

## COMPOSTOS AROMÁTICOS I

### META

Aprender sobre a química do benzeno e seus derivados

### OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

Conhecer os chamados compostos aromáticos.

Reconhecer que muitas substâncias bioativas naturais e sintéticas possuem em sua estrutura um ou mais núcleos aromáticos.

### PRÉ-REQUISITOS

Conceitos aprendidos na disciplina Química I.



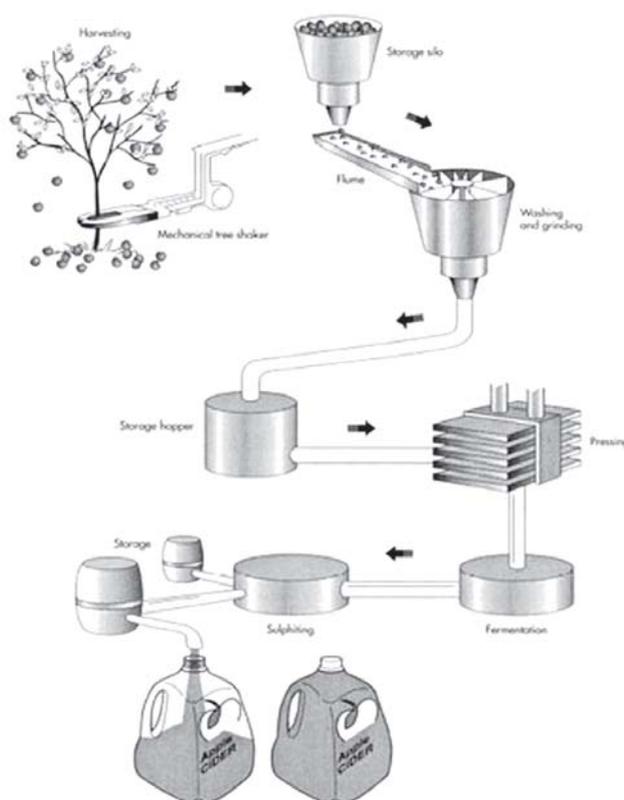
Linha de perfumes (Fonte: <http://img157.imageshack.us>).

## INTRODUÇÃO

### Composto Aromático

Termo usado para classificar compostos que seguem a regra de Hückel.

Desde que se provou que esse novo grupo de compostos era distinto de muitas formas mais importantes do que os seus odores, o termo “*aromático*” começou a tomar uma conotação puramente química. Hoje em dia usamos a palavra “aromático” para nos referirmos ao benzeno e seus derivados estruturais. Veremos nesta aula que os **compostos aromáticos** exibem um comportamento químico diferente dos compostos alifáticos que vimos até aqui sendo considerado uma importante família de compostos orgânicos.



A cidra de Apple é essencialmente o sumo de maçã que não se submeteu a um processo de filtração que removesse a polpa ou o sedimento grosseiro (Fonte: <http://eatdrinkbetter.com>).

## COMPOSTOS AROMÁTICOS

O estudo da classe de compostos aromáticos começou com a descoberta em 1825 pelo químico inglês Michael Faraday que isolou o benzeno a partir de um gás comprimido de iluminação que tinha sido produzido por pirólise de óleo de baleia. Em 1834, o químico alemão Eilhardt Mitscherlich (Universidade de Berlim) foi o primeiro a mostrar que o benzeno tinha a fórmula molecular  $C_6H_6$ . Os químicos começaram a admitir após vários estudos que o benzeno era um membro de uma nova classe de compostos orgânicos com propriedades anormais e interessantes. O benzeno não mostra o comportamento esperado de um composto altamente insaturado.

Com o desenvolvimento da teoria de valência, os compostos orgânicos passaram a ser classificados sistematicamente em duas categorias: alifáticos ou aromáticos. Ser classificado como alifático significava que o comportamento químico de um composto era “semelhante ao da gordura”. Ser classificado como aromático significava que o composto tinha uma razão hidrogênio-carbono baixa e que era “perfumado”. Muitos dos compostos aromáticos mais antigos eram obtidos a partir de bálsamos, resinas, ou óleos essenciais. Incluídos dentre esses estavam o benzaldeído (do óleo de amêndoas amargas), o ácido benzóico e o álcool benzílico (da goma benzoína), e o tolueno (do bálsamo de tolu).

Kekulé foi o primeiro a reconhecer que todos esses compostos aromáticos antigos contêm unidades de seis carbonos e que conseguem reter essa unidade de seis carbonos através de muitas transformações e degradações químicas. O benzeno foi eventualmente reconhecido como sendo o composto pai dessa nova série.

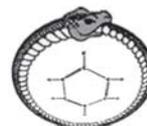


Friedrich Kekulé

*A estrutura cíclica do benzeno foi desvendada em um sonho!*

*Mesmo após a fórmula molecular do benzeno ( $C_6H_6$ ) ser conhecida, não se tinha nenhuma informação sobre a sua fórmula estrutural. Aparentemente, a proporção entre hidrogênios e carbonos parecia estar equivocada.*

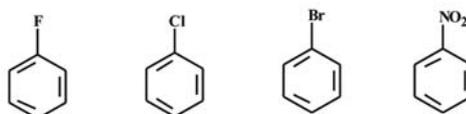
*Em 1865, Friederich Kekulé, um químico alemão já reconhecido por seu trabalho na química orgânica estrutural, cochilou na sua cadeira enquanto estava intrigado com a estrutura do benzeno. Então teve um sonho, sobre uma serpente que mordeia a própria cauda. Desta idéia surgiu a primeira estrutura cíclica da química - o ANEL BENZÊNICO.*



(Fonte: Benzeno e derivados <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/benzeno/introducao.html>).

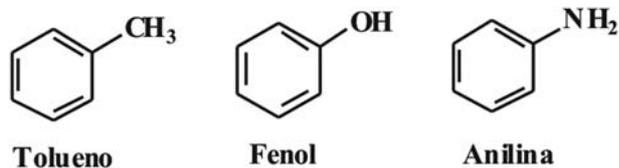
## NOMENCLATURA DOS DERIVADOS DO BENZENO

Dois sistemas são usados para dar nomes aos benzenos monossustituídos. Em determinados compostos, o benzeno é o nome-pai e o substituinte é simplesmente indicado por um prefixo. Temos, por exemplo,

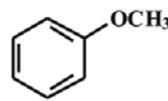
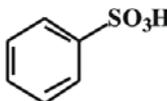
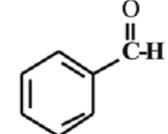
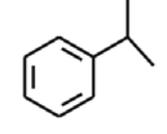
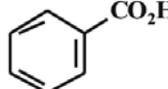
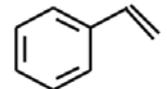
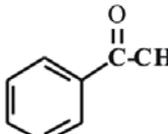
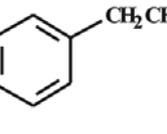
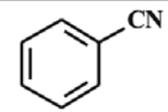


Fluorbenzeno Clorobenzeno Bromobenzeno Nitrobenzeno

Para outros compostos, o substituinte e o anel de benzeno em conjunto podem formar um novo nome comum para os compostos aromáticos. O metilbenzeno normalmente é chamado de tolueno, o hidroxibenzeno de fenol, e o aminobenzeno de anilina entre outros.

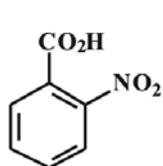


**Tabela 1:** Nomes comuns de alguns compostos aromáticos

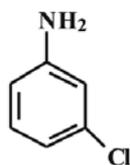
Fórmula	Nome	Fórmula	Nome
	<b>Anisol</b>		<b>Ácido benzenosulfônico</b>
	<b>Benzaldeído</b>		<b>Cumeno</b>
	<b>Ácido benzóico</b>		<b>Estireno</b>
	<b>Acetofenona</b>		<b>Etilbenzeno</b>
	<b>Benzonitrila</b>		

(Fonte: Mc Murry, J. Química Orgânica, volume 1, São Paulo: Thompson, 6ª Edição, 2005).

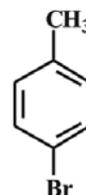
Quando dois substituintes estão presentes, as suas posições relativas são indicadas pelos prefixos *orto* (1,2), *meta* (1,3) e *para* (1,4) (abreviados como *o*-, *m*- e *p*-).



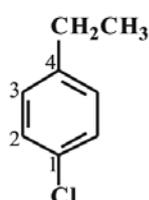
Ácido 2-Nitrobenzoico  
(Ácido *o*-Nitrobenzoico)



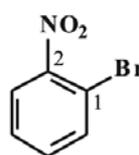
3-Cloroanilina  
(*m*-cloroanilina)



4-Bromotolueno  
(*p*-Bromotolueno)

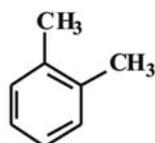


1-Cloro-4-etilbenzeno  
(*p*-Cloroetilbenzeno)

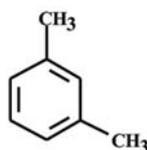


1-Bromo-2-nitrobenzeno  
(*o*-Bromonitrobenzeno)

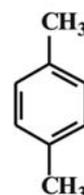
Os dimetilbenzenos são normalmente chamados de xilenos:



1,2-dimetilbenzeno  
(*o*-xileno)

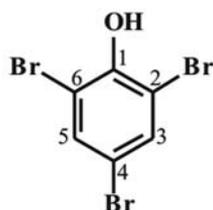


1,3-dimetilbenzeno  
(*m*-xileno)

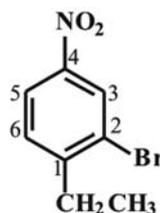


1,4-dimetilbenzeno  
(*p*-xileno)

Se um grupo representa um nome especial, nomeie a molécula como um derivado deste composto. Se nenhum grupo representa um nome especial, liste-os em ordem alfabética, dando a estes grupos o menor número possível.



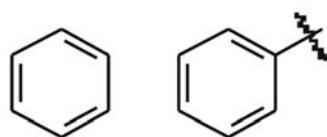
2,4,6-Tribromofenol



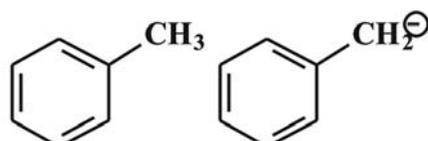
2-Bromo-1-etil-4-nitrobenzeno

Quando o grupo  $C_6H_5$  recebe o nome como substituinte ele é chamado de grupo fenila. O grupo fenila também pode ser abreviado por, Ph—, ou  $\emptyset$ —.

O nome benzila é um nome alternativo para o grupo fenilmetila. É algumas vezes abreviado como Bz:

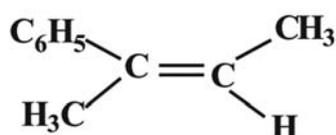


**Benzeno** **Grupo fenil**

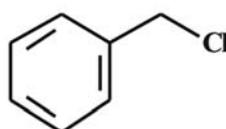


**Tolueno** **Grupo benzil**

Veja alguns exemplos:



**(Z)-2-Fenil-2-buteno**

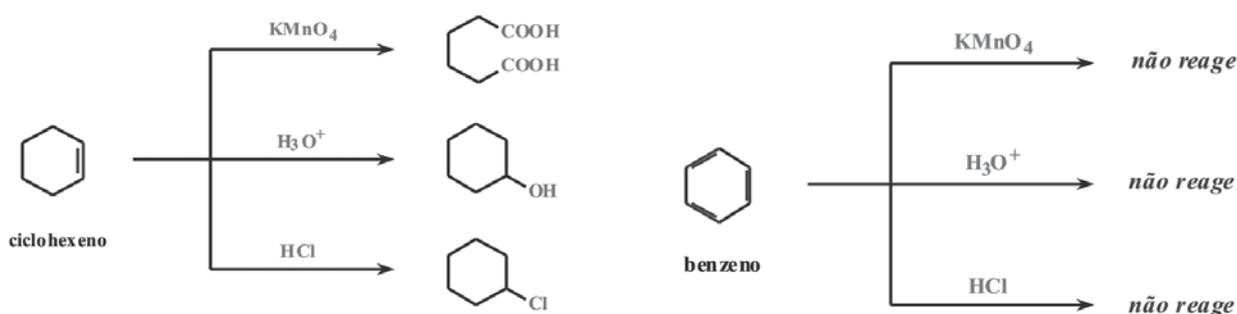


**Cloreto de benzila**

## REAÇÕES DO BENZENO

Na metade do século XIX, sabia-se que o benzeno era altamente insaturado, e esperava-se que ele apresentasse a mesma reatividade de um alceno decorando o bromo em tetracloreto de carbono através da *adição de bromo*. Esperava-se que ele trocasse a cor do permanganato de potássio aquoso ao ser *oxidado*, que ele *sofresse adição de hidrogênio* facilmente na presença de um catalisador metálico, e que *sofresse adição de água* na presença de ácidos fortes.

*O benzeno não realiza nenhuma dessas reações.*



O benzeno reage com o bromo, mas apenas na presença de um catalisador ácido de Lewis como o brometo férrico. Entretanto, muito surpreendentemente, ele não reage através de adição, mas através de *substituição* — substituição do benzeno.

Quando o benzeno reage com o bromo, *apenas um monobenzeno* é formado, isto é, apenas um composto com a fórmula C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br é encontrado dentre os produtos. Similarmente, quando o benzeno é clorado, resulta *em*

apenas um monoclórobenzeno é obtido. Isso ocorre porque todos os seis átomos de hidrogênio no benzeno são equivalentes, e a substituição de qualquer um deles por um substituinte resulta no mesmo produto.

## A ESTRUTURA DE KEKULÉ PARA O BENZENO

Em 1865, August Kekulé, propôs a primeira estrutura exata para o benzeno, uma estrutura que ainda hoje é utilizada. Segundo Kekulé, os átomos de carbono do benzeno estão em um anel e estão ligados entre si através de ligações simples e duplas alternadas, havendo um átomo de hidrogênio ligado a cada átomo de carbono. Essa estrutura satisfaz as exigências da teoria estrutural de que os átomos de carbono formam quatro ligações e de que todos os átomos de hidrogênio do benzeno são equivalentes.

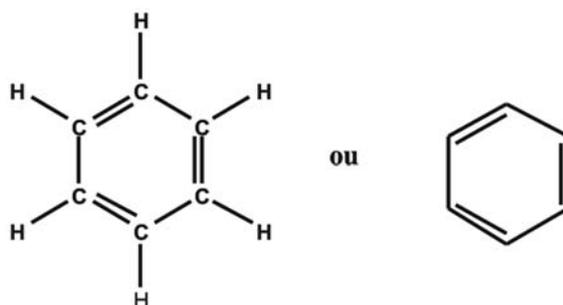
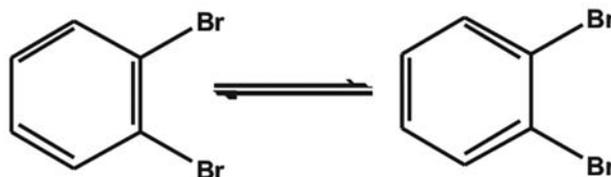


Figura 1: As fórmulas de Kekulé para o benzeno.

Kekulé propôs que as duas formas de benzeno (e também dos derivados do benzeno) estão em um estado de equilíbrio e esse equilíbrio é tão rapidamente estabelecido que impede o isolamento de compostos separadamente. Portanto, no caso dos dois 1,2-dibromobenzenos estariam também rapidamente equilibrados, e isso explicaria por que os químicos não tinham sido capazes de isolar as duas formas.



Agora sabemos que essa proposta estava errada e que tal equilíbrio não existe. Entretanto, a formulação de Kekulé da estrutura do benzeno foi um importante passo à frente e, por várias razões práticas, ela é utilizada até hoje.

A tendência do benzeno de reagir através de substituição em vez de através de adição deu origem a outro conceito de aromaticidade. Um composto ser chamado de aromático significa, experimentalmente, que ele

fornece reações de substituição em vez de reações de adição, mesmo que seja altamente insaturado.

## A ESTABILIDADE DO BENZENO

Com base nas estruturas de Kekulé esperava-se que o benzeno sofresse reações de adição, mas foi observado o comportamento anormal para o benzeno por ele sofrer reações de substituição. O benzeno é anormal também em outro sentido: Ele é *mais estável* do que a estrutura sugerida por Kekulé. Para explicar este fato deve-se considerar os seguintes valores termoquímicos:

1. O cicloexeno, um anel de seis membros contendo uma ligação dupla, pode ser hidrogenado facilmente a cicloexano. Quando o  $\Delta H^\circ$  para essa reação é medido, encontra-se  $-120 \text{ kJ mol}^{-1}$ , muito mais parecido com o de qualquer alceno similarmente substituído.
2. Se o benzeno fosse simplesmente o 1,3,5-cicloexatrieno, observaríamos que o benzeno liberaria aproximadamente  $-360 \text{ kJ mol}^{-1}$  [ $3 \times 120 \text{ kJ mol}^{-1}$ ] quando hidrogenado. Quando o experimento realmente é realizado, o resultado é surpreendentemente diferente. A reação é exotérmica, mas apenas por  $-208 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Quando esses resultados são representados como na Figura 2 torna-se claro que o benzeno é muito mais estável do que calculamos ser. De fato, ele é mais estável do que o hipotético 1,3,5-cicloexatrieno em  $152 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Essa diferença entre a quantidade de calor realmente liberada e aquela calculada com base nas estruturas de Kekulé é, hoje, chamada de energia de ressonância do composto.

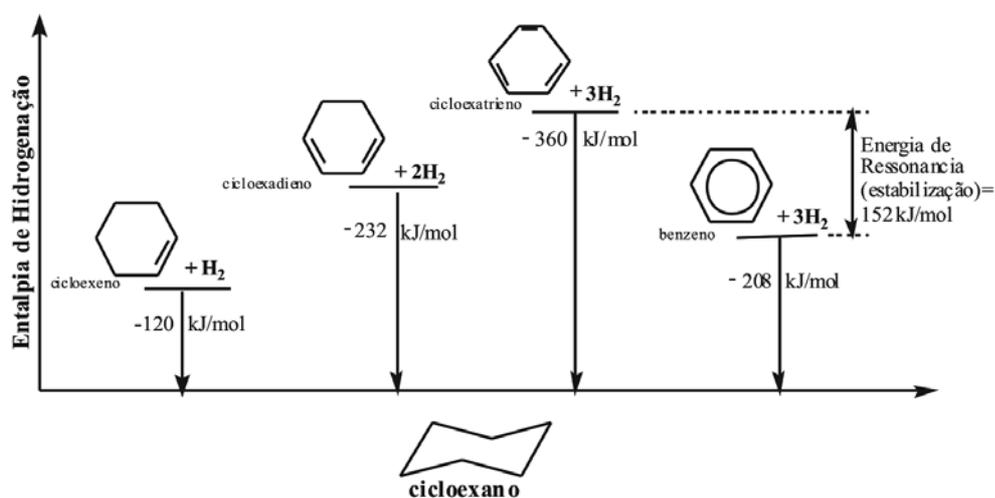


Figura 2: Estabilidades relativas do cicloexano do 1,3-cicloexadieno, do 1,3,5-cicloexadieno hipotético e do benzeno (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

## A ESTRUTURA DO BENZENO

Foi a partir do desenvolvimento da mecânica quântica na década de 1920 que o comportamento anormal e a estabilidade do benzeno começaram a ser entendidos. A mecânica quântica produz duas maneiras de visualizar as ligações nas moléculas derivadas do benzeno: a teoria de ressonância e a do orbital molecular.

As duas estruturas de Kekulé diferem apenas nas posições de seus elétrons. As estruturas I e II, então, não representam duas moléculas separadas no equilíbrio Kekulé havia previsto. Em vez disso, elas são tão próximas quanto podemos considerar para a estrutura do benzeno com as limitações de sua fórmula molecular, as regras clássicas de valência, e o fato de os seis átomos de hidrogênio serem quimicamente equivalentes. A teoria de ressonância nos diz para utilizar as estruturas I e II como contribuintes de ressonância para uma figura da molécula real do benzeno. Como tal, I e II devem estar conectadas por uma seta de cabeça dupla e não por duas setas separadas. Os contribuintes de ressonância não estão em equilíbrio. Eles não são estruturas de moléculas reais. São o mais próximo que podemos considerar se estamos presos às regras simples de valência, mas eles são muito úteis em nos ajudar a visualizar a molécula real como híbrido. Todas as ligações simples na estrutura I são ligações duplas na estrutura II. Se misturarmos I e II, isto é, se modelarmos um híbrido delas, então as ligações C-C no benzeno não são nem ligações simples nem ligações duplas. Em vez disso, elas têm uma ligação entre a de uma ligação simples e a de uma ligação dupla. Isso é exatamente o que encontramos experimentalmente.

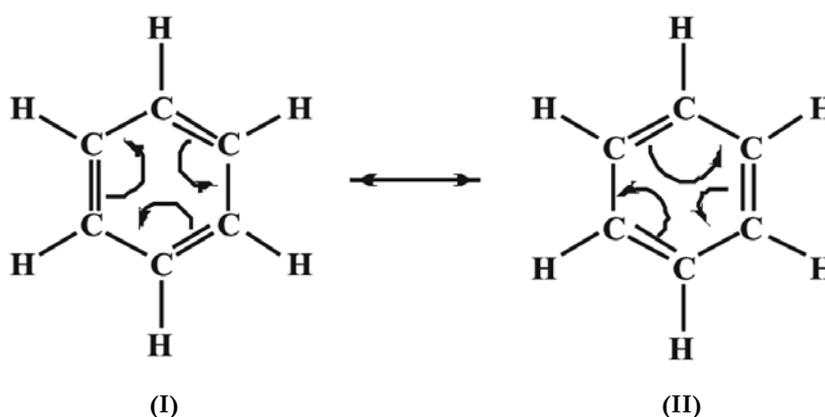


Figura 3: Benzeno como híbrido de duas estruturas equivalentes de Kekulé

Medidas espectroscópicas mostram que a molécula do benzeno é plana e que todas as suas ligações C-C têm comprimentos iguais. Além disso, os comprimentos de ligação no benzeno são de 1,39 Å, um valor entre o de

uma ligação simples C-C entre átomos hibridizados  $sp^2$  (1,47 Å) e o de ligação dupla carbono-carbono (1,33 Å).

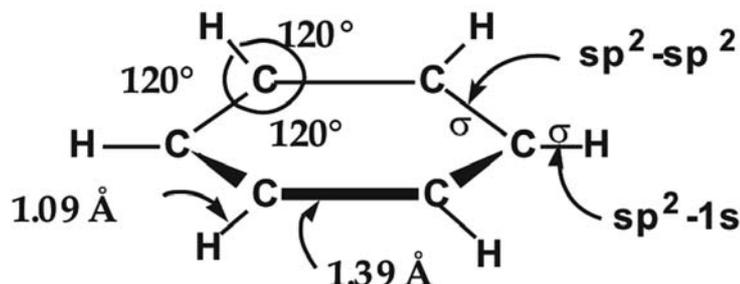
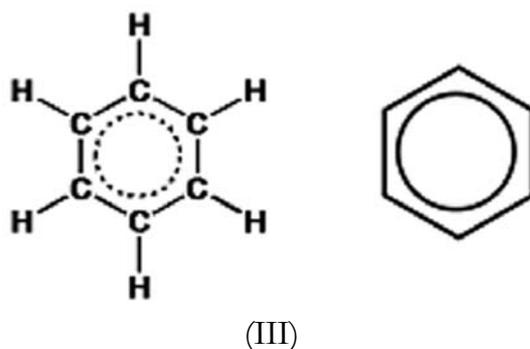


Figura 4: Comprimentos e ângulos de ligação no benzeno com a representação apenas das ligações sigma (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

A estrutura híbrida é representada inserindo-se um círculo no hexágono e essa nova fórmula (III) corresponde a mais freqüentemente utilizada para o benzeno na atualidade.



A teoria de ressonância nos diz também que, sempre que podemos desenhar as estruturas de ressonância para uma molécula, a molécula (ou híbrido) é muito mais estável do que quaisquer das estruturas de ressonância seriam individualmente caso existissem. Dessa maneira, a teoria de ressonância conta para a maior estabilidade do benzeno quando comparada com a do hipotético 1,3,5-cicloexatrieno. Por essa razão, a estabilidade extra associada com o benzeno é chamada de sua *energia de ressonância*. O fato de os ângulos de ligação dos átomos de carbono no benzeno serem todos de  $120^\circ$  sugere fortemente que os átomos de carbono são hibridizados  $sp^2$ . Cada átomo de carbono está hibridizado  $sp^2$  e tem um orbital  $p$  disponível para superposição com os orbitais  $p$  de seus carbonos vizinhos.

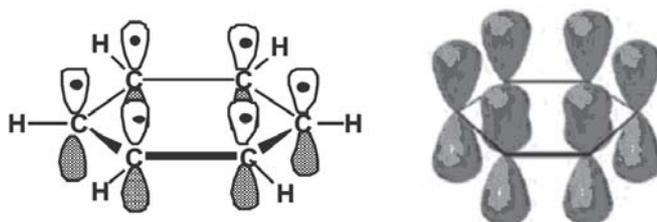


Figura 5: a) Seis átomos de carbono hibridizados  $sp^2$  unidos em um anel (cada carbono contém um átomo de hidrogênio). b) Cada carbono tem um orbital  $p$  com lóbulos acima e abaixo do plano do anel (Fonte: Mc Murry, J. Química Orgânica, volume 1, São Paulo: Thompson, 6ª Edição, 2005).

A figura a seguir mostra as ligações pi, formadas entre os orbitais  $p$  paralelos (como uma linha tracejada), e as ligações sigma, formadas entre os orbitais hibridizados  $sp^2$  (como uma linha cheia). Os seis orbitais  $p$  sobrepostos no benzeno formam uma nuvem de elétrons pi acima e abaixo do plano do anel.

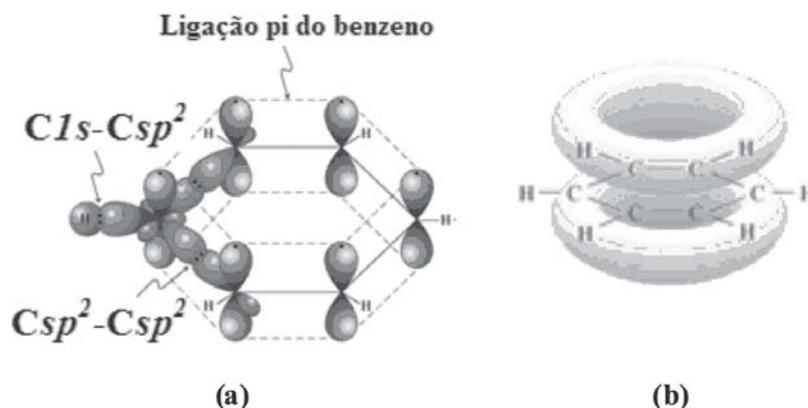


Figura 6: a) Ligações sigma formadas entre os orbitais hibridizados  $sp^2$  e as ligações pi formadas pela sobreposição dos orbitais  $p$  paralelos.

b) A superposição dos orbitais  $p$  no anel resulta em um orbital molecular que compreende a face superior e inferior do anel.

De acordo com os princípios da mecânica quântica, os 6 orbitais  $p$  do benzeno se sobrepõem para formar um conjunto de 6 orbitais moleculares pi e cada orbital pode acomodar um máximo de dois elétrons se os seus spins são opostos.

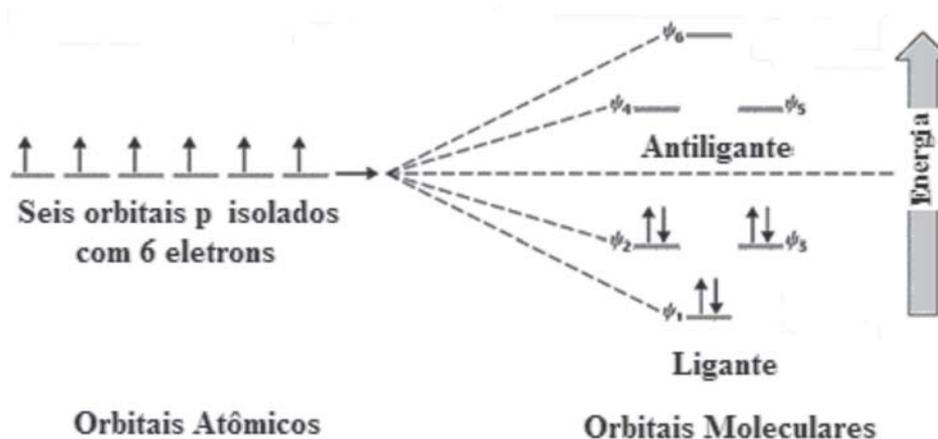


Figura 7: Os seis orbitais moleculares pi do benzeno. Os OM ligantes  $\psi_2$  e  $\psi_3$  têm a mesma energia e são degenerados como também são os OM antiligantes  $\psi_4$ ,  $\psi_5$  (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

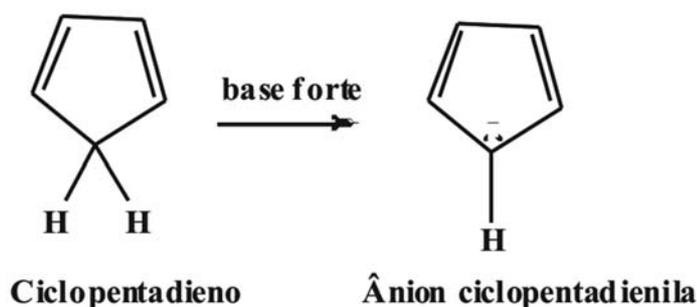
## A AROMATICIDADE E A REGRA DE HÜCKEL

Podemos resumir o que já foi visto com relação ao benzeno:

1. O benzeno é uma molécula cíclica conjugada
2. O benzeno é geralmente estável e apresenta calor de hidrogenação de aproximadamente  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  a menos que o esperado para um trieno cíclico
3. O benzeno é planar e tem forma de um hexágono regular. Todos os ângulos de ligação são de  $120^\circ$  e todas as ligações C-C tem o comprimento de  $1,39 \text{ \AA}$
4. O benzeno sofre reações de substituição que mantêm a conjugação cíclica em vez de reações de adição eletrofílica que destruiriam sua conjugação.
5. O benzeno é um híbrido de ressonância cuja estrutura é intermediária entre duas fórmulas estruturais de traço.

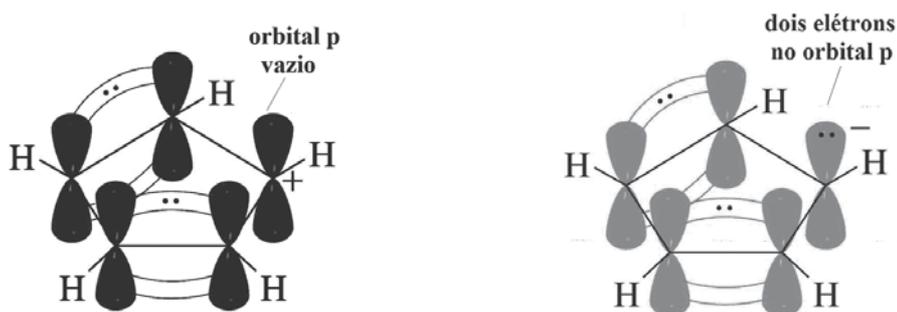
Embora essa lista pareça fornecer uma boa descrição do benzeno e de outras moléculas aromáticas, ela não é suficiente. Precisamos de algo mais denominado de regra  $4n + 2$  de Hückel. Essa regra diz respeito a compostos contendo um anel plano no qual cada átomo tem um orbital p como no benzeno. Os seus cálculos mostram que os anéis monocíclicos contendo  $4n + 2$  elétrons  $\delta$ , onde  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  e assim por diante (isto é, anéis contendo 2, 6, 10, 14, ... etc. elétrons  $\delta$ ), têm camadas fechadas de elétrons deslocalizados como o benzeno e devem ter energias de ressonância substanciais. Em outras palavras, os anéis monocíclicos com 2, 6, 10, 14, ... elétrons deslocalizados são aromáticos. É importante salientar que elétrons  $\delta$  podem ser, além dos elétrons envolvidos em ligações duplas e triplas, elétrons não compartilhados e cargas negativas.

Por exemplo, o ciclopentadieno não é aromático, entretanto, é anormalmente ácido para um hidrocarboneto. (O  $pK_a$  para o ciclopentadieno é 16). Em função de sua acidez, o ciclopentadieno pode ser convertido no seu ânion por tratamento com bases moderadamente fortes.



A estrutura de orbital do ciclopentadieno mostra por que ele não é aromático. Além de não ter o número de elétrons  $\delta$ , os elétrons  $\delta$  não podem estar deslocalizados sobre todo o anel devido à intervenção do grupo  $-\text{CH}_2-$  hibridizado  $sp^3$  que não tem orbital  $p$ .

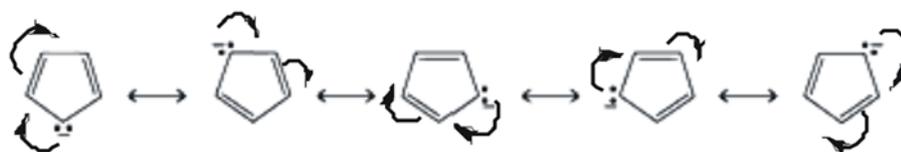
Por outro lado, se o átomo de carbono do  $-\text{CH}_2-$  torna-se hibridizado  $sp^2$  após perder um próton, os dois elétrons deixados para trás podem ocupar o novo orbital  $p$  produzido. Além disso, esse novo orbital  $p$  pode se superpor com os orbitais  $p$  em um dos seus lados e dar origem a um anel com seis elétrons  $\pi$  deslocalizados. Seis é, naturalmente, um número de Hückel ( $4n + 2$ , onde  $n = 1$ ), e o ânion ciclopentadienila é, de fato, um ânion aromático. A acidez anormal do ciclopentadieno resulta da estabilidade anormal do seu ânion.



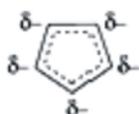
Ciclopentadieno com 4 elétrons

Ânion ciclopentadienila com 6 elétrons

(Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).



**Contribuidores de ressonância  
para o ânion ciclopentadienila**



**híbrido de ressonância**

As moléculas com  $4n$  elétrons  $\pi$  (4, 8, 12, 16,...) não podem ser aromáticas embora possam ser cíclicas e aparentemente conjugadas. De fato, as moléculas conjugadas, planares com  $4n$  elétrons  $\pi$  são chamadas de antiaromáticas porque a deslocalização dos elétrons  $\pi$  levaria a sua desestabilização.

Por exemplo, o ciclobutadieno tem 4 elétrons  $\pi$  e é antiaromática. Os elétrons  $\pi$  estão localizados em duas ligações duplas em vez de estarem deslocalizadas ao redor do anel. O ciclobutadieno é altamente reati-

vo e não apresenta nenhuma das propriedades atribuídas aos compostos aromáticos.

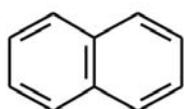


**Ciclobutadieno**

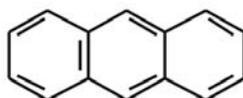
**Dois ligações duplas  
quatro elétrons  $\pi$**

## HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS BENZENÓIDES

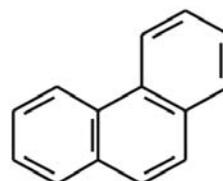
Existem muitos outros exemplos de compostos aromáticos. Os representantes de uma classe ampla de compostos aromáticos benzenóides, chamados de hidrocarbonetos aromáticos benzenóides policíclicos. Todos esses consistem em moléculas contendo dois ou mais anéis de benzeno, *unidos*.



**Naftaleno**  
(5 pares de  $e^- \pi$ )



**Antraceno**  
(7 pares de  $e^- \pi$ )



**Fenantreno**  
(7 pares de  $e^- \pi$ )

De acordo com a teoria de ressonância, uma molécula de naftaleno pode ser um híbrido das três estruturas de Kekulé. Uma dessas estruturas de Kekulé, a mais importante, está mostrada na Figura 9. Existem dois átomos de carbono no naftaleno ( $C4a$  e  $C8a$ ) que são comuns a ambos os anéis. Diz-se que esses dois átomos estão em pontos de *união do anel*. Eles dirigem todas as suas ligações em di-reção a outros átomos de carbono e não contêm átomos de hidrogênio.

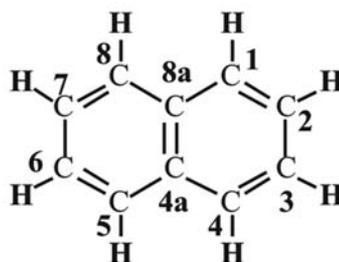


Figura 9: Representação da estrutura de Kekulé para o naftaleno

Os cálculos de orbital molecular para o naftaleno começam com o modelo mostrado na Figura 10. Os orbitais  $p$  superpõem-se em torno da periferia de ambos os anéis e através dos pontos de união do anel.

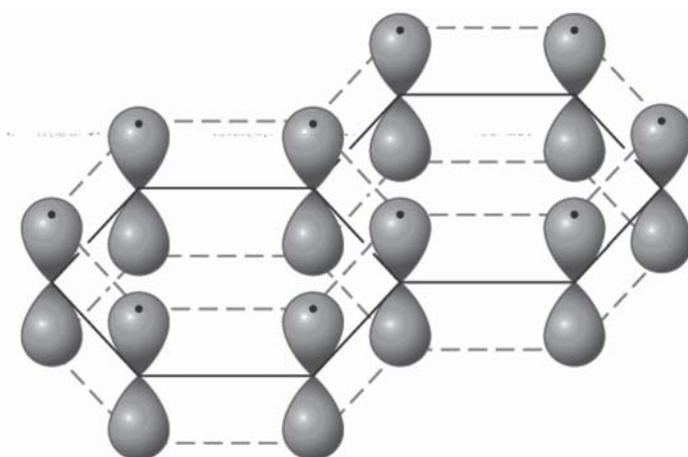


Figura 10: Cada carbono do naftaleno apresenta um orbital  $p$  com lóbulos acima e abaixo do plano do anel (Fonte: Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B. Química Orgânica 1, Rio de Janeiro: LTC, 8ª Edição, 2005).

Quando os cálculos de orbital molecular são realizados para o naftaleno os resultados dos cálculos correlacionam bem com o conhecimento experimental sobre o naftaleno. Os cálculos indicam que a deslocalização dos 10 elétrons  $\pi$  sobre os dois anéis produz uma estrutura com energia consideravelmente mais baixa do que a energia calculada para qualquer estrutura de Kekulé individual. O naftaleno, conseqüentemente, tem uma energia de ressonância substancial. Baseado no que sabemos sobre o benzeno, além disso, a tendência do naftaleno de reagir através de substituição em vez de adição e mostrar outras propriedades associadas com os compostos aromáticos é compreensível.

O antraceno e o fenantreno são isômeros. No antraceno, os anéis são unidos de uma maneira linear e, no fenantreno, eles são unidos de tal forma a produzirem uma molécula angular. Essas duas moléculas também mostram energias de ressonância grande e propriedades químicas típicas de compostos aromáticos.

## COMPOSTOS AROMÁTICOS HETEROCÍCLICOS

Quase todas as moléculas que abordamos até aqui têm anéis compostos exclusivamente por átomos de carbono. Entretanto, em algumas moléculas pode-se encontrar um ou mais elementos diferentes no lugar de um dos carbonos do anel. Esses compostos são chamados de compos-

tos heterocíclicos. As moléculas heterocíclicas são encontradas frequentemente na natureza, e aqueles contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre são os mais comuns.

A piridina, o pirrol, furano e tiofeno são *compostos aromáticos* cujas formas de Kekulé são representadas na Figura 11.

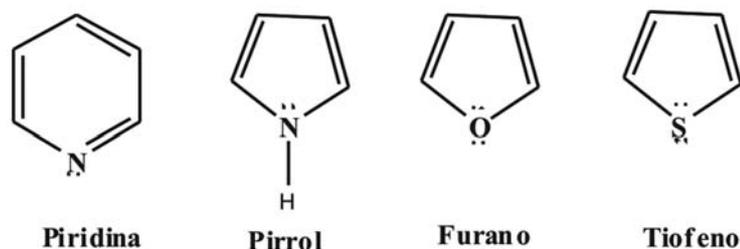


Figura 11: Derivados heterocíclicos aromáticos

O átomo de nitrogênio nas moléculas da piridina e do pirrol tem hibridização  $sp^2$ . Na piridina o nitrogênio doa um elétron ligante ao sistema  $\delta$  e esse elétron, juntamente com um de cada um dos cinco átomos de carbono, fornece à piridina um sexteto de elétrons semelhante ao do benzeno. Os dois elétrons não-compartilhados do nitrogênio da piridina estão em um orbital  $sp^2$  que se localiza no mesmo plano que os átomos do anel. Esse orbital  $sp^2$  não se superpõe com os orbitais  $p$  do anel (ele é *perpendicular* aos orbitais  $p$ ). O par de elétrons não-compartilhado no nitrogênio não é parte do sistema  $\delta$ , e esses elétrons conferem à piridina propriedades de uma base fraca ( $K_b = 2,0 \times 10^{-9}$ ).

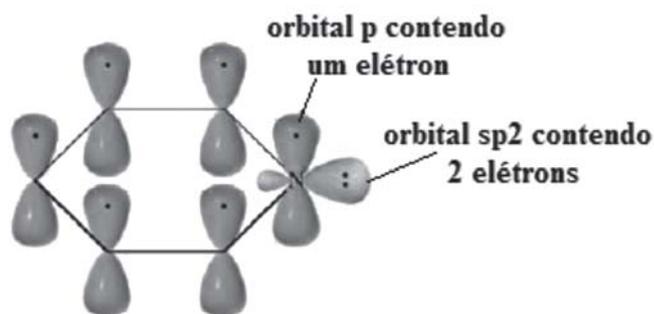


Figura 12: A piridina um heterocíclico aromático tem estrutura eletrônica semelhante a do benzeno (Fonte: Mc Murry, J. Química Orgânica, volume 1, São Paulo: Thompson, 6ª Edição, 2005).

No pirrol, os elétrons são arranjados de forma diferente. Uma vez que os átomos de carbono do anel contribuem com apenas quatro elétrons  $\delta$ , o nitrogênio hibridizado  $sp^2$  deve contribuir com dois elétrons para fornecer um sexteto aromático. Como esses elétrons são uma parte do sistema aromático, eles não estão disponíveis para um ataque por um próton. Portanto, em solução aquosa, o pirrol não é apreciavelmente básico.

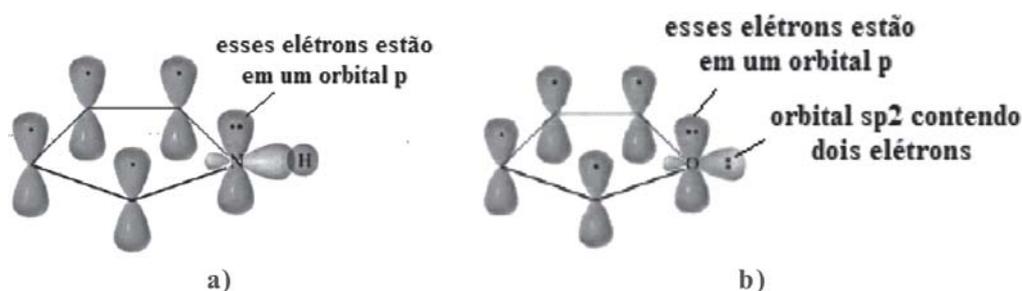


Figura 13: a) A estrutura de orbitais  $p$  estabilizados do pirrol tem uma estrutura eletrônica  $\pi$  muito semelhante a do ânion ciclopentadienila. b) A estrutura de orbitais  $p$  estabilizados do furano (Fonte: Mc Murry, J. Química Orgânica, volume 1, São Paulo: Thompson, 6ª Edição, 2005).

O furano e o tiofeno são estruturalmente bastante semelhantes ao pirrol. O átomo de oxigênio no furano e o átomo de enxofre no tiofeno são hibridizados  $sp^2$ . Em ambos os compostos o orbital  $p$  do heteroátomo doa dois elétrons para o sistema  $\delta$ . Os átomos de oxigênio e de enxofre do furano e do tiofeno contêm um par de elétrons não-compartilhado em um orbital  $sp^2$  que é perpendicular ao sistema  $\delta$ .

## CONCLUSÃO

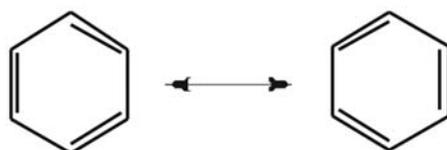
Como você pode ver, *aromaticidade* é um termo que se refere a moléculas que possuam um sistema cíclico, conjugado, dotado de estabilidade química. O principal representante desta classe é o benzeno ( $C_6H_6$ ) cuja estrutura começou a ser desvendada com base na sua excepcional estabilidade frente a reações de halogenação, oxidação por permanganato e hidrogenação. O benzeno e outros compostos semelhantes com  $4n + 2$  elétrons  $\delta$  possuem uma estabilidade incomum associada a deslocalização dos elétrons.

Nesta unidade você viu também que compostos aromáticos não têm seu esqueleto formado exclusivamente por átomos de carbono. Moléculas que possuem núcleos heterocíclicos como o pirrol, a piridina, o furano e o tiofeno em suas estruturas são abundantemente encontrados na natureza. É o exemplo do DNA, formado pelas bases purínicas (que contêm anéis heterocíclicos nitrogenados).



## RESUMO

O termo aromático é utilizado por razões históricas para se referir a compostos com estrutura semelhante a do benzeno. Os compostos aromáticos são nomeados sistematicamente de acordo com as regras de nomenclatura da IUPAC, porém muitos nomes comuns também são utilizados. Os derivados do benzeno dissustituídos são nomeados como *orto* (1,2-dissustituídos), *meta* (1,3-dissustituído), e *para* (1,4-dissustituído). O benzeno é descrito pela teoria de ressonância como um híbrido de duas estruturas equivalentes:



O benzeno é descrito pela teoria do orbital molecular como uma molécula planar, cíclica e conjugada com seis elétrons  $\pi$ . De acordo com a regra de Hückel, uma molécula deve possuir  $4n + 2$  elétrons  $\pi$ , em que  $n = 0, 1, 2, 3$ , e assim por diante, para ser aromática. As moléculas conjugadas, cíclicas e planares com outros números de elétrons  $\pi$  são ditas antiaromáticas.

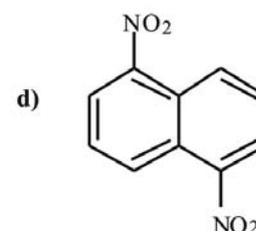
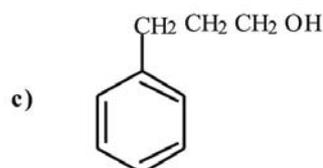
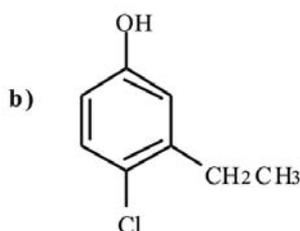
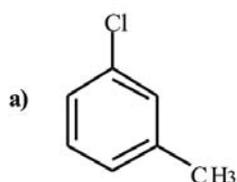
Outros tipos de moléculas, além daquelas com estrutura semelhante a do benzeno, também podem ser aromáticas. Por exemplo, o ânion ciclopentadienila é um íon aromático. A piridina, uma molécula heterocíclica contendo um átomo de nitrogênio, é aromática e se assemelha eletronicamente ao benzeno. O pirrol, um heterocíclico de cinco átomos, se assemelha ao ânion ciclopentadienila.

Os compostos aromáticos apresentam as seguintes características: a) São cíclicos, planares e conjugados; b) São normalmente estáveis (o benzeno tem calor de hidrogenação de  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  a menos que o esperado para o trieno cíclico); c) Tem  $4n + 2$  elétrons  $\pi$  que são deslocalizados sobre o anelo; d) Reagem como eletrófilos para formar produtos de substituição, mantendo assim a estabilidade do sistema aromático.

## ATIVIDADES



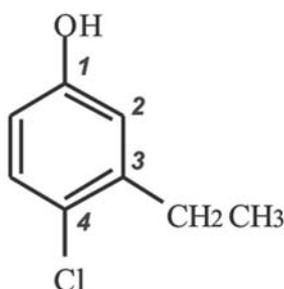
1. Nomeie adequadamente os compostos a seguir:



Resposta:

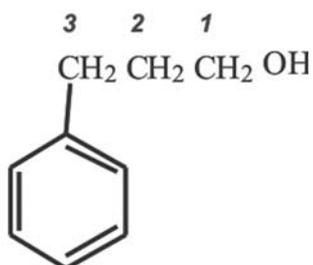
a) A molécula recebe o nome de *tolueno* pois apresenta um substituinte –  $\text{CH}_3$ . O átomo de cloro se encontra na posição *meta* em relação a este substituinte. O nome correto é *meta*-clorotolueno.

b) A molécula recebe o nome de *fenol* pois apresenta um substituinte – OH. O anel aromático é numerado de modo que os substituintes recebam menor numeração possível.



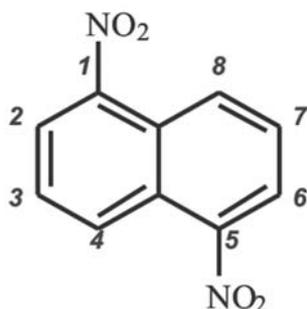
O nome correto é 4-cloro-3-etil-fenol (os substituintes devem ser listados em ordem alfabética).

c) Neste caso o anel aromático é *um substituinte* e recebe o nome *fenila*. Numerando-se a cadeia carbônica, temos:



O nome correto é 3-fenil-propanol.

d) Numerando-se o anel naftalênico, temos:

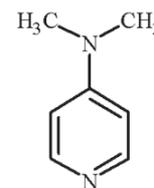
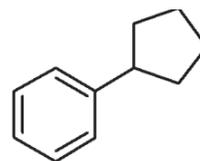
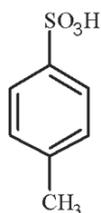
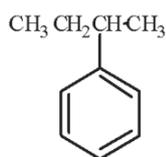


O nome correto é  
1,5-dinitro-naftaleno.

2. Represente os seguintes compostos:

- a) 2-fenil-butano    b) Ácido *p*-toluenossulfônico  
c) fenil-ciclopentila    d) 4-dimetilaminopiridina

Resposta:



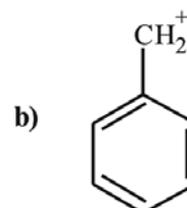
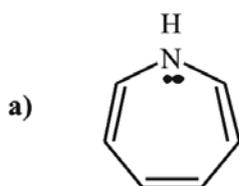
a) Neste caso o anel aromático é *um substituinte* e recebe o nome *fenil*. A cadeia carbônica principal tem 4 carbonos (*but*) e não possui insaturações (*ano*)

b) Neste caso o anel aromático apresenta um substituinte -CH<sub>3</sub> e recebe o nome *tolueno*. Numerando-se o anel aromático, o substituinte -SO<sub>3</sub> (*ácido sulfônico*) ocupa a posição 4 ou *para*.

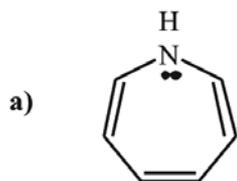
c) Neste caso o anel aromático é *um substituinte* e recebe o nome *fenil*. A cadeia carbônica principal tem 5 carbonos (*pent*), não possui insaturações (*ano*) e é cíclico.

d) A molécula recebe o nome de *piridina* pois apresenta um *nitrogênio* como *heteroátomo*. Numerando-se o anel aromático, o substituinte *amino* ocupa a posição 4 e a ele estão ligadas duas metilas.

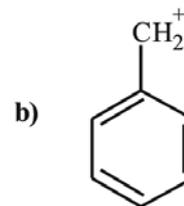
3. Qual dos compostos a seguir é aromático?



Resposta:



O composto (a) NÃO é aromático pois não segue a regra de Hückel pois possui 8 elétrons que participam do sistema  $\pi$ , onde  $n = 3/2$ .



O composto (b) é aromático pois possui 6 elétrons  $\pi$ , seguindo a regra de Hückel onde  $n = 1$  (número inteiro). Além disso a molécula é planar, o grupo  $-\text{CH}_2^+$  também tem hibridização  $sp^2$ .

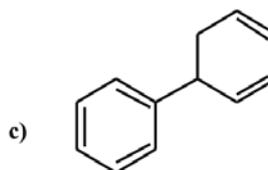
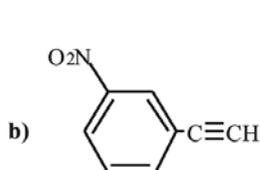
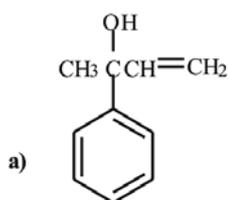
### AUTO-AVALIAÇÃO



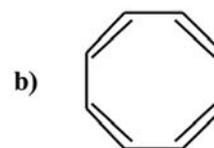
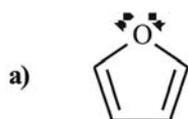
1. Forneça as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- |                           |                                  |
|---------------------------|----------------------------------|
| a) 2-fenilexano           | b) ácido <i>m</i> -nitrobenzóico |
| c) 2-bromonaftaleno       | d) 1,3,5-trimetilbenzeno         |
| e) 1,4-diisopropilbenzeno | f) <i>p</i> -iodofenol           |

2. Quais os nomes dos compostos a seguir:



3. Qual dos compostos a seguir é aromático?



4. Escreva as três estruturas contribuintes para o híbrido de ressonância da piridina, onde a carga negativa encontra-se localizada sobre o nitrogênio e a carga positiva sobre os carbonos 2, 4 e 6:



## PRÓXIMA AULA

A próxima aula será uma continuidade do estudo da química do benzeno onde você verá as reações típicas dos compostos aromáticos especialmente às de substituição aromática eletrofílica.

## REFERÊNCIAS COMPLETAS

SOLOMONS, T. W. G. e Fryhle, C. B. **Química Orgânica 1**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MC MURRY, John. **Química Orgânica**. v. 1. 6 ed. São Paulo: Thompson, 2005.

BRUCE, P. Y. **Química Orgânica**. v. 1. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.