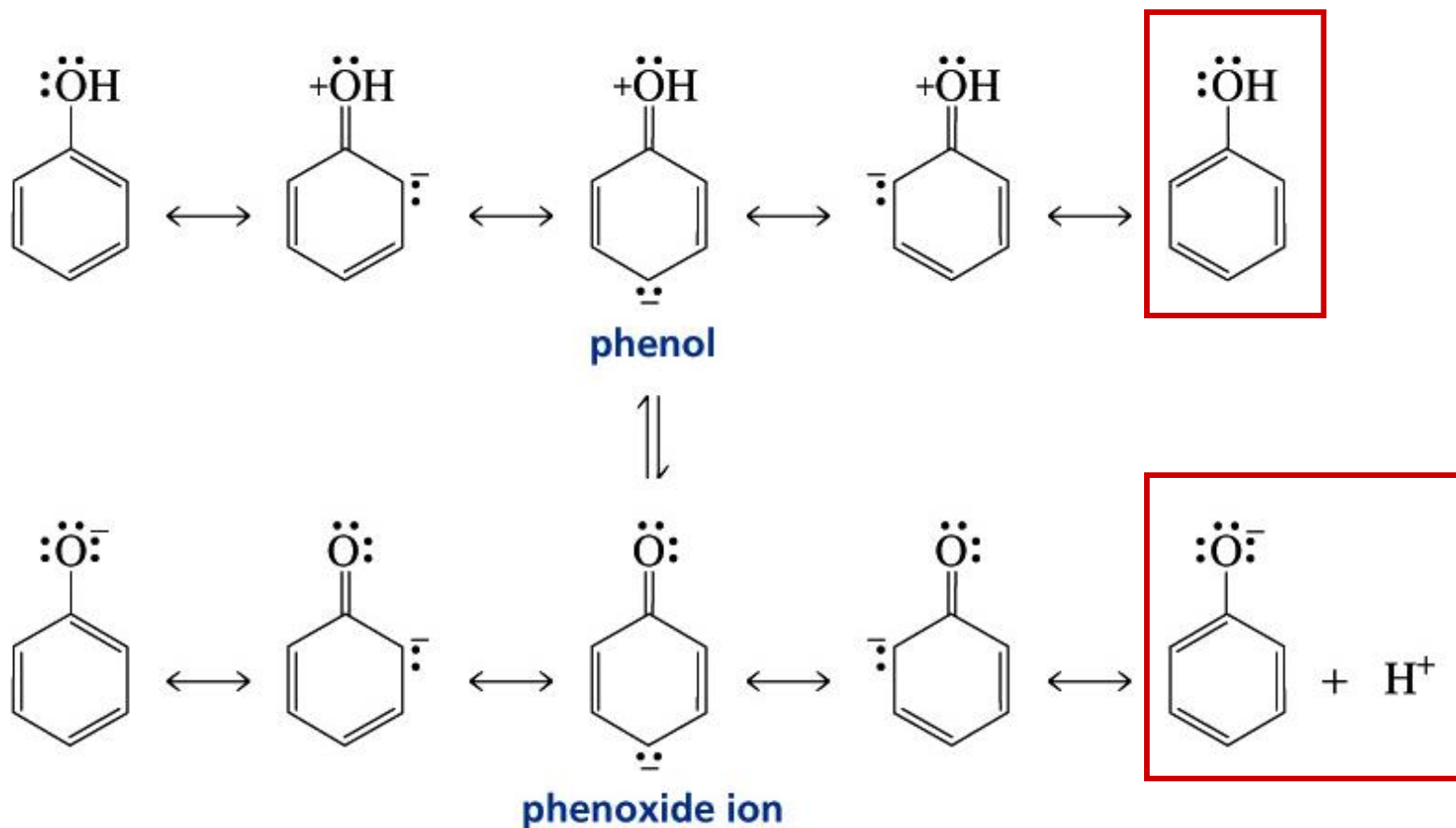
O ácido carboxílico RCO_2H é mais ácido, pois a sua base conjugada (carboxilato) é estabilizada por ressonância, o que não ocorre com o alcóxido.

Por que ArNH_3^+ é mais ácido do que RNH_3^+ ?

Aumento da estabilidade da base conjugada por ressonância



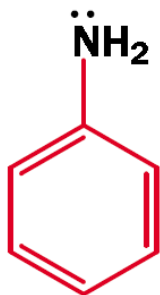
Explicação para a Acidez do Fenol Através da Estabilização pela Ressonância



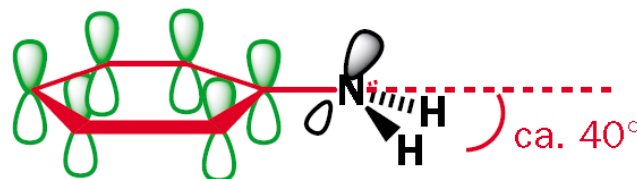
Explicação para a Acidez do Fenol Através da Estabilização pela Ressonância



cyclohexylamine
 pK_{aH} 10.7



aniline
 pK_{aH} 4.6



the NH_2 group is about 40° away from being in the plane of the ring

Explicação para a acidez da anilina protonada através da estabilização pela ressonância:

