

Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

e

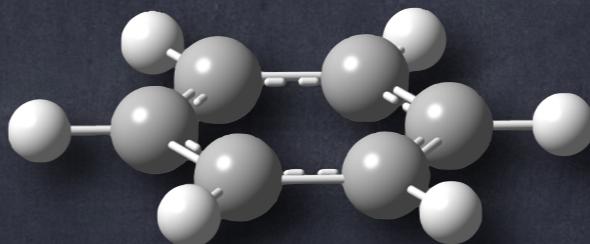
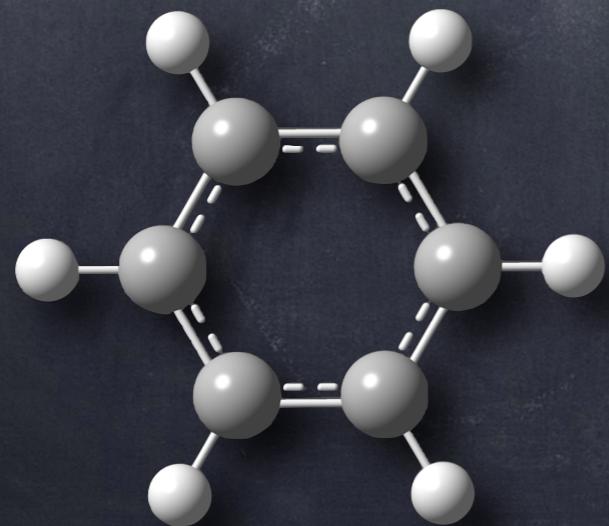
Lic. em Eng. Química e
Bioquímica

Aula 19

Teoria de Orbitais Moleculares

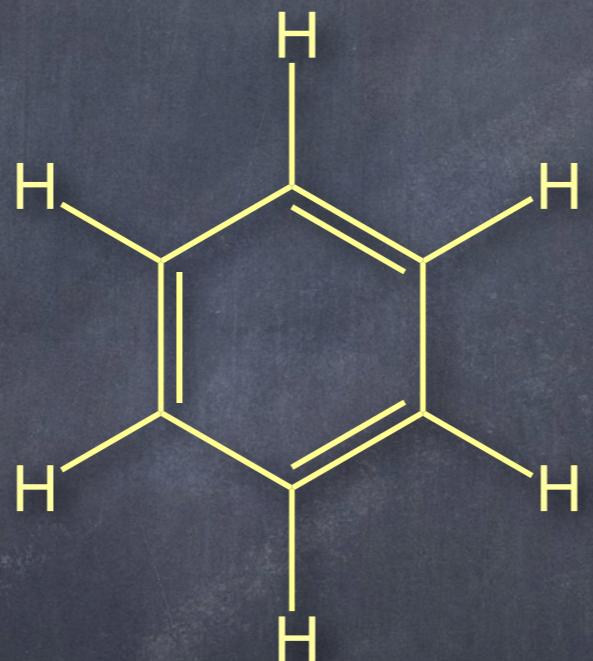
• Conjugação e aromaticidade.

- Se o número de ligações duplas conjugadas aumentar, a diferença de energia entre a HOMO e a LUMO diminui, provocando um maior desvio para comprimentos de onda mais longos. Ao mesmo tempo, haverá maior estabilização da energia total da molécula.
- Este efeito é importante em sistemas conjugados lineares, mas reveste-se de particular importância em sistemas cíclicos conjugados.
- O mais conhecido é o ciclo formado por seis átomos de carbono, normalmente designado como benzeno.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Se representarmos o benzeno com a notação de Lewis, podemos desenhar:



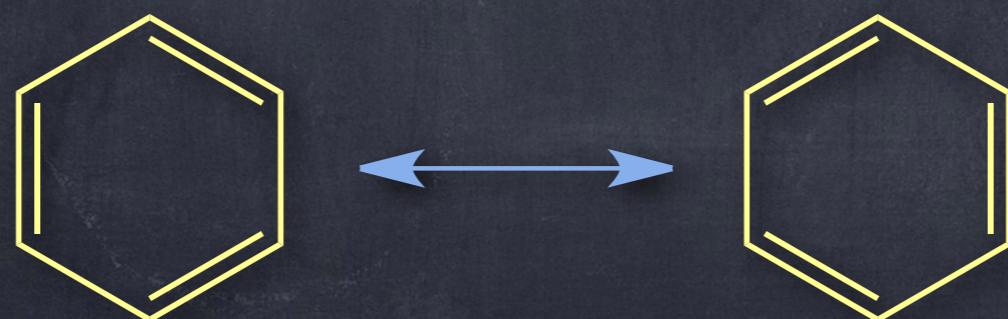
- Ou, de forma simplificada:



Teoria de Orbitais Moleculares

Conjugação e aromaticidade.

- A estrutura do benzeno mostra que é uma molécula onde se espera forte conjugação, por analogia com o butadieno. De facto, enquanto que as duas ligações duplas do butadieno são mais estáveis em cerca de 17 kJ do que duas ligações duplas isoladas, as três ligações duplas do benzeno são mais estáveis do que três ligações duplas isoladas em cerca de 151 kJ.
- A TEV explica esta elevada estabilização com o conceito de deslocalização das três OM π . Assim, podemos desenhar duas estruturas equivalentes, designadas por estruturas de Kekulé.



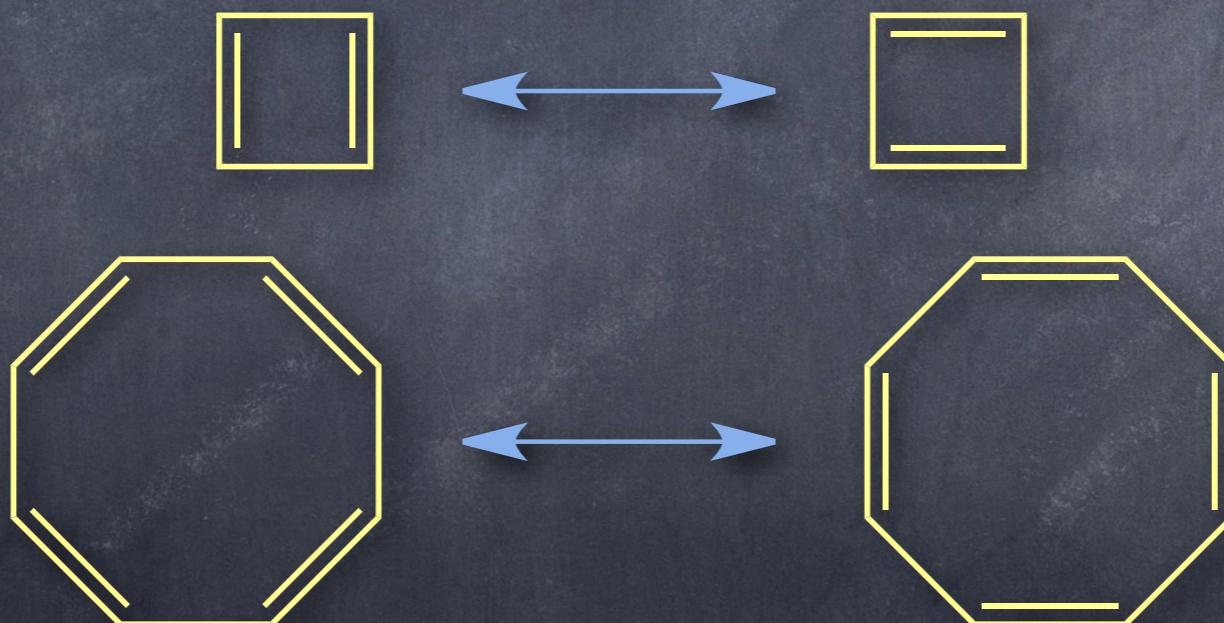
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Como foi apresentado anteriormente (rever o capítulo sobre TEV), nenhuma destas estruturas existe realmente. A molécula de benzeno será um **híbrido** entre as duas estruturas, podendo ser representada por:



Teoria de Orbitais Moleculares

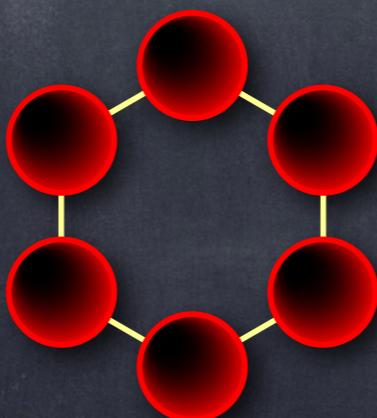
- Conjugação e aromaticidade.
- Se aplicarmos as mesmas ideias a outras estruturas, então, segundo a TEV, deveríamos esperar que moléculas como aquelas a seguir apresentadas, fossem também fortemente estabilizadas por conjugação.



- De facto, isso não acontece! Para compreendermos a diferença necessitamos de recorrer à TOM.

Teoria de Orbitais Moleculares

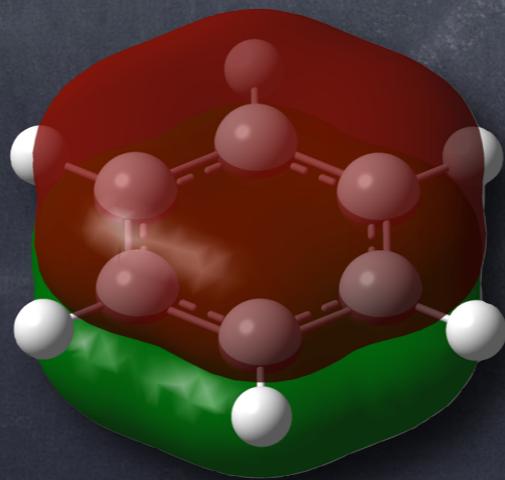
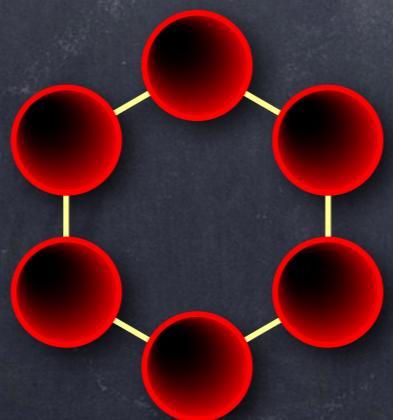
- Conjugação e aromaticidade.
- Vejamos como a TOM descreve a molécula de benzeno:
- As seis OA $2p$ podem ser combinadas linearmente, segundo as regras SALC, de modo a originarem seis OM.
- Se representarmos o benzeno no plano da imagem, veremos apenas os lóbulos das orbitais que ficam acima desse plano. Assim, caso todas as OA $2p$ tenham a mesma fase, obteremos interferência construtiva de todas as OA. Por outras palavras, não haverá planos nodais, para além do plano associado às orbitais atómicas p .



Teoria de Orbitais Moleculares

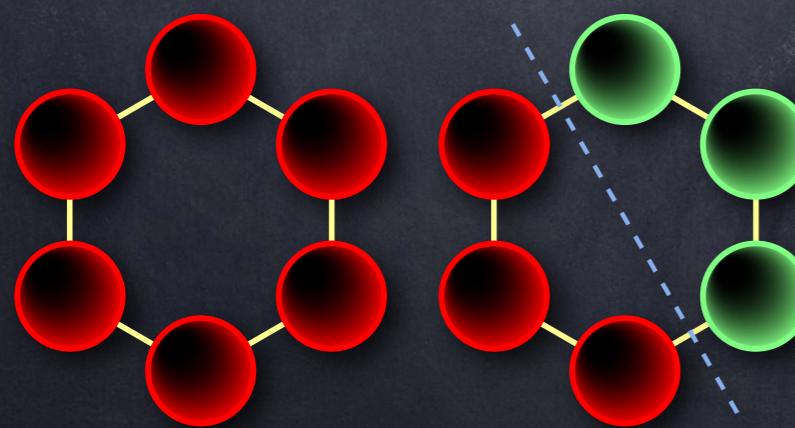
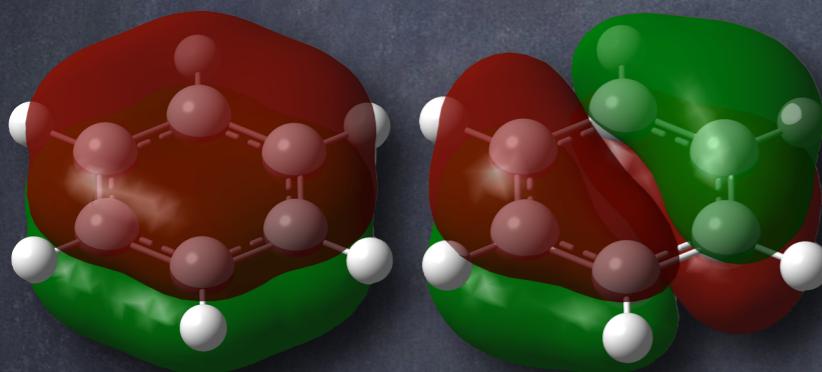
• Conjugação e aromaticidade.

- Se representarmos o benzeno no plano da imagem, veremos apenas os lóbulos das orbitais que ficam acima desse plano. Assim, caso todas as OA $2p$ tenham a mesma fase, obteremos interferência construtiva de todas as OA. Por outras palavras, não haverá planos nodais, para além do plano associado às orbitais atómicas p .
- A OM calculada com mecânica quântica tem a forma apresentada na figura abaixo.



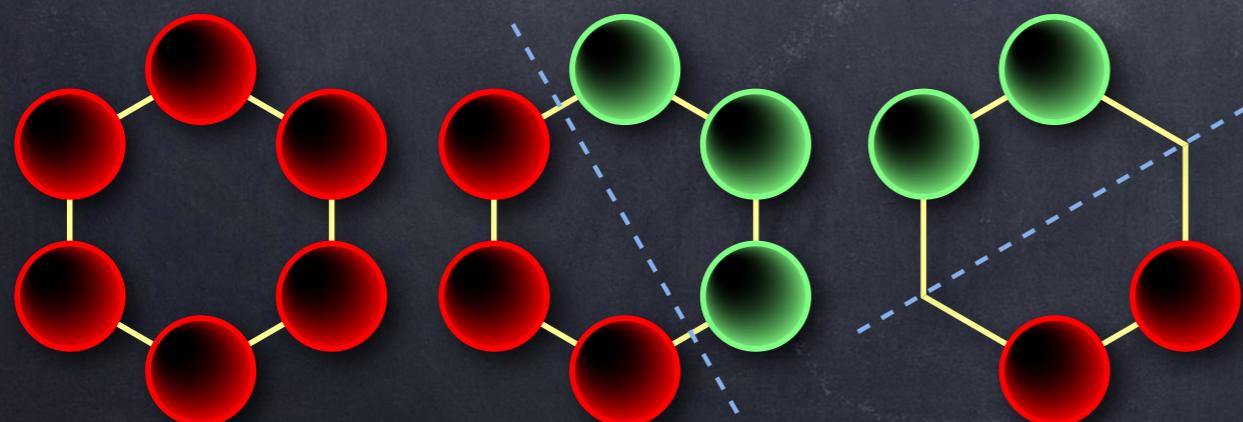
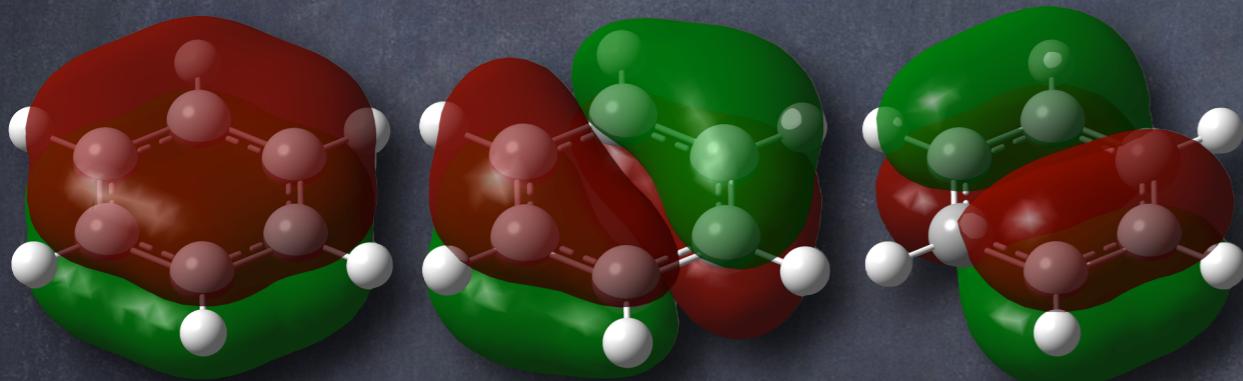
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- A segunda OM possível terá um plano nodal que cruza duas ligações C-C:



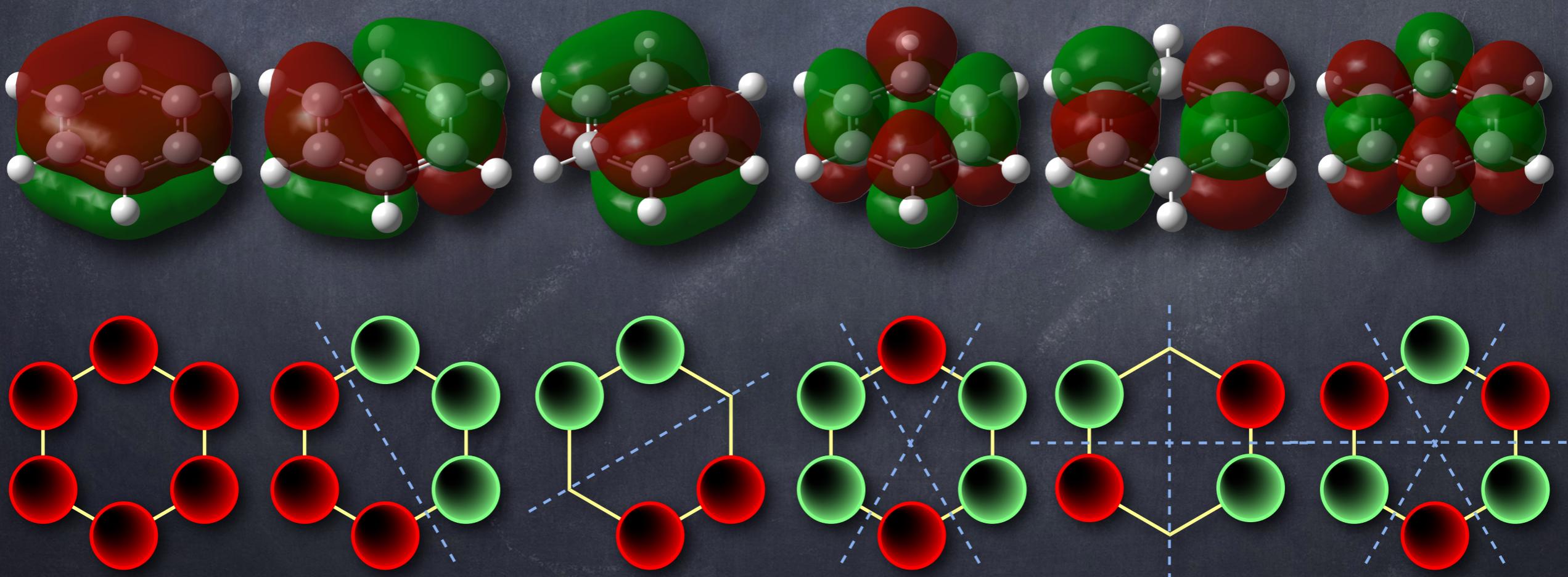
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- A terceira OM possível terá um plano nodal que cruza dois átomos de carbono:



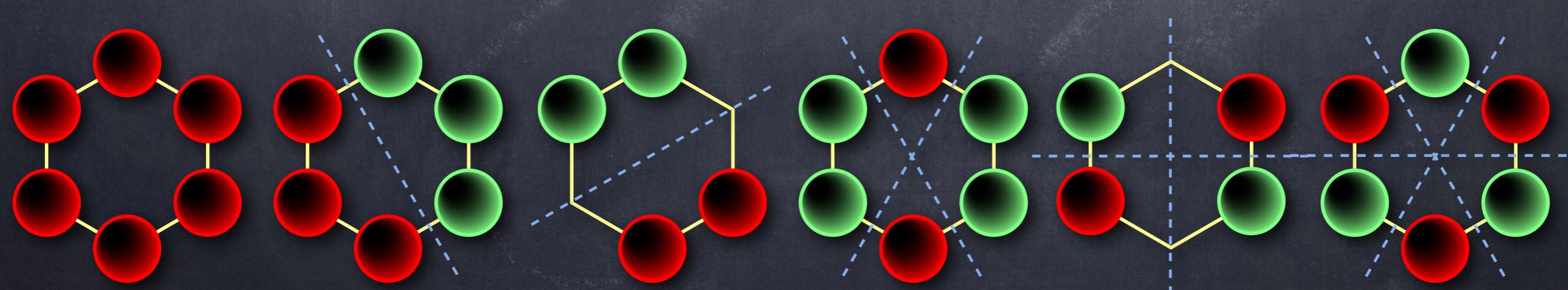
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- A quarta e a quinta OMs terão dois planos nodais, enquanto que a sexta OM terá três planos nodais:



Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Vejamos agora como é que as seis orbitais se relacionam energeticamente entre elas e, também, com as orbitais π não conjugadas:



Teoria de Orbitais Moleculares

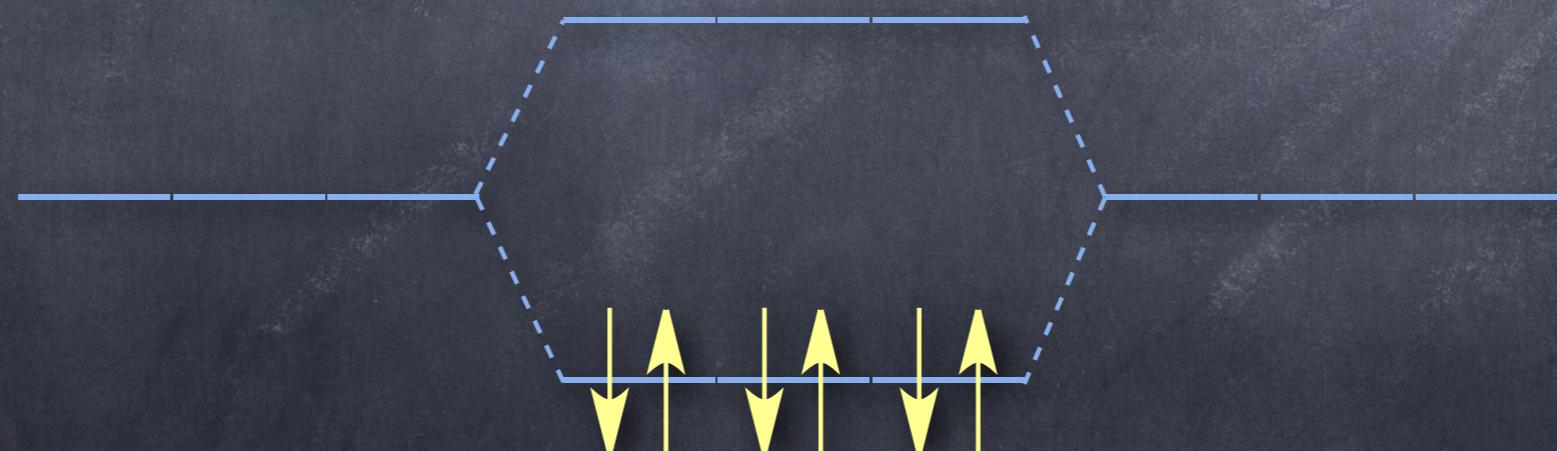
- Conjugação e aromaticidade.
- Se considerarmos o benzeno formado por três ligações isoladas, então poderíamos representá-lo na forma de diagrama de energias.



Teoria de Orbitais Moleculares

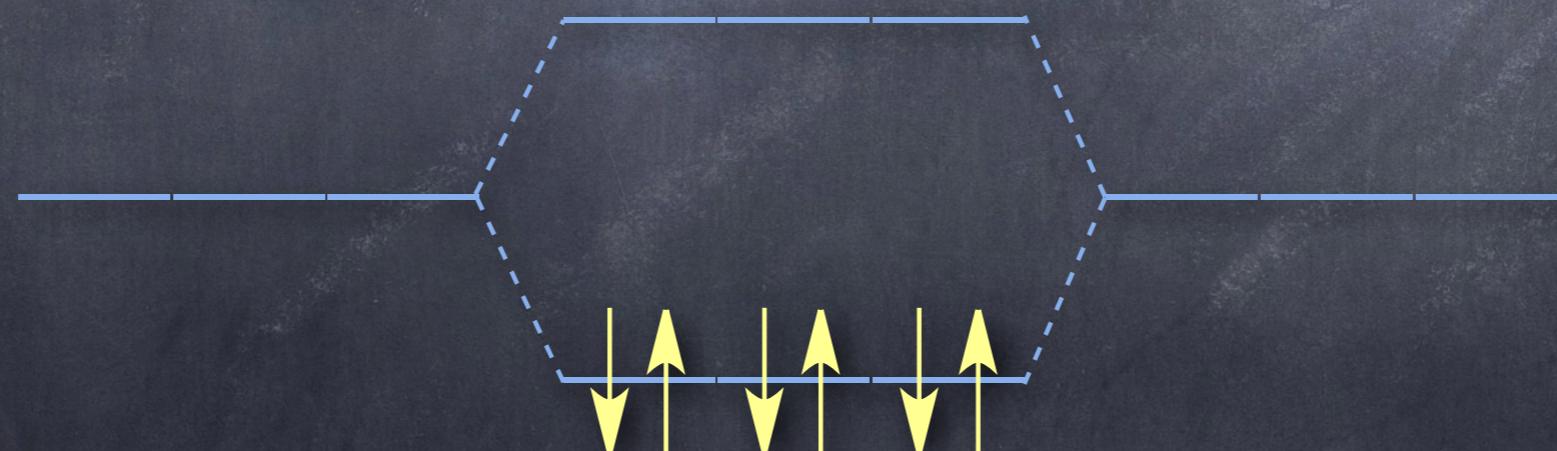
• Conjugação e aromaticidade.

- Se considerarmos o benzeno formado por três ligações isoladas, então poderíamos representá-lo na forma de diagrama de energias.
- Uma vez que as três ligações seriam idênticas, seriam energeticamente degeneradas e os seis eletrões ocupariam as três orbitais ligantes.



Teoria de Orbitais Moleculares

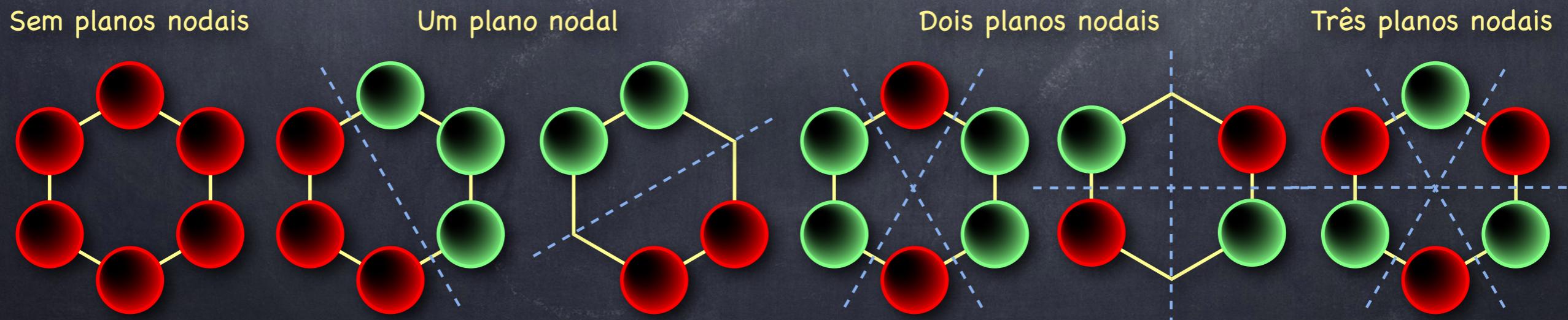
- Conjugação e aromaticidade.
- No entanto, a TOM prevê seis OM energeticamente não degeneradas. De facto, a segunda e terceira OMs são degeneradas, assim como também são degeneradas a quarta e quinta orbitais.



Teoria de Orbitais Moleculares

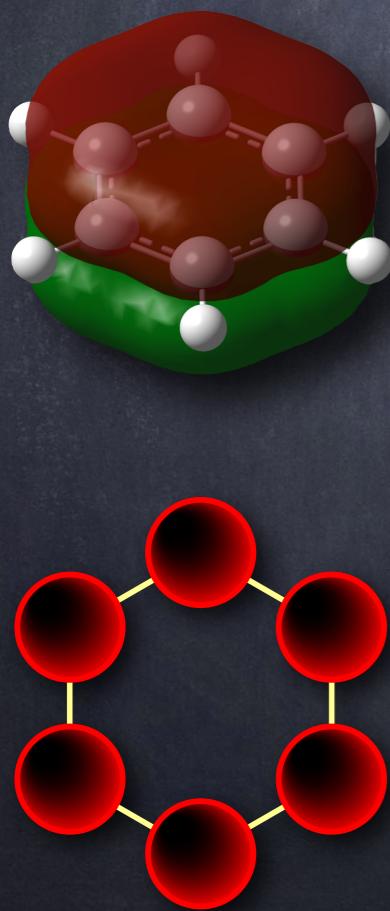
Conjugação e aromaticidade.

- No entanto, a TOM prevê seis OM energeticamente não degeneradas. De facto, a segunda e terceira OMs são degeneradas, assim como também são degeneradas a quarta e quinta orbitais.
- Esta degenerescência é facilmente percebida pelo número de planos nodais associados às diversas OMs. O mesmo número de planos nodais implica a mesma energia.



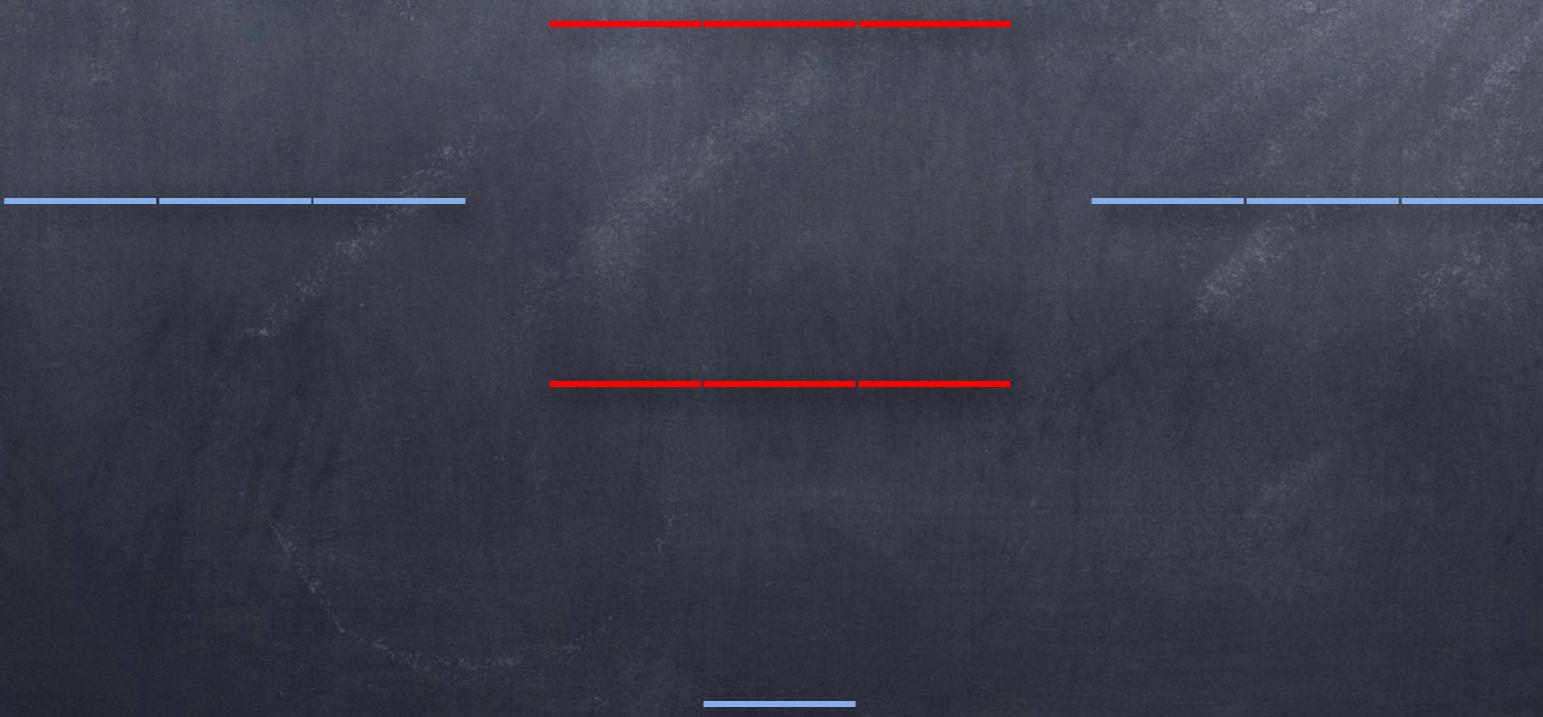
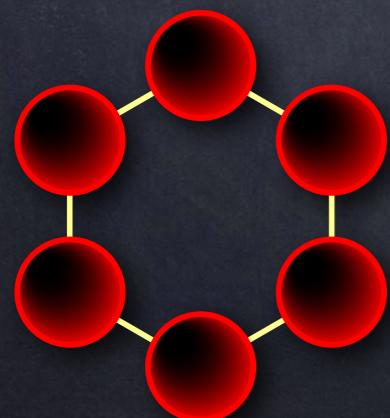
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- A HOMO-2 é **fortemente estabilizada**, quando comparada com as **três ligações duplas isoladas**, devido à **existência de seis interacções ligantes**.



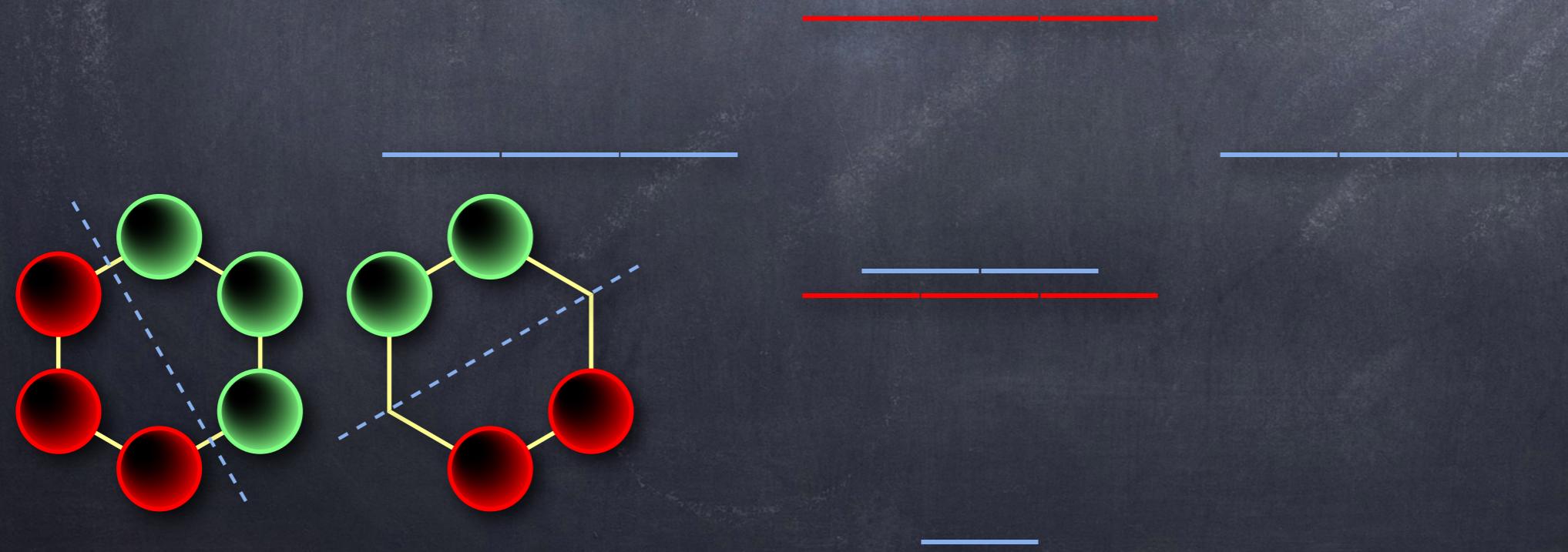
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- A HOMO-2 é **fortemente estabilizada**, quando comparada com as **três ligações duplas isoladas**, devido à existência de **seis interacções ligantes**.
- Assim, podemos modificar o diagrama:



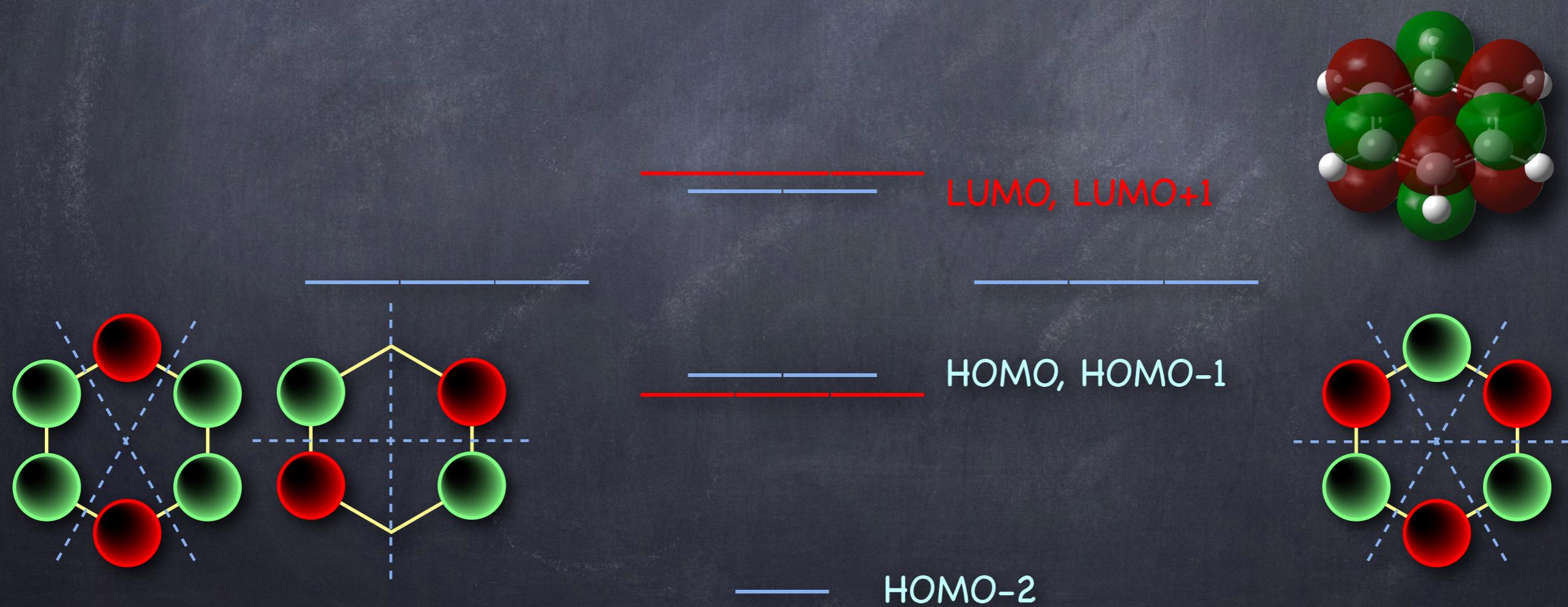
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Por outro lado, as HOMO e HOMO-1, degeneradas, apresentam apenas um plano nodal e adquirem energia mais alta do que as OM não conjugadas. No entanto, apenas ligeiramente mais elevada.



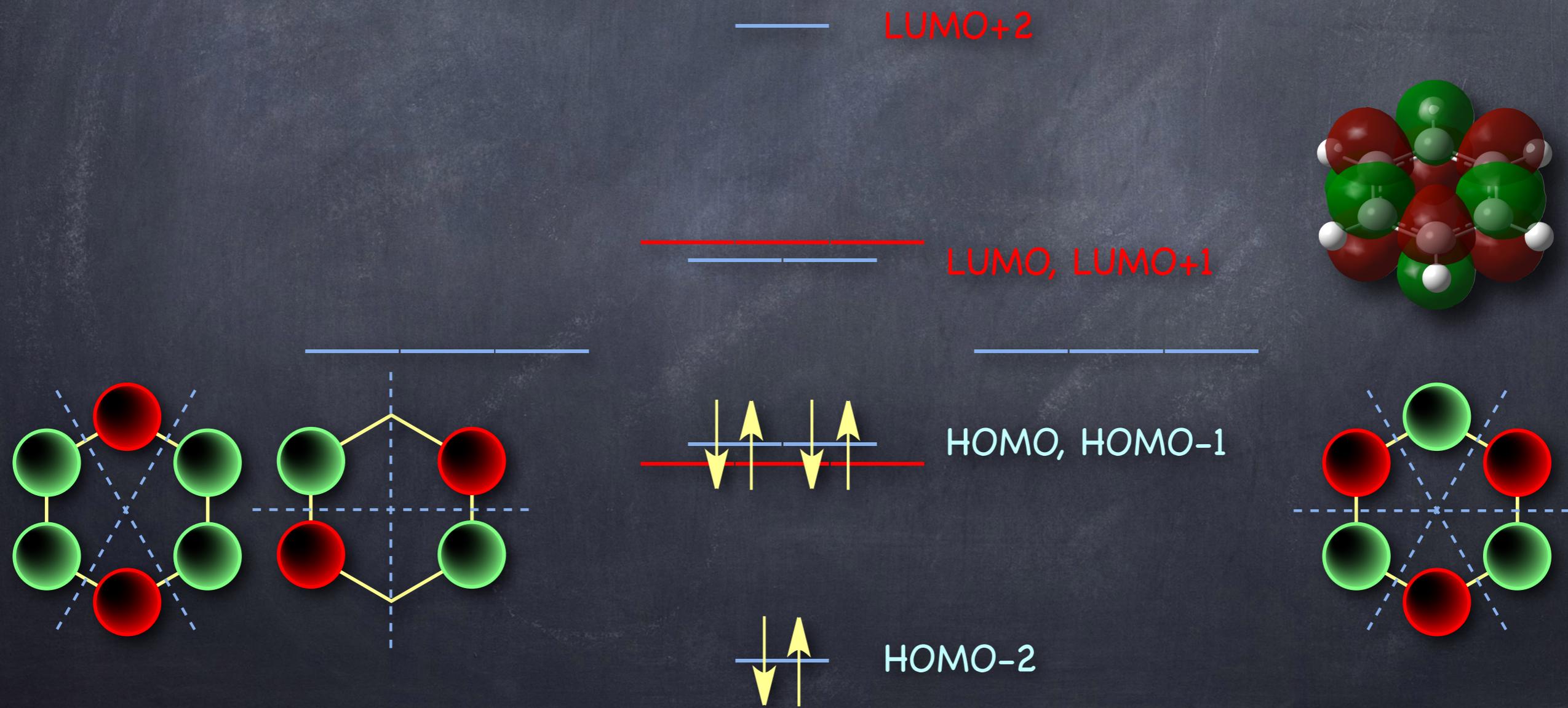
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- As três OM anti-ligantes apresentam a relação de energias como descrito no diagrama. A LUMO+2 é muito instabilizada, devido a possuir seis interações destrutivas.



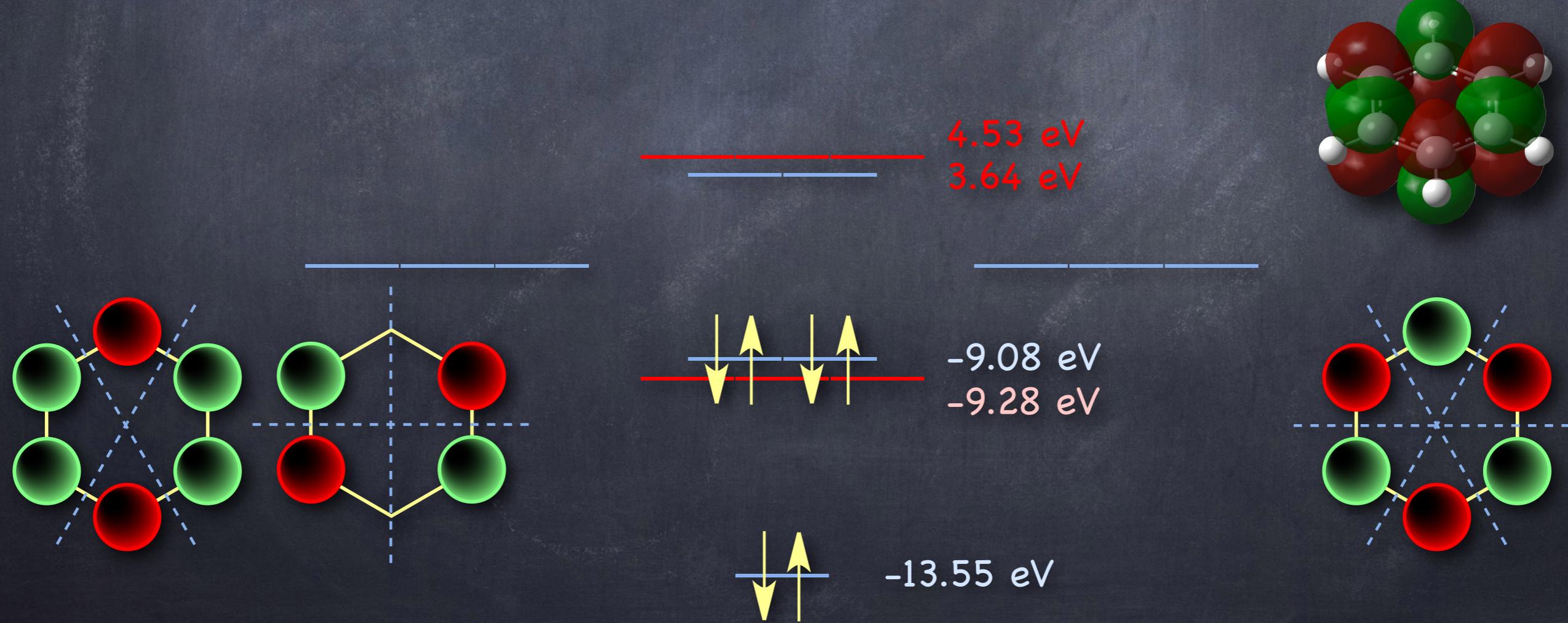
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Os seis **eletrões** do sistema π ocupam as três primeiros OMs.



Teoria de Orbitais Moleculares

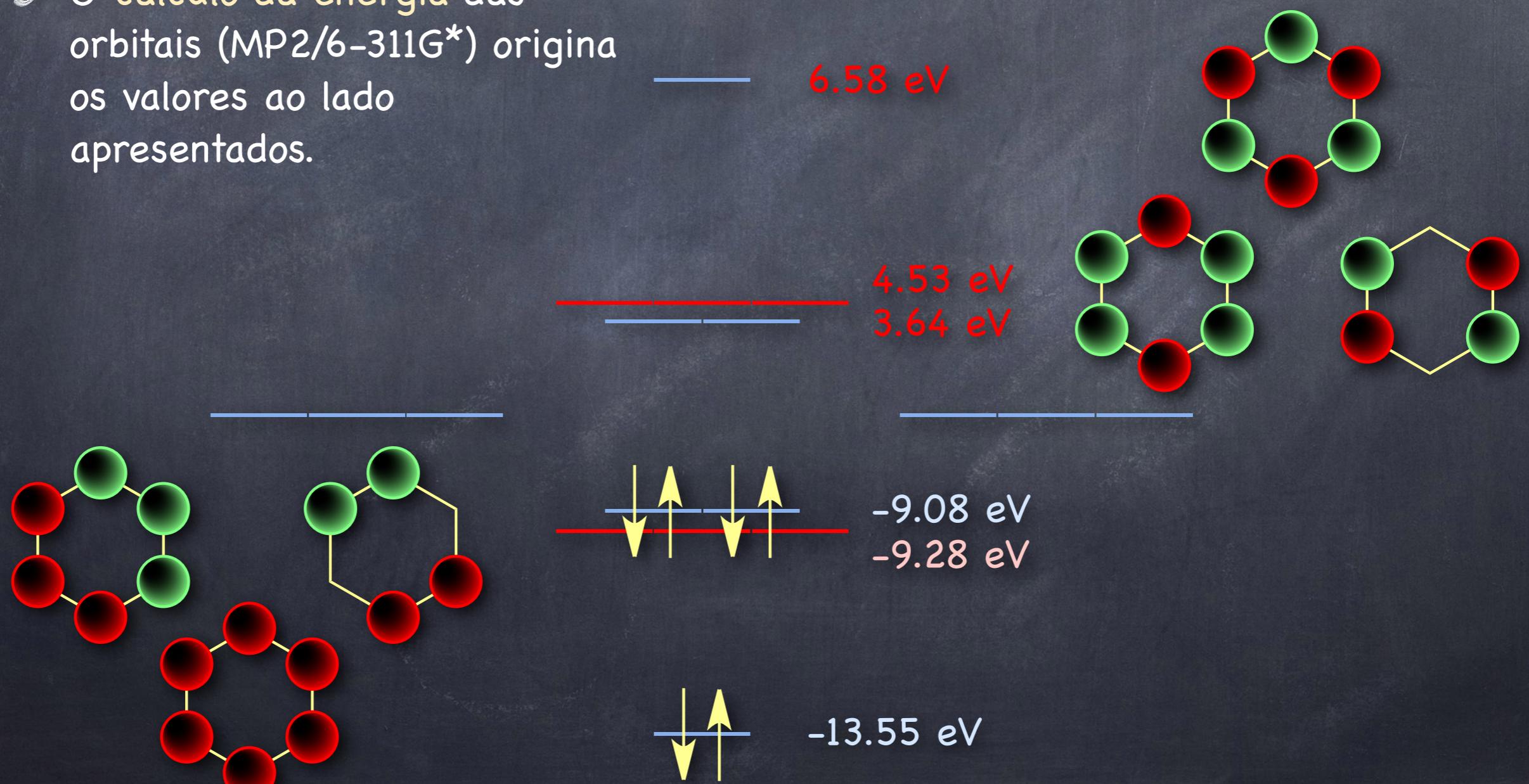
- Conjugação e aromaticidade.
- O cálculo da energia das orbitais (MP2/6-311G*) origina os valores abaixo apresentados.



Teoria de Orbitais Moleculares

Conjugação e aromaticidade.

- O cálculo da energia das orbitais (MP2/6-311G*) origina os valores ao lado apresentados.

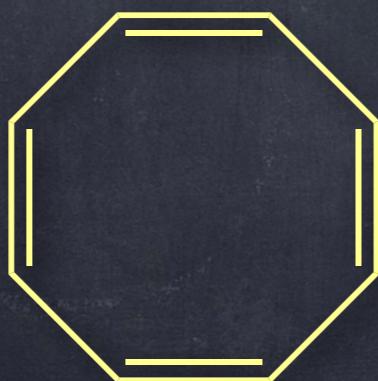
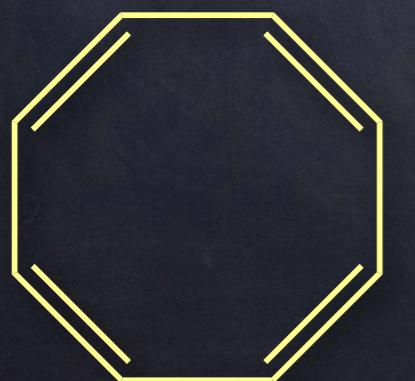


Teoria de Orbitais Moleculares

- ⦿ Conjugação e aromaticidade.
- ⦿ Quando moléculas, como o benzeno, apresentam este tipo de conjugação, com forte estabilização cinética e termodinâmica, dizem-se moléculas aromáticas e a esta conjugação chama-se aromaticidade.
- ⦿ Para serem aromáticas, as moléculas têm que apresentar estrutura em anel e serem planares.

Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Para serem aromáticas, as moléculas têm que apresentar estrutura em anel e serem planares.
- No entanto, as moléculas abaixo apresentadas, mesmo que pudessem ser planares, não apresentariam aromaticidade.
- Vejamos porquê:

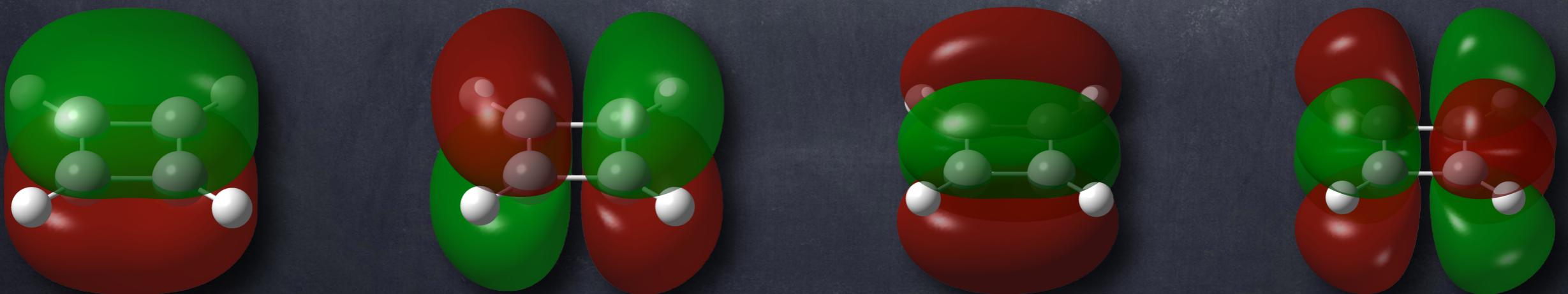


Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Vamos analisar primeiro o caso do ciclobutadieno.

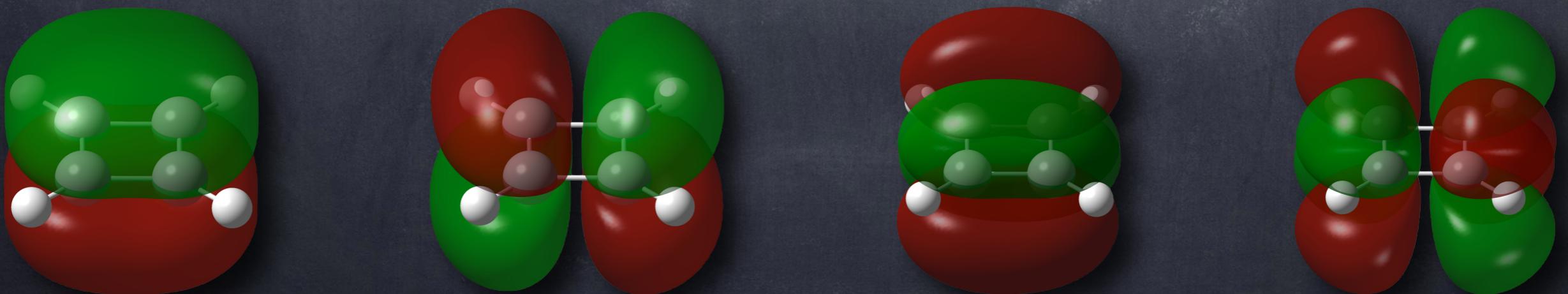


- Como o seu sistema π é formado por quatro eletrões, em quatro OAs p , deveremos obter quatro OMs.
- Segundo as regras SALC, obteremos:



Teoria de Orbitais Moleculares

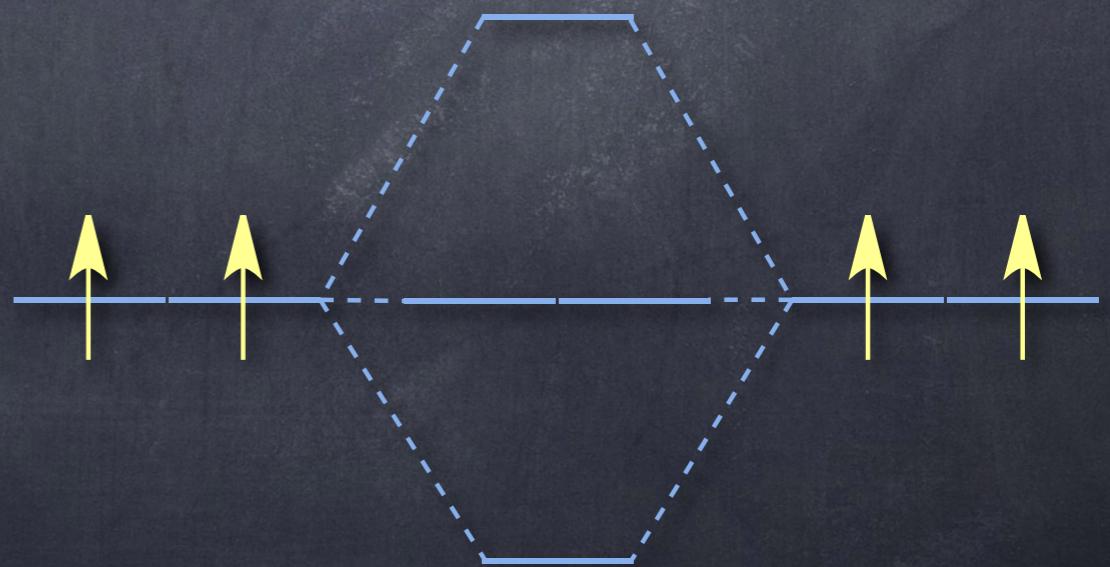
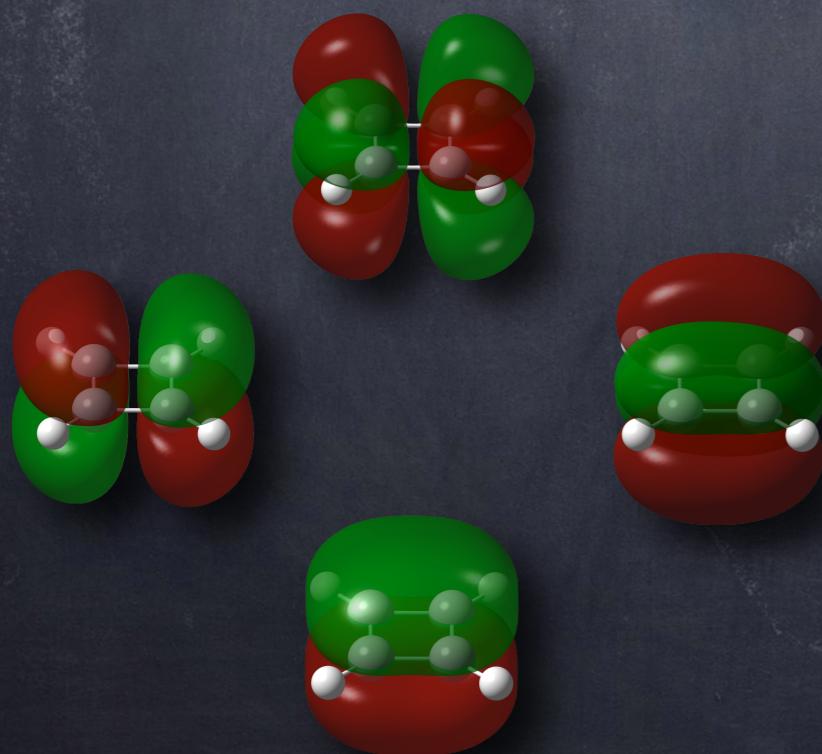
- Conjugação e aromaticidade.
- Como vemos, a orbital de energia mais baixa não apresenta planos nodais, enquanto que as duas orbitais seguintes apresentam um plano nodal e a quarta orbital apresenta dois planos nodais.
- Assim, podemos desenhar o seguinte diagrama de energias:



Teoria de Orbitais Moleculares

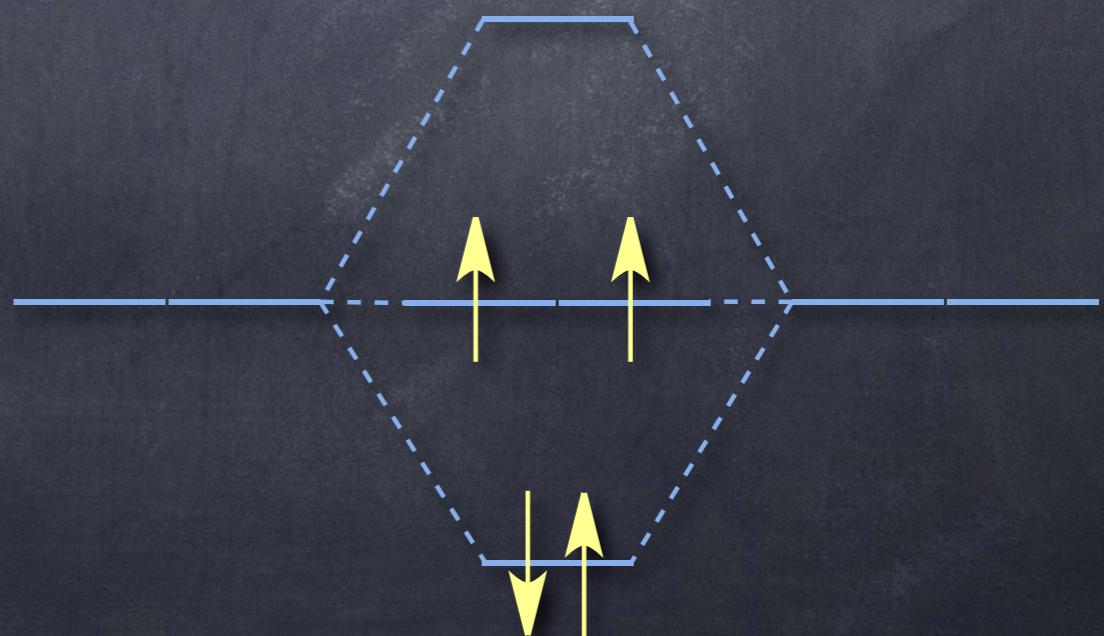
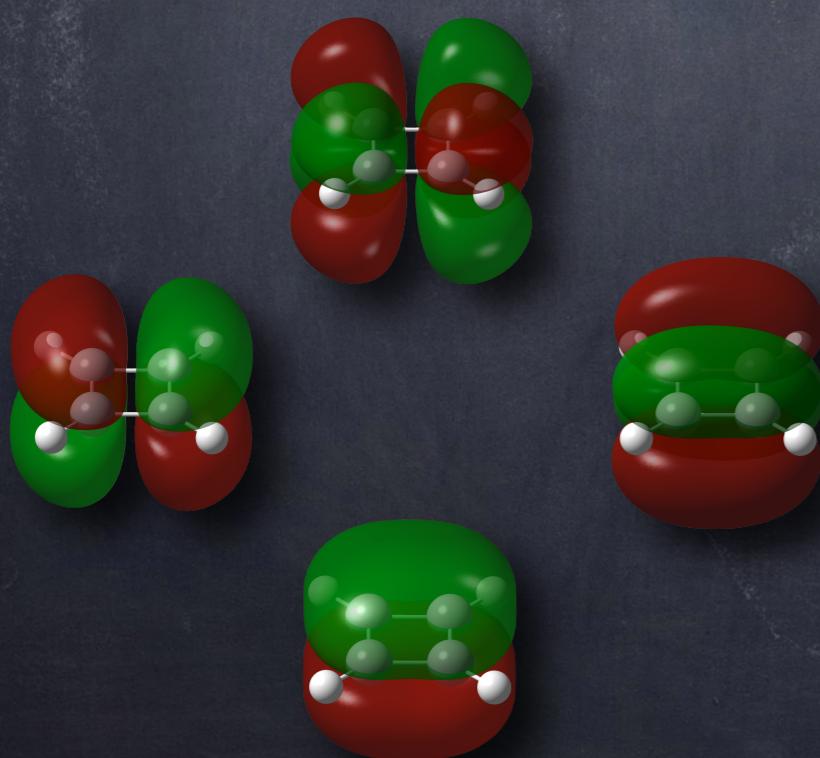
Conjugação e aromaticidade.

- Duas das OM_s são aproximadamente não-ligantes e energeticamente degeneradas. Haverá ainda uma OM ligante e uma anti-ligante.
- Como existem quatro eletrões, preencheremos as orbitais de energia mais baixa o que, segundo a regra de Hund, originará um sistema com duas OM_s semi-preenchidas (multiplicidade 3 - triplete).



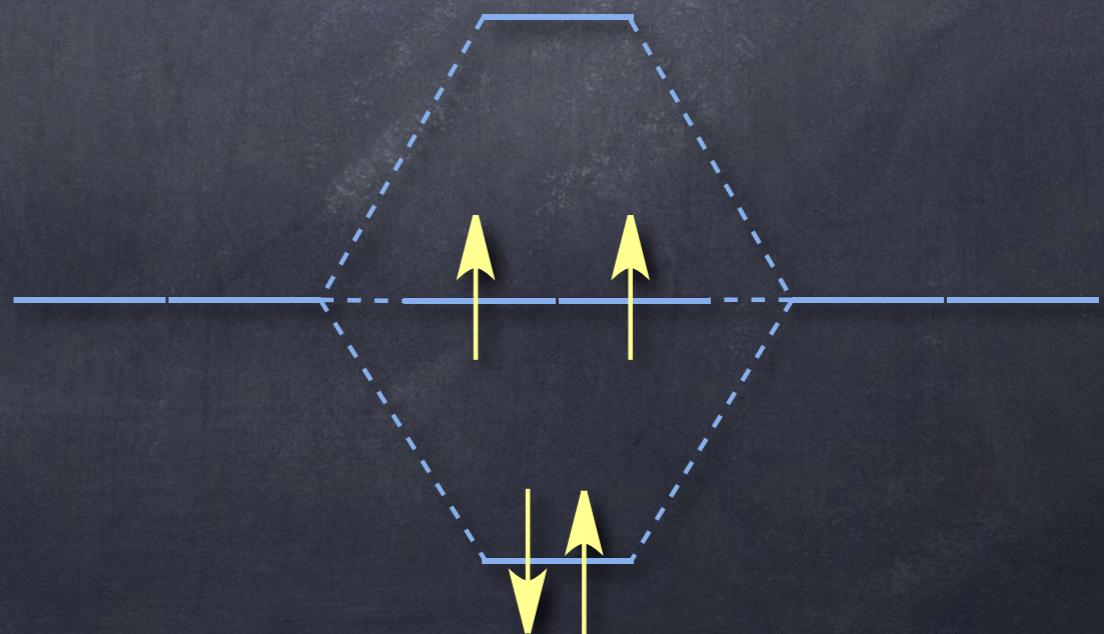
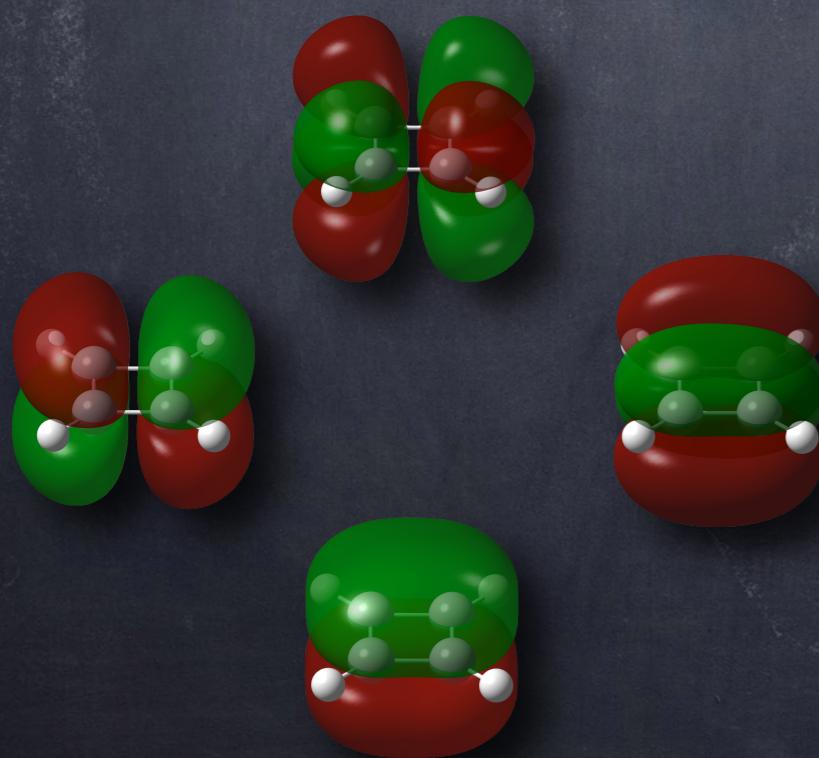
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Ou seja, se esta molécula existisse em estado tripleto, seria de facto aromática. No entanto, um estado tripleto é uma configuração eletrónica muito reactiva, pelo que a molécula não pode ser isolada.



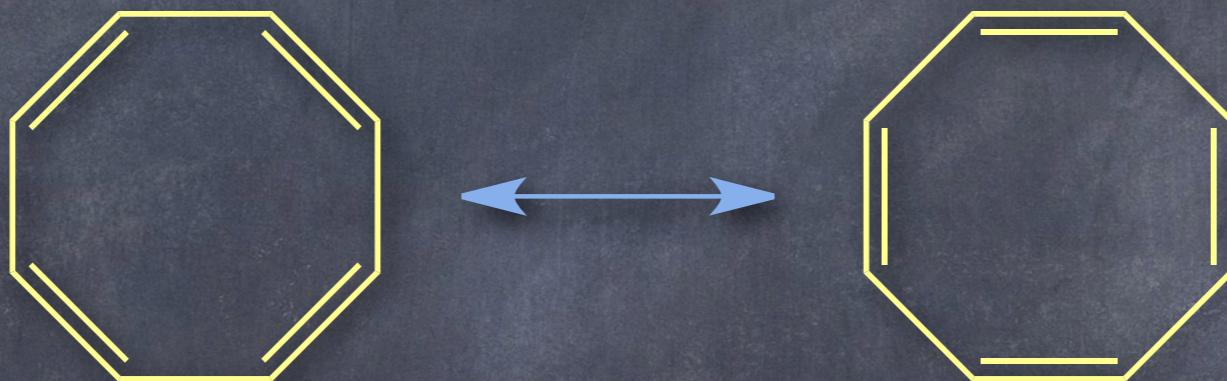
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Como os estados tripletos são muito reactivos, não podem ser isolados. Sistemas deste género, cíclicos, planares, que apresentam ligações duplas conjugadas mas em que a multiplicidade de spin é 3, e que desperdiçam a contribuição de dois electrões, são designados por sistemas anti-aromáticos.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Vejamos agora o caso do ciclooctatetraeno. Será aromático ou anti-aromático?

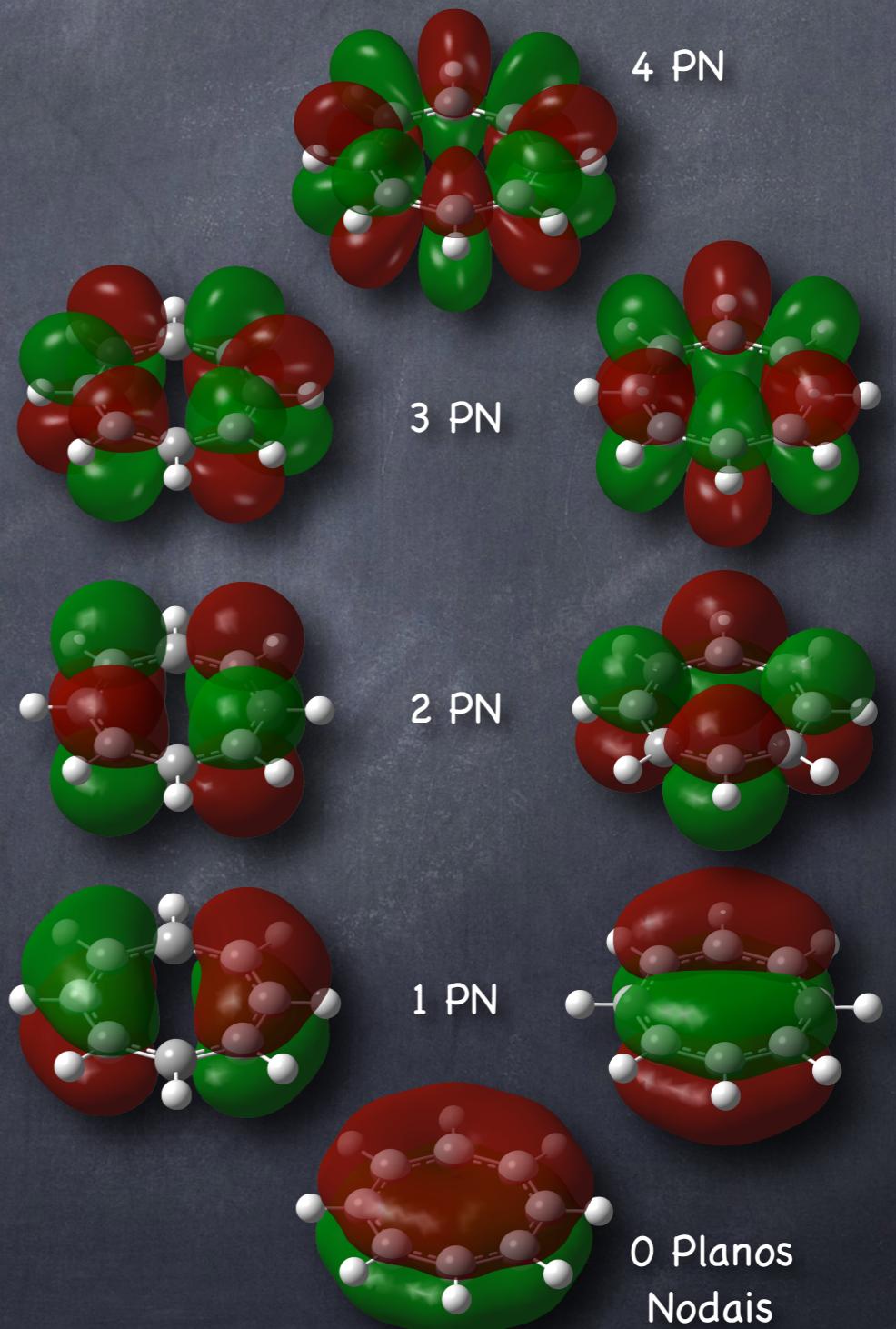


- Como o sistema π é formado a partir de oito OAs p , haverá oito OMs.
- Por aplicação das regras de simetria, obteremos as seguintes OMs:

Teoria de Orbitais Moleculares

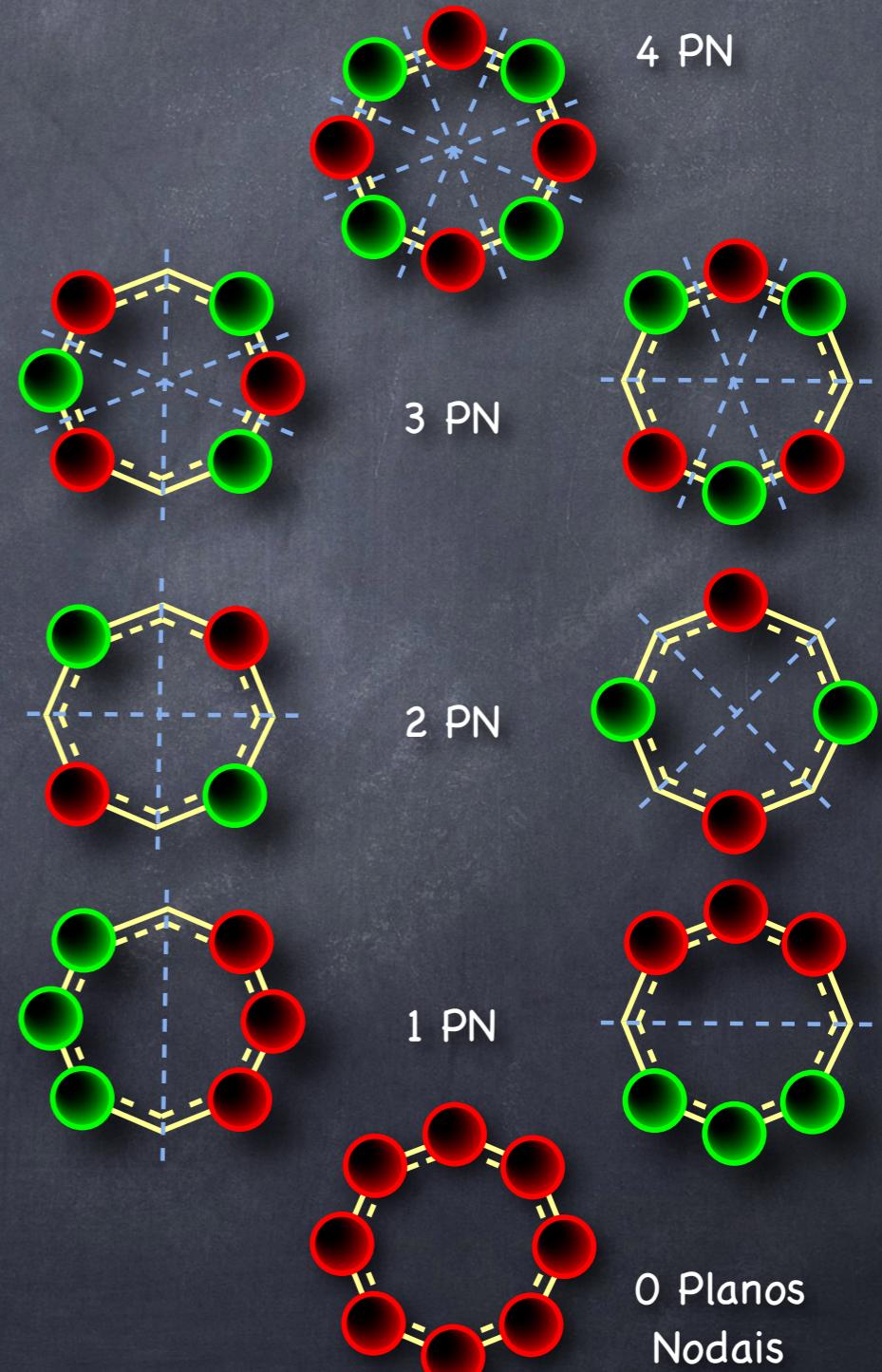
Conjugação e aromaticidade.

- Por aplicação das regras de simetria, obteremos as OMs ao lado:
- A ordem de energias é facilmente obtida a partir do número de planos nodais existentes em cada OM.
- O carácter **ligante**, **não-ligante** ou **anti-ligante** pode ser obtido por consideração do número de interacções **ligantes** e do número de interacções **anti-ligantes** em cada OM.



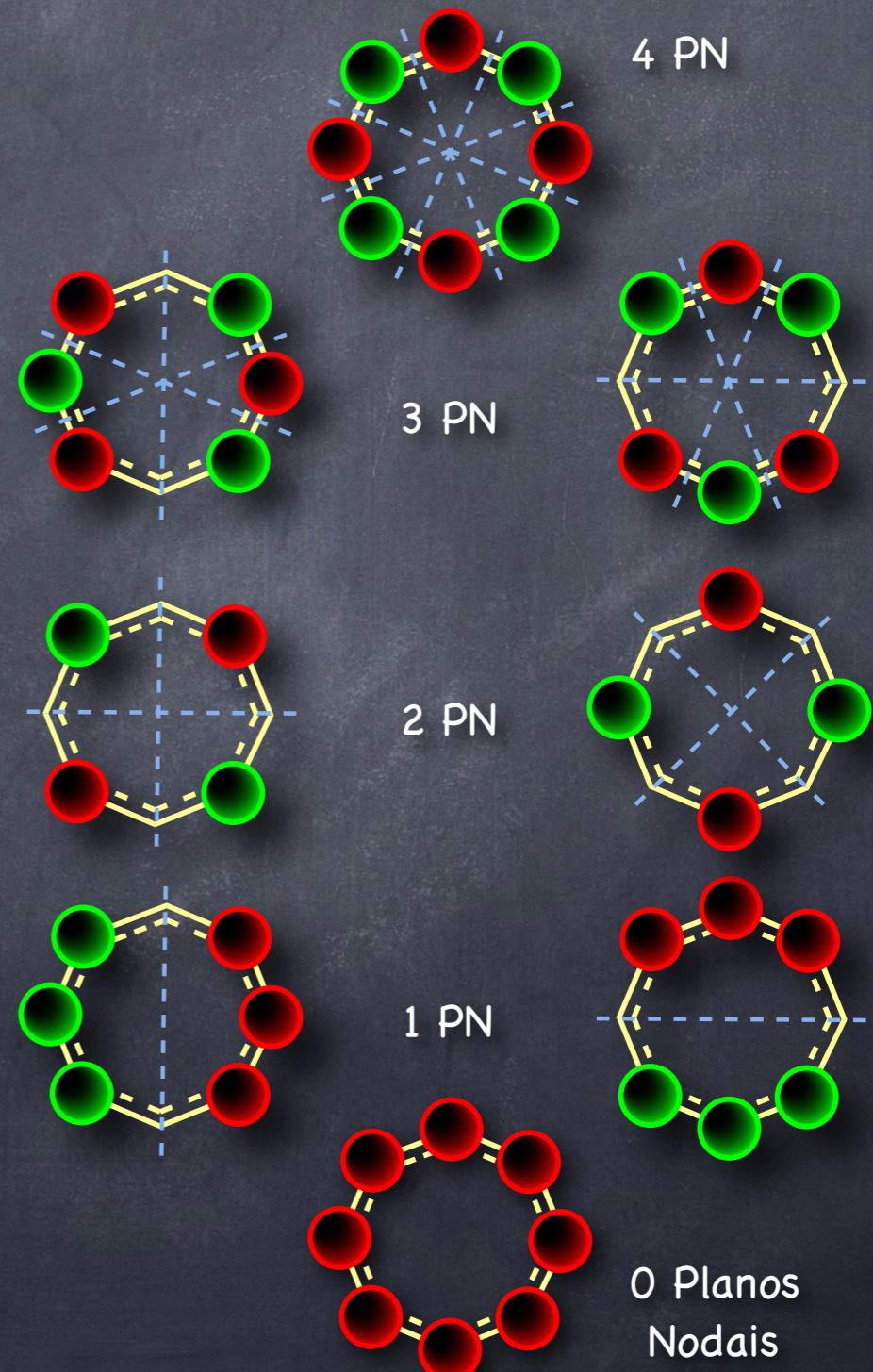
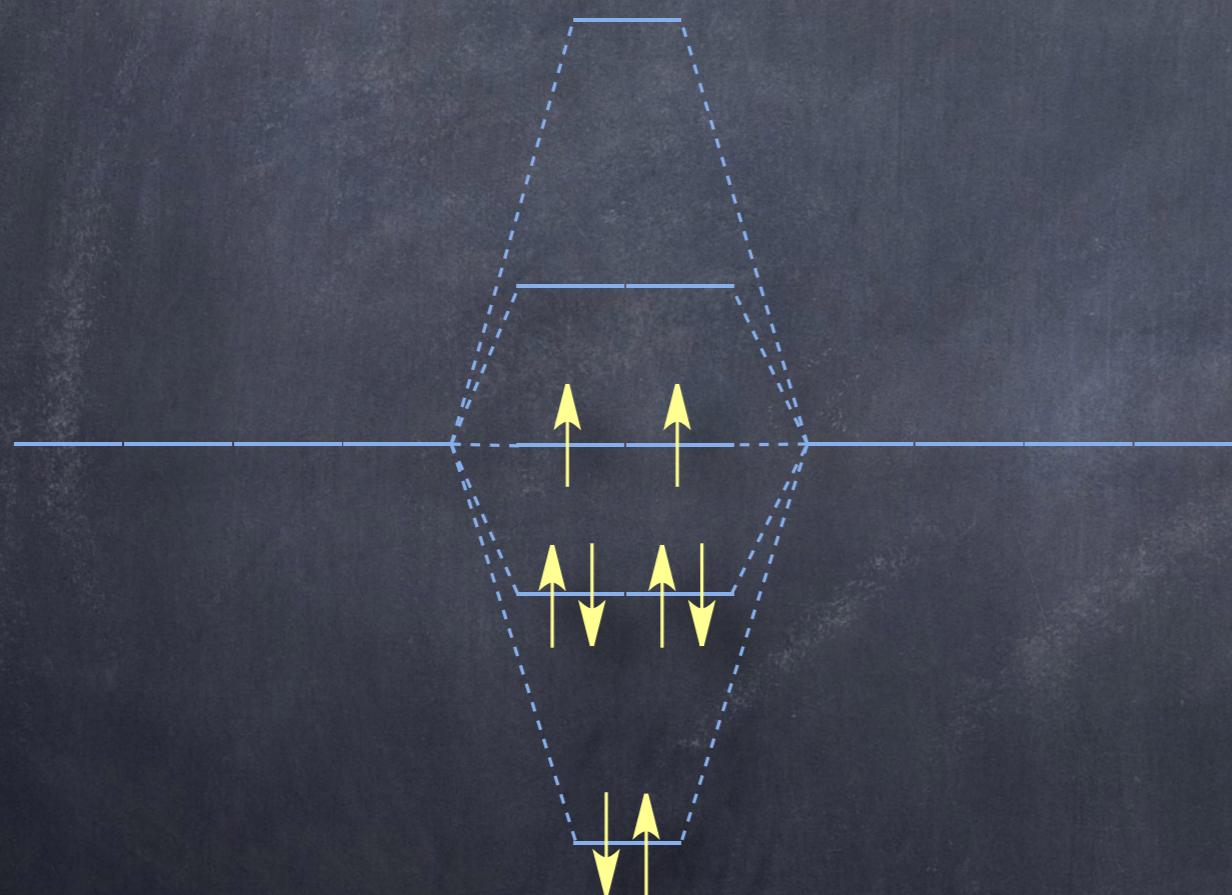
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Assim, concluímos que as três primeiras OMs são ligantes.
- As OMs 4 e 5 são não-ligantes (os dois planos nodais cruzam átomos de carbono, o que origina apenas interacções não ligantes).
- As restantes OMs são anti-ligantes.



Teoria de Orbitais Moleculares

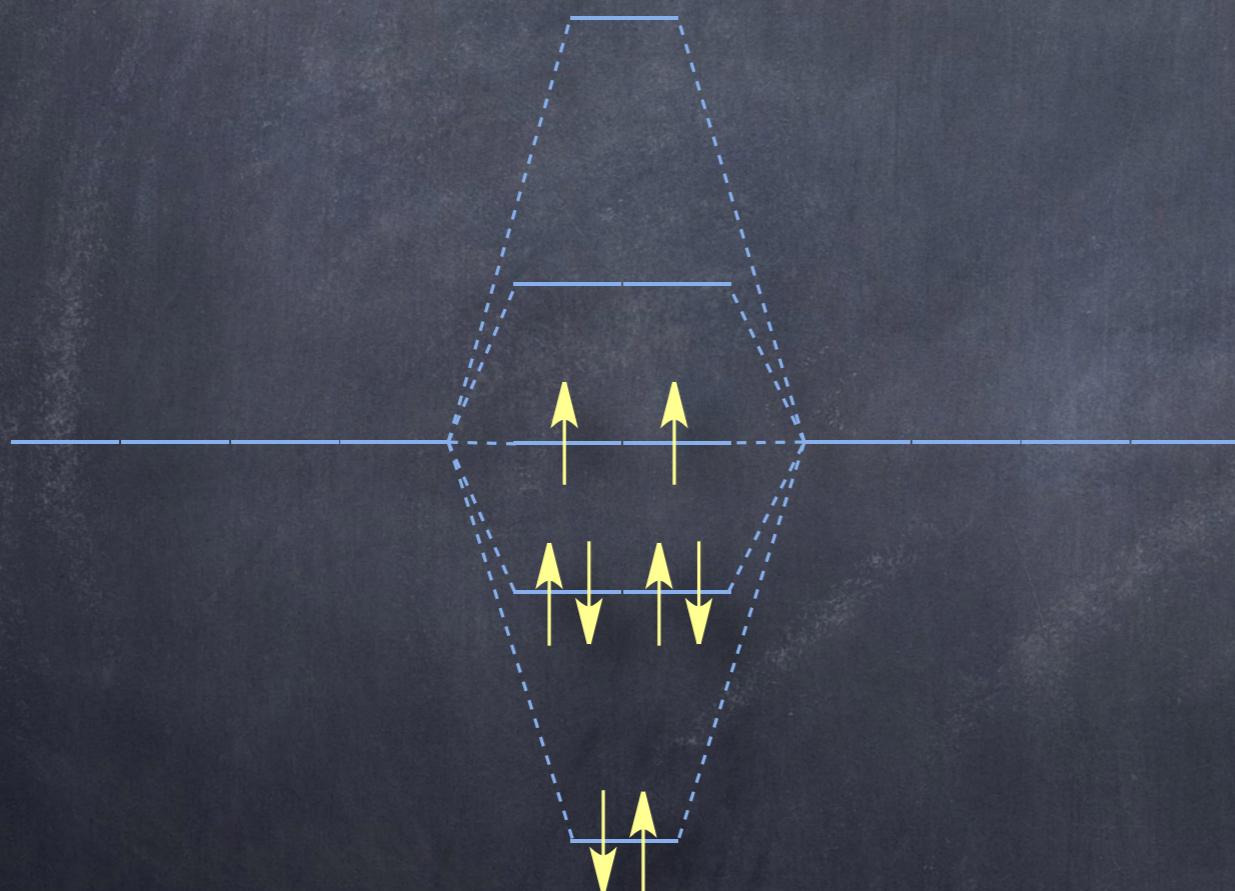
- Conjugação e aromaticidade.
- O diagrama de energias será:



Teoria de Orbitais Moleculares

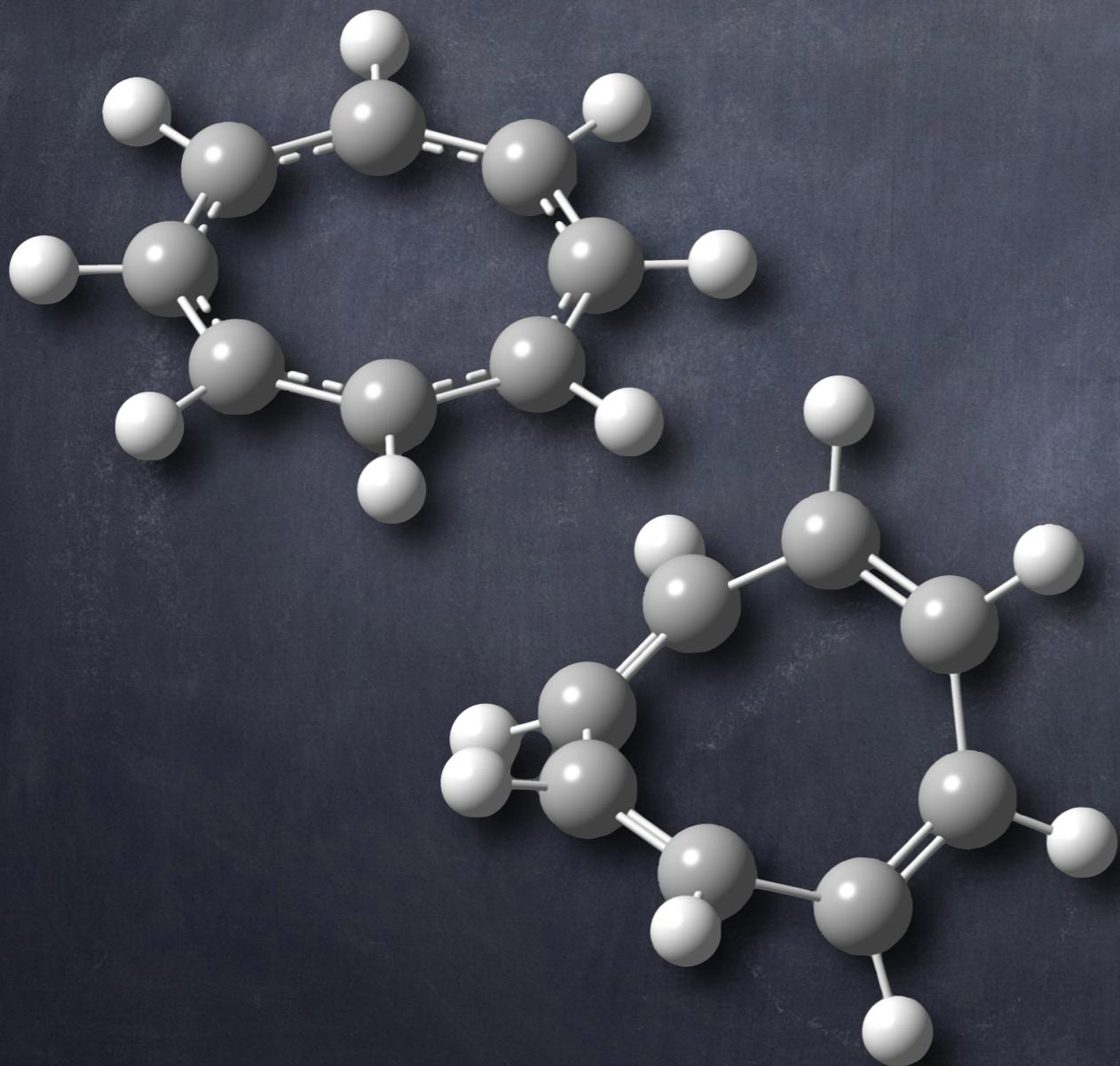
Conjugação e aromaticidade.

- Ou seja, mais uma vez temos um sistema com duas orbitais degeneradas, não-ligantes, e semi-preenchidas. De modo análogo ao que acontece para o ciclobutadieno, também o ciclo-octatetraeno é antiaromático.
- Note-se que seria aromático se existisse no estado tripleto.



Teoria de Orbitais Moleculares

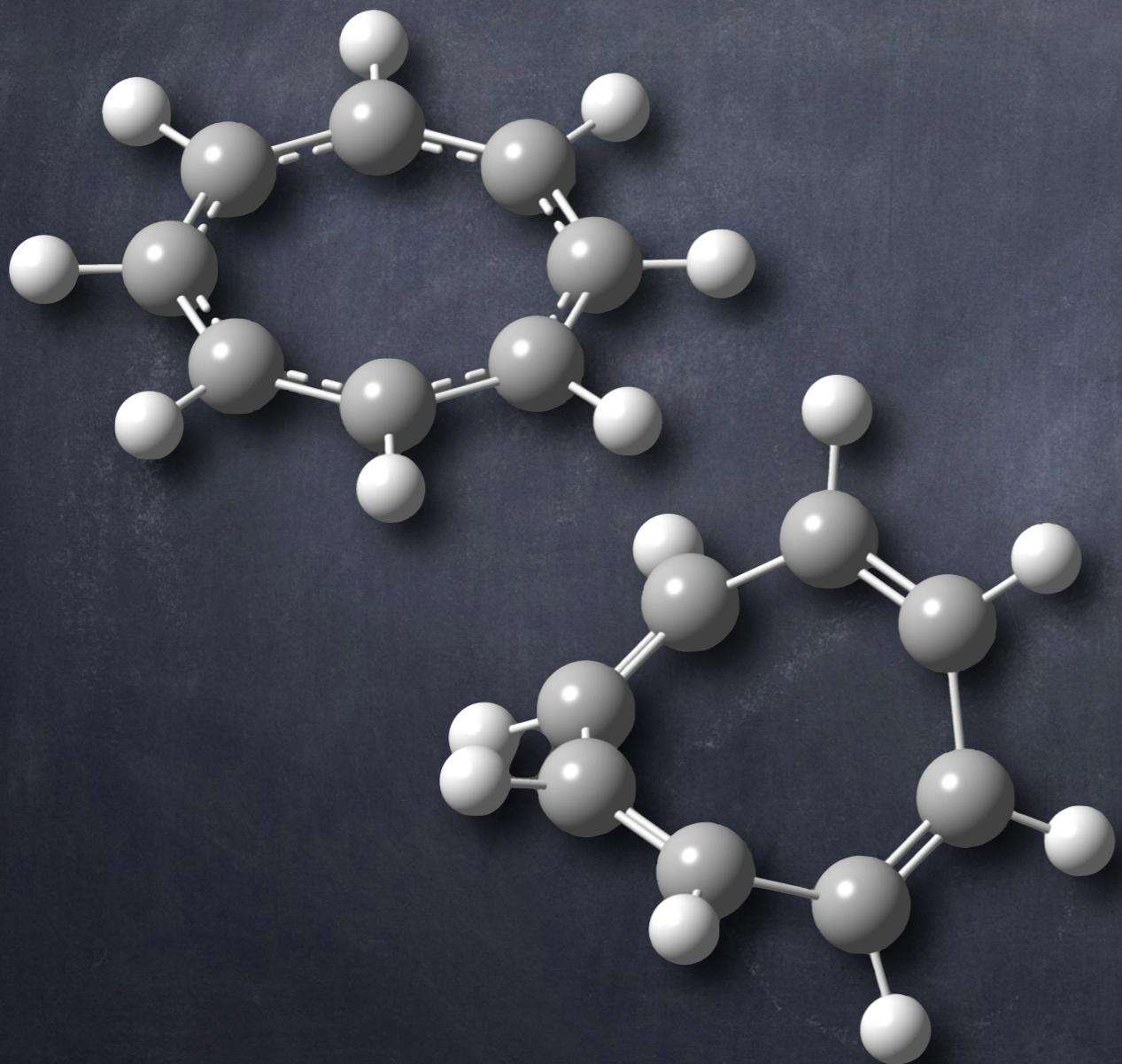
• Conjugação e aromaticidade.



- Ou seja, mais uma vez temos um sistema com duas orbitais degeneradas, **não-ligantes**, e semi-preenchidas. De modo análogo ao que acontece para o ciclobutadieno, também o ciclo-octatetraeno é antiaromático.
- Este **composto** é de facto conhecido. No entanto a sua **estrutura não é planar**, como se pode ver na figura ao lado.

Teoria de Orbitais Moleculares

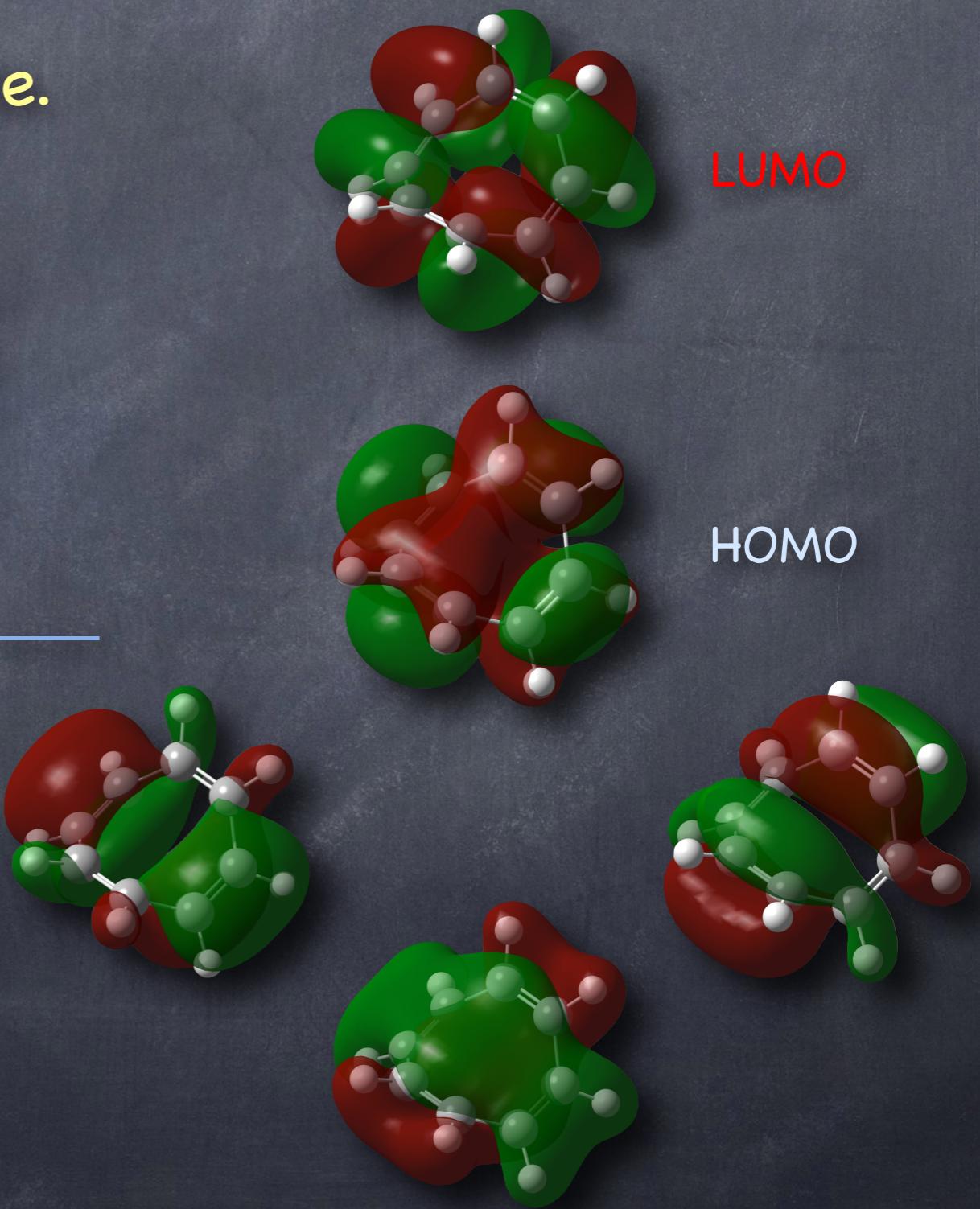
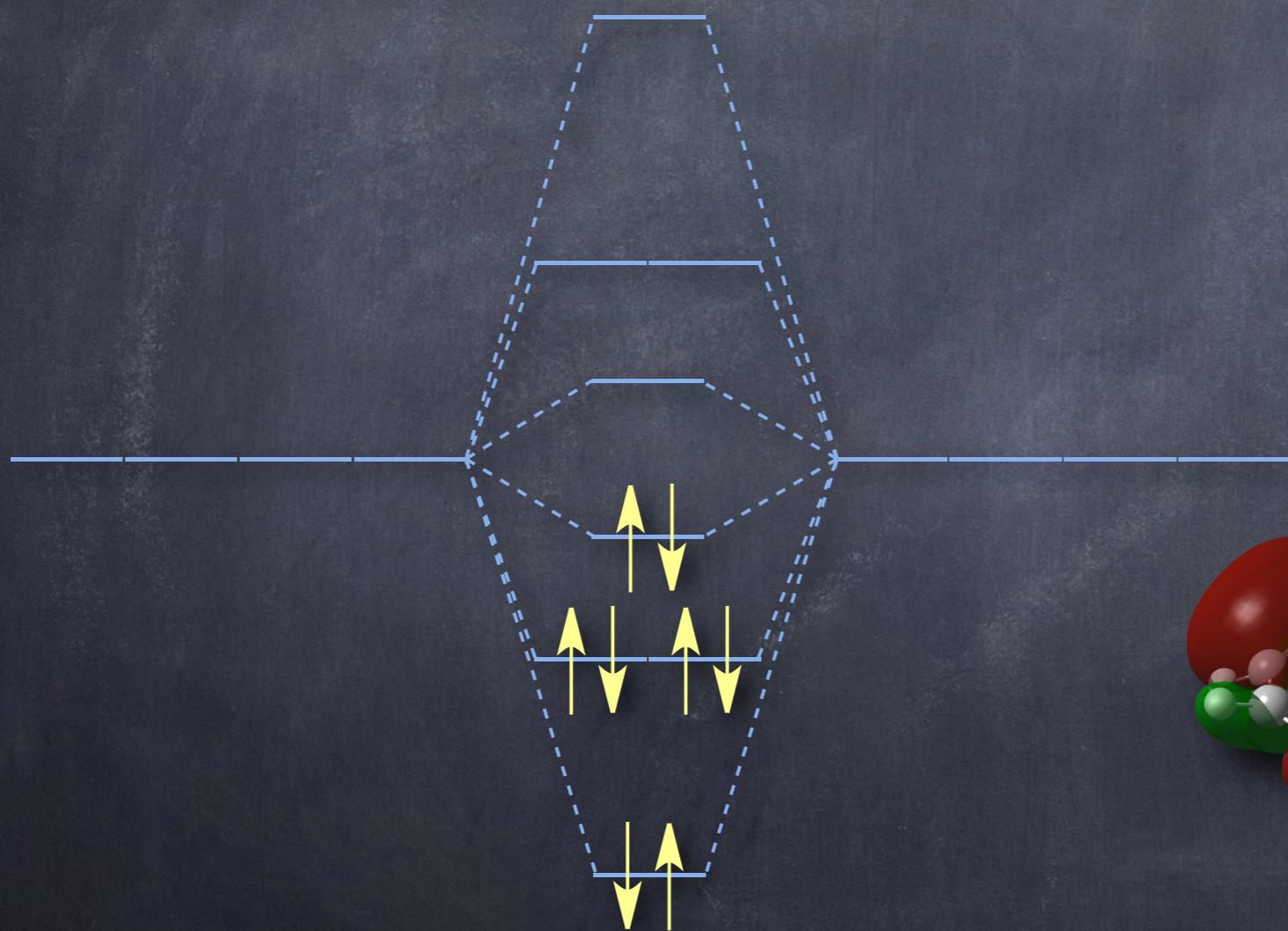
Conjugação e aromaticidade.



- Este composto é de facto conhecido. No entanto a sua estrutura não é planar, como se pode ver na figura ao lado.
- A alteração de geometria molecular quebra a simetria orbital, alterando o diagrama de energias. Assim, como pode ser visto no slide seguinte, não há degenerescência energética das OMs 4 e 5, o que permite que a molécula tenha multiplicidade de spin igual a 1.

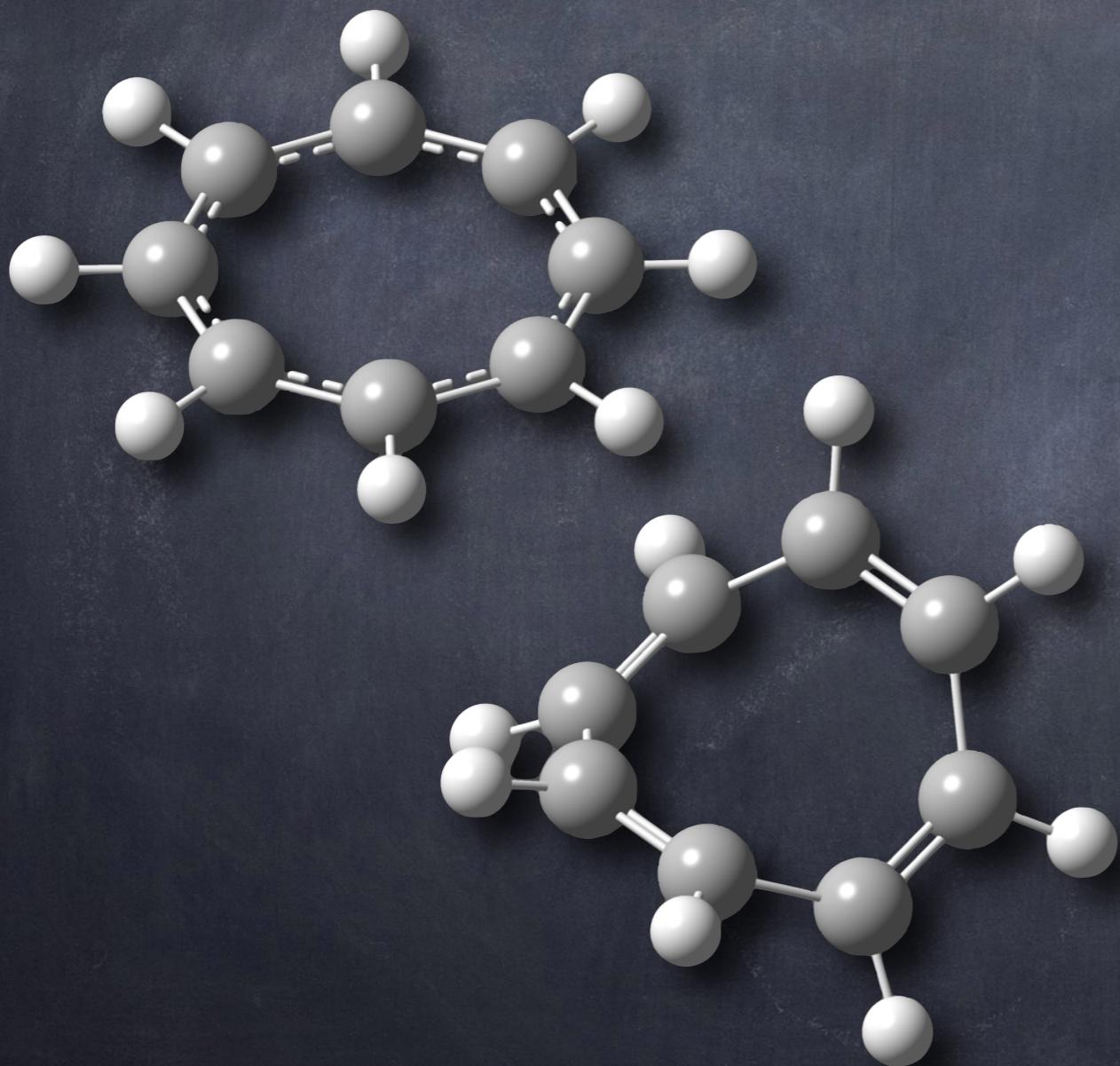
Teoria de Orbitais Moleculares

Conjugação e aromaticidade.



Teoria de Orbitais Moleculares

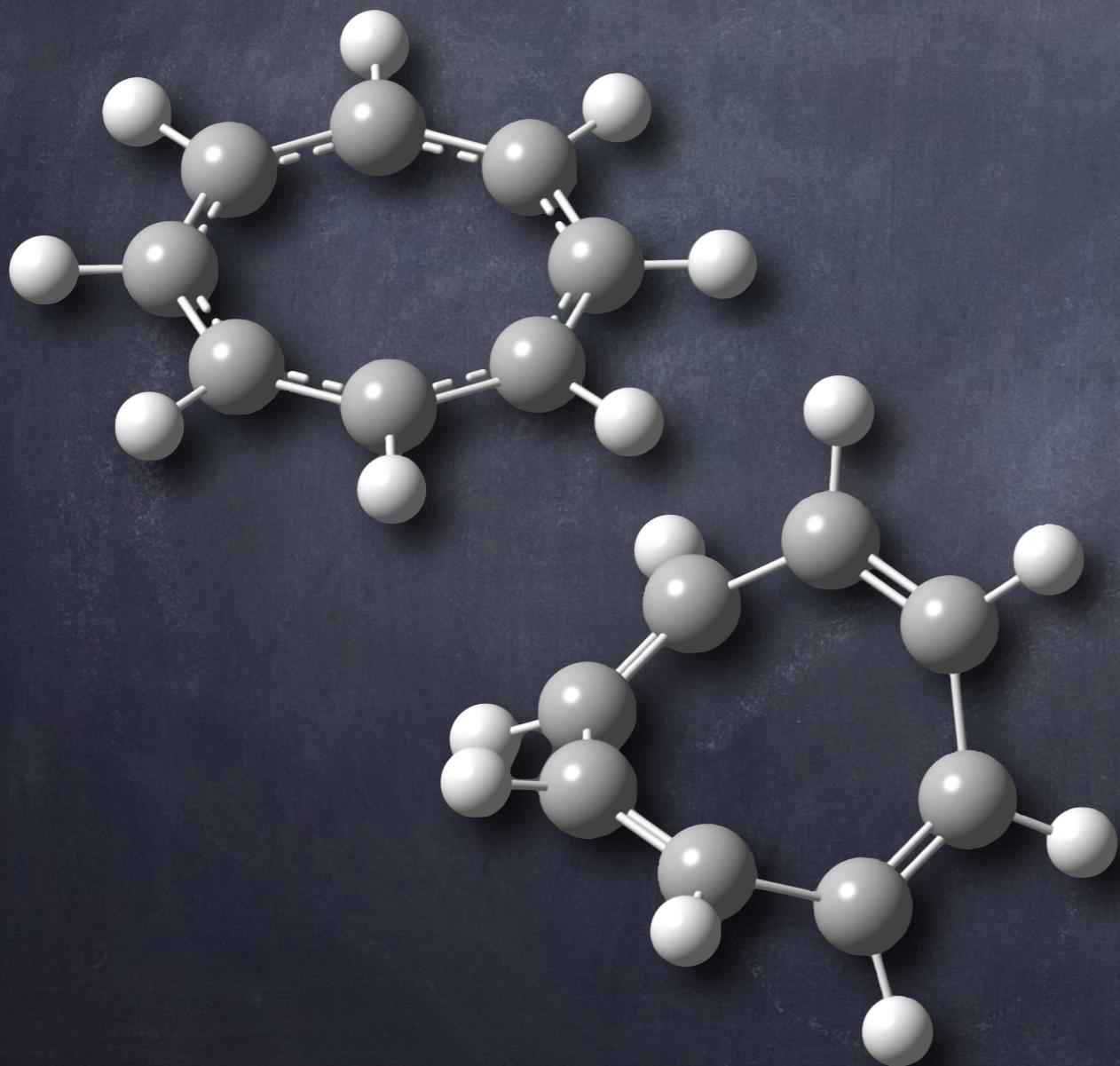
Conjugação e aromaticidade.



A diferença de energia entre a forma planar (**triplet**) e torcida (**singuleto**) é calculada como sendo de cerca de 81 kJ.mol^{-1} (MP2/6-311G *). Assim, no estado fundamental, a molécula existirá na forma torcida. No entanto, os cálculos permitem também concluir que, se a forma torcida for excitada e formar a espécie triplet, a geometria planar será a mais estável, porque será aromática.

Teoria de Orbitais Moleculares

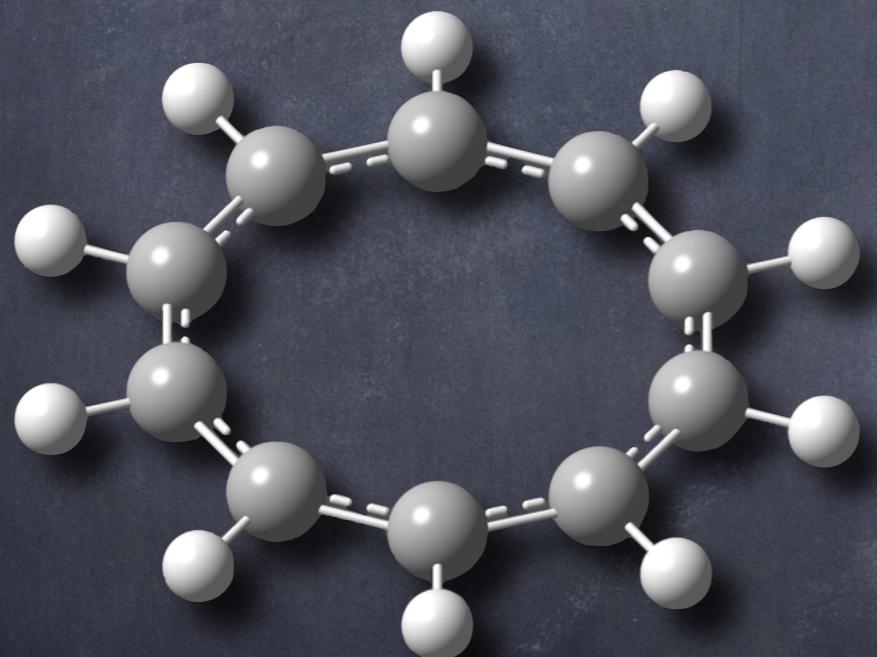
Conjugação e aromaticidade.



- A diferença de energia entre a forma planar (**triplet**) e torcida (**singuleto**) é calculada como sendo de cerca de 81 kJ.mol^{-1} (MP2/6-311G *). Assim, no estado fundamental, a molécula existirá na forma torcida.
- A forma torcida apresenta ângulos próximos de 120° , enquanto que a forma planar apresenta ângulos de 135° . Esta diferença contribui também muito para o valor da energia da molécula.

Teoria de Orbitais Moleculares

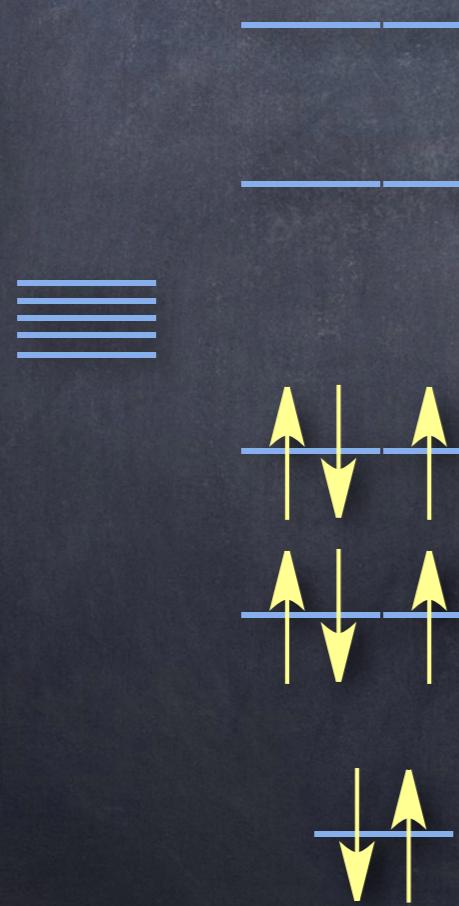
Conjugação e aromaticidade.



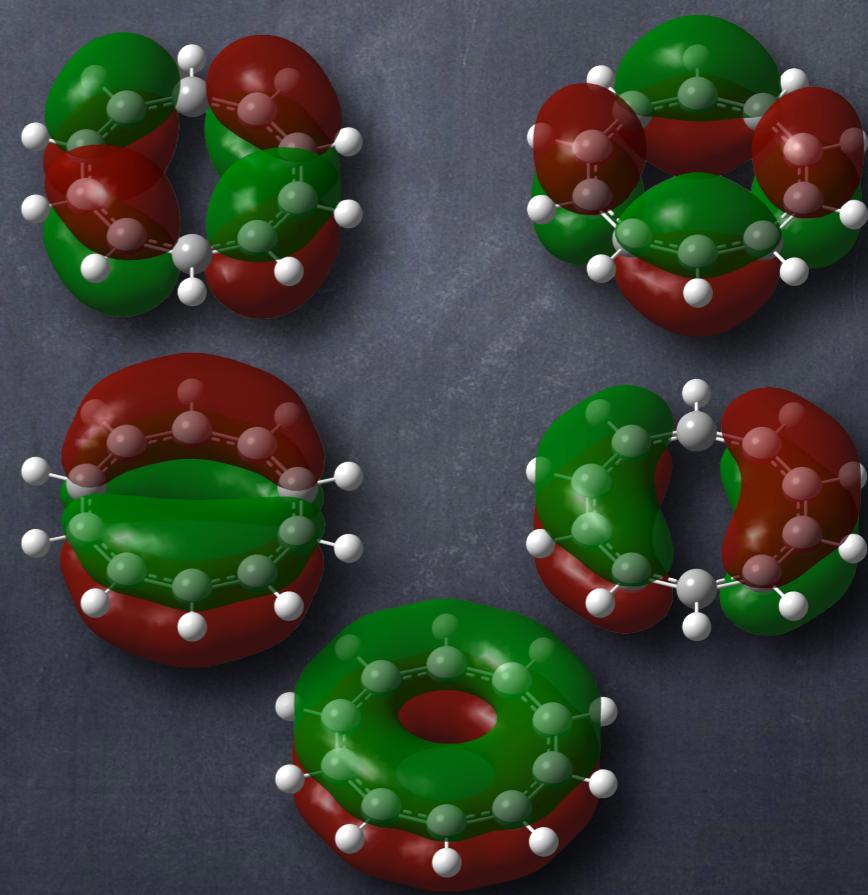
- E o que esperar do ciclodecapentaeno (estrutura ao lado)?
- Esta molécula possui dez eletrões no sistema π . Assim, e se a simetria das orbitais se mantiver semelhante ao benzeno e ao ciclooctatetraeno planar, todos os eletrões deveriam estar emparelhados. Nesse caso a molécula deveria ser aromática.
- Vejamos as orbitais calculadas e o diagrama de energias respectivo.

Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

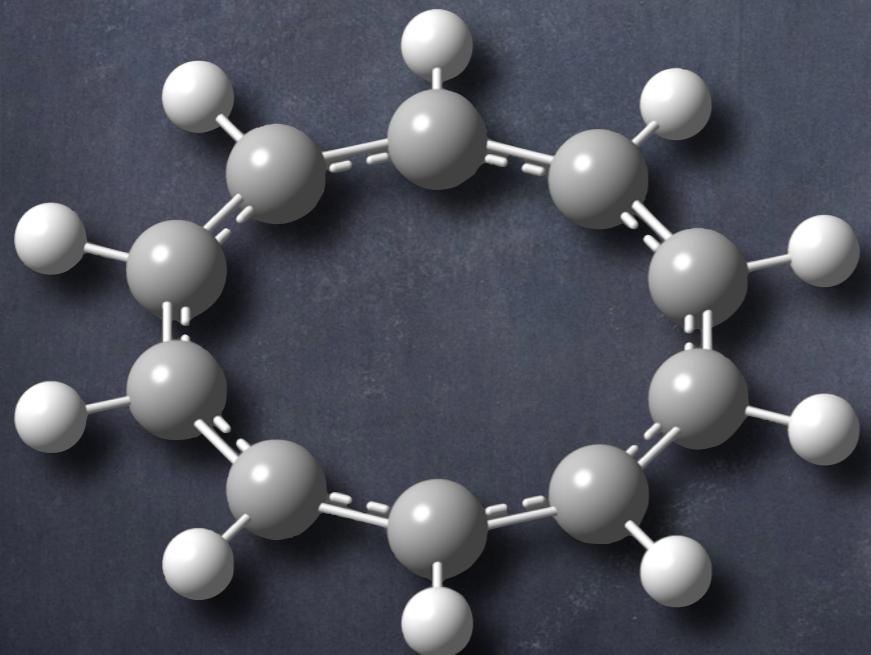


Orbitais π ocupadas



Teoria de Orbitais Moleculares

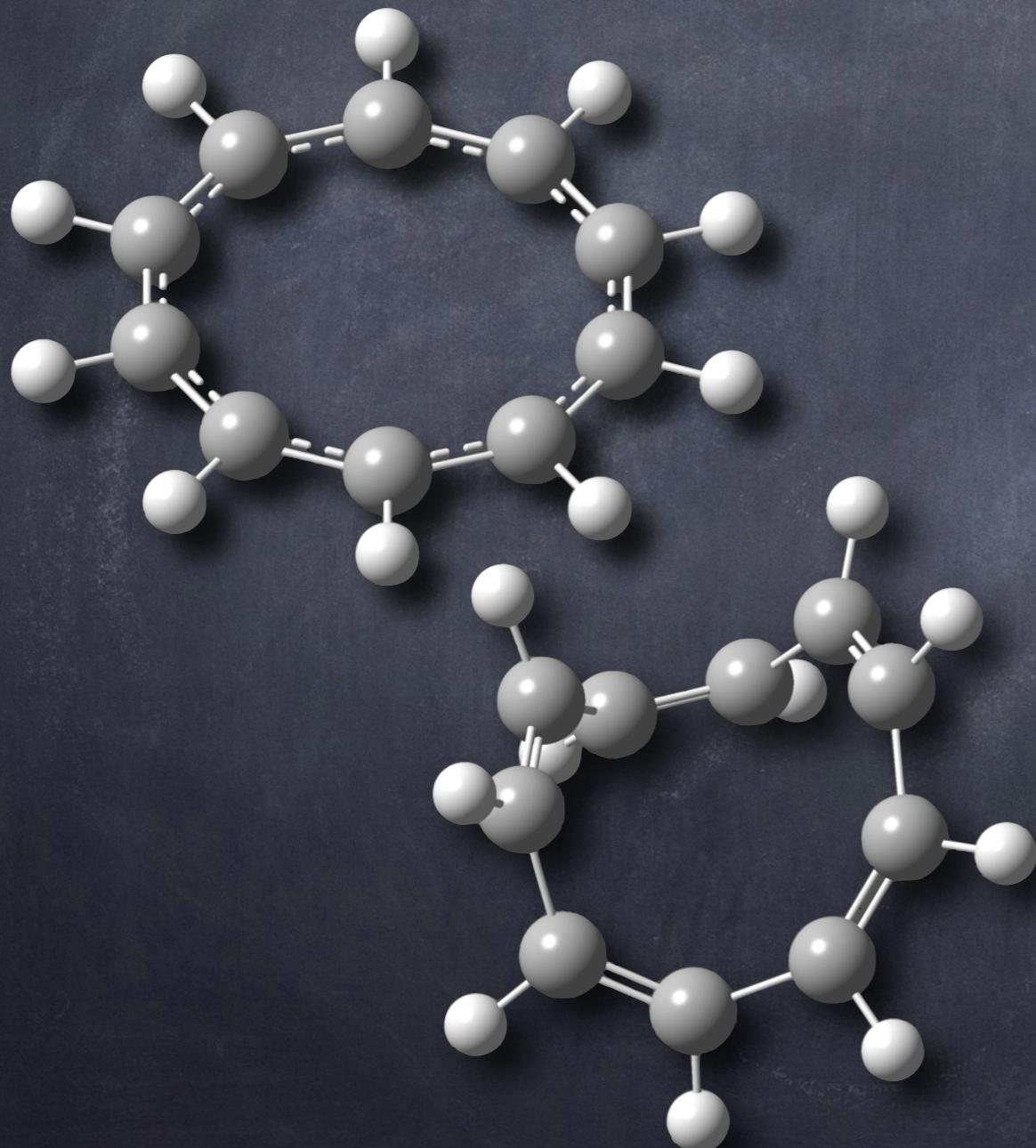
● Conjugação e aromaticidade.



● O ciclodecapentaeno planar é de facto **aromático**. No entanto, a estabilização energética resultante da **aromaticidade** não é suficiente para compensar a **distorção angular** imposta aos átomos de carbono, de modo a manterem o **decágono regular** (ângulos de 144°).

Teoria de Orbitais Moleculares

● Conjugação e aromaticidade.



- O ciclodecapentaeno planar é de facto aromático. No entanto, a estabilização energética resultante da aromaticidade não é suficiente para compensar a distorção angular imposta aos átomos de carbono, de modo a manterem o decágono regular (ângulos de 144°).
- Assim, a molécula é mais estável (cerca de 46 kJ.mol⁻¹ - MP2/6-311G*) na forma torcida, perdendo a aromaticidade.

Teoria de Orbitais Moleculares

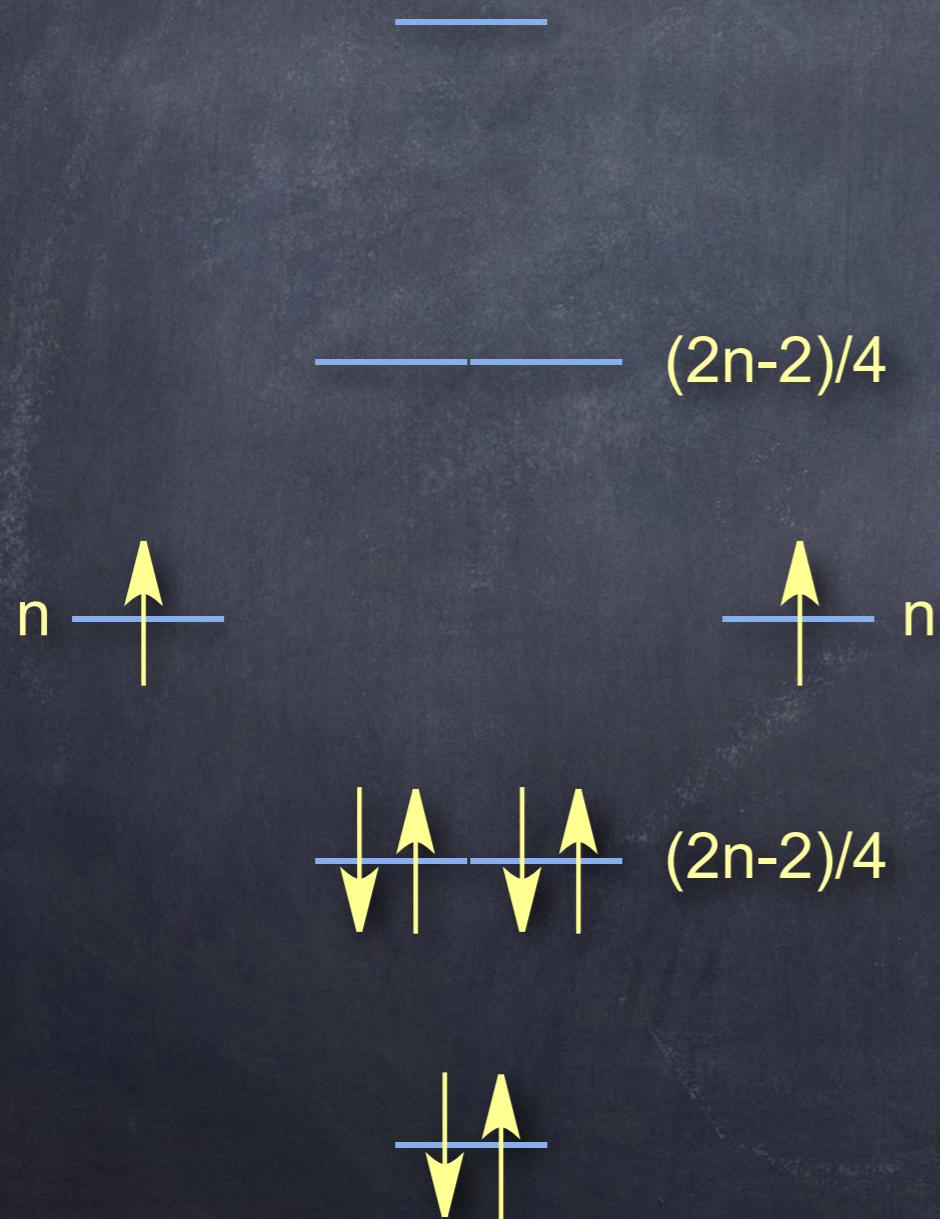
Conjugação e aromaticidade.



Se pensarmos em moléculas maiores, cíclicas, planares e com ligações duplas conjugadas, **chegaremos sempre à conclusão** que, devido à simetria molecular, a primeira OM do sistema π será única (interferência **construtiva** de todas as OAs), seguindo-se diversos pares de OMs degeneradas, e uma última OM única (interferência **destrutiva** de todas as OAs).

Teoria de Orbitais Moleculares

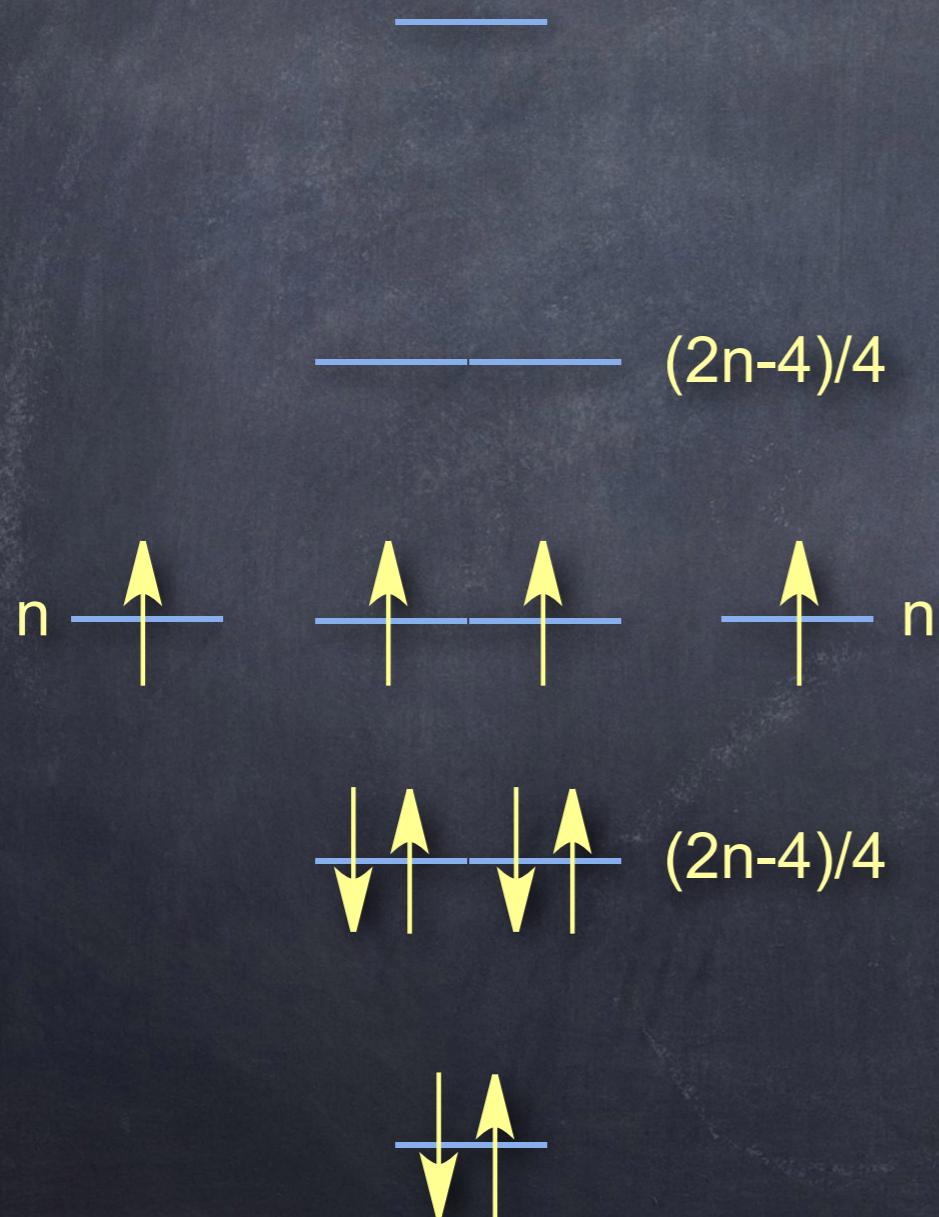
Conjugação e aromaticidade.



- No caso de n (número natural igual a metade do número de orbitais atómicas que formam o sistema π) ser ímpar, o diagrama geral de energias será como apresentado ao lado.
- Neste caso haverá sempre emparelhamento de todos os eletrões, sendo a multiplicidade igual a 1. Assim, as moléculas serão aromáticas se a geometria puder ser planar (isto é, a distorção angular não pode ser muito elevada).

Teoria de Orbitais Moleculares

Conjugação e aromaticidade.



- No caso de n ser par, o diagrama geral de energias será como apresentado ao lado.
- Neste caso haverá sempre dois eletrões desemparelhados, sendo a multiplicidade igual a 3. Então, as moléculas serão anti-aromáticas.
- Seriam aromáticas se existissem em estado tripleto.

Teoria de Orbitais Moleculares

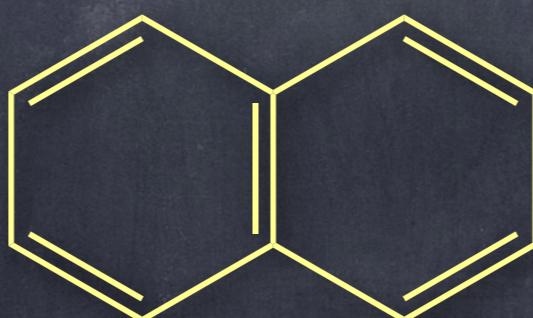
• Conjugação e aromaticidade.

- Erich Hückel (1896 - 1980) propôs uma fórmula geral para determinar se um determinado sistema é aromático ou anti-aromático.
- Um sistema cíclico e planar, formado por ligações duplas conjugadas, será aromático se o número de eletrões no sistema π for igual a $4n+2$ (com $n \geq 0$).
- O sistema será anti-aromático se o número de eletrões no sistema π for igual a $4n$ (com $n \geq 1$).

Teoria de Orbitais Moleculares

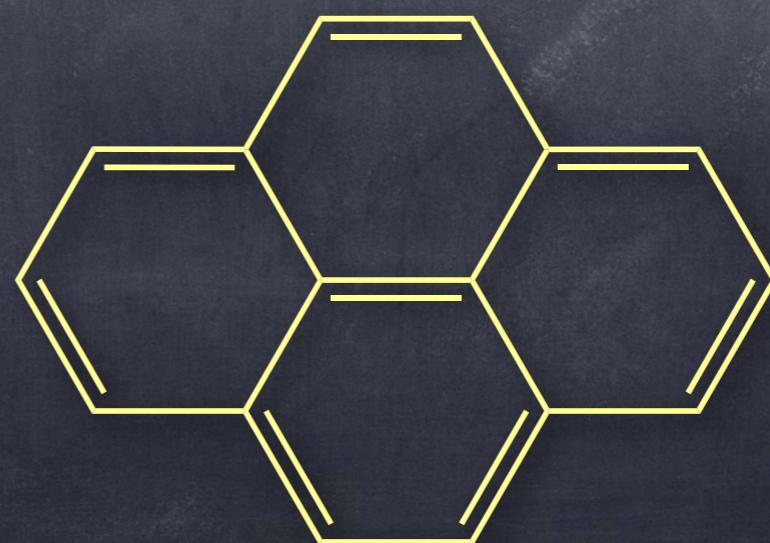
• Conjugação e aromaticidade.

- Erich Hückel (1896 - 1980) propôs uma fórmula geral para determinar se um determinado sistema é aromático ou anti-aromático.
- É muito importante perceber que esta fórmula só se aplica a sistemas formados por um único anel. Em sistemas com anéis fundidos (caso do naftaleno - dez eletrões π), a regra funciona mas por razões diferentes. De facto, no naftaleno as OM_s HOMO e HOMO-1 não são degeneradas.



Teoria de Orbitais Moleculares

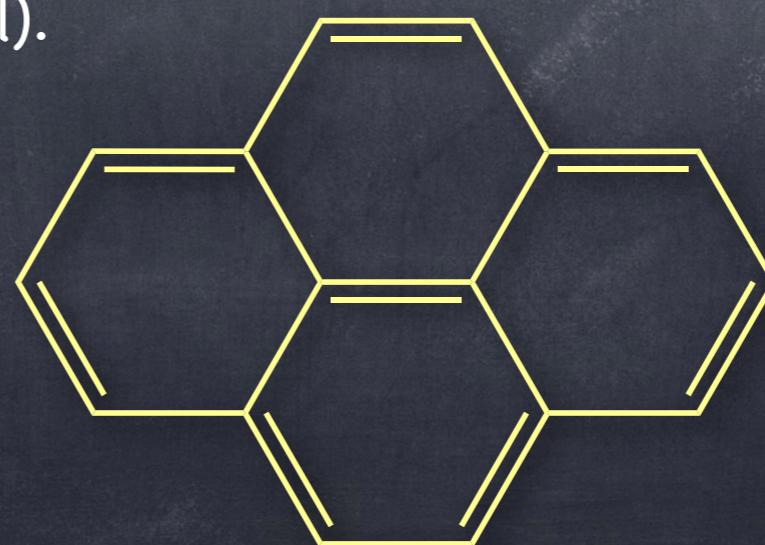
- Conjugação e aromaticidade.
- É muito importante perceber que esta fórmula só se aplica a sistemas formados por um único anel. Em sistemas com anéis fundidos (caso do naftaleno – dez eletrões π), a regra funciona mas por razões diferentes. De facto, no naftaleno as OMs HOMO e HOMO-1 não são degeneradas.
- E o seguinte composto?



Teoria de Orbitais Moleculares

• Conjugação e aromaticidade.

- É muito importante perceber que esta fórmula só se aplica a sistemas formados por um único anel. Em sistemas com anéis fundidos (caso do naftaleno - dez eletrões π), a regra funciona mas por razões diferentes. De facto, no naftaleno as OMs HOMO e HOMO-1 não são degeneradas.
- Do mesmo modo, o pireno, que apresenta 16 eletrões π , é também um composto aromático. Como no naftaleno, as OMs HOMO e HOMO-1 não são degeneradas, pelo que não há necessidade de formação dum estado tripleno (no estado fundamental).



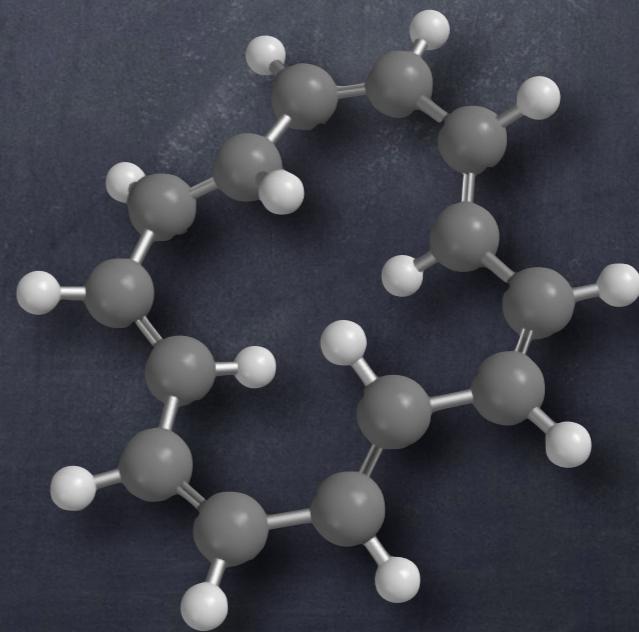
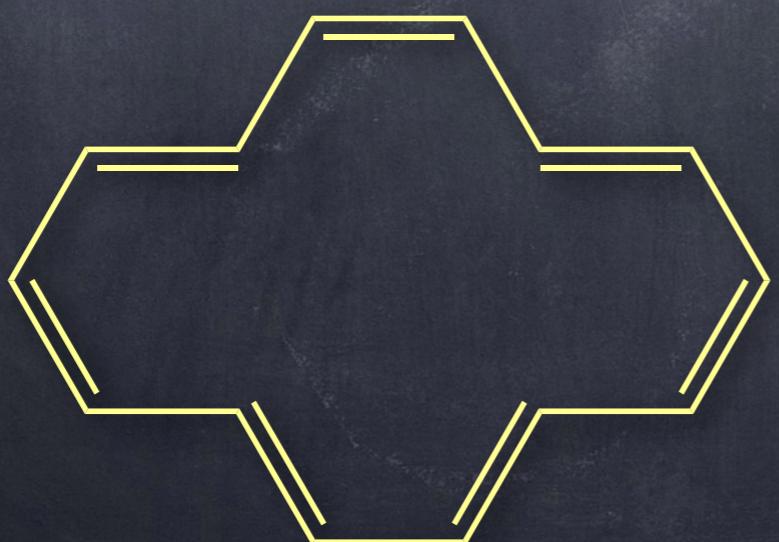
Teoria de Orbitais Moleculares

- ⦿ Conjugação e aromaticidade.
- ⦿ A conclusão é que a regra de Hückel é útil. No entanto, é necessário compreender que resulta dum a situação especial de simetria molecular. Sempre que essa simetria é quebrada, a regra pode ou não funcionar. E, nestes casos, quando funciona é, geralmente, por razões distintas daquelas que a originaram!

Teoria de Orbitais Moleculares

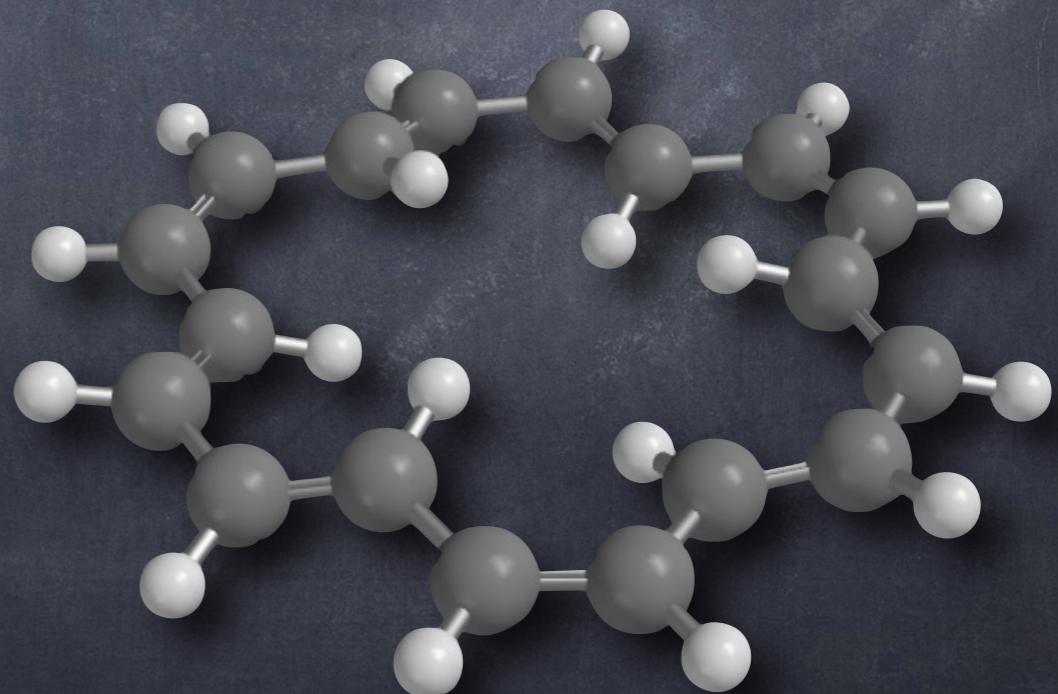
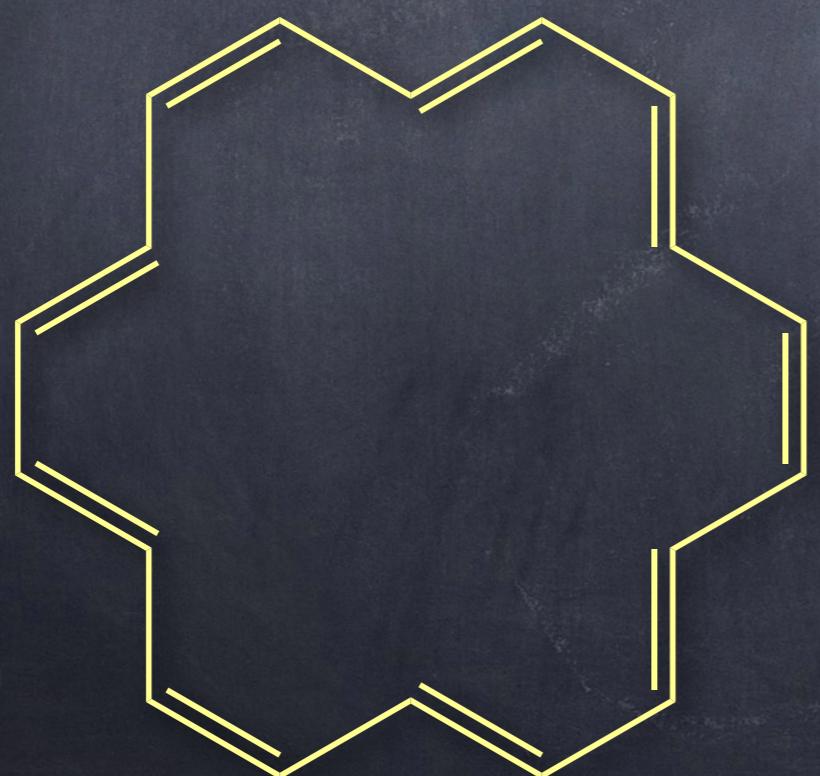
Conjugação e aromaticidade.

- Moléculas cíclicas conjugadas com um número grande de átomos, podem ou não ser aromáticas devido às distorções angulares ou repulsões estéreas que possam existir.
- Por exemplo, o [14]-anuleno, que deveria ser aromático segundo a regra de Hückel, de facto não é, devido à enorme repulsão estérica existente entre os átomos de hidrogénio do interior da molécula. Essa repulsão obriga a molécula a afastar-se demasiado da planaridade, perdendo a aromaticidade.



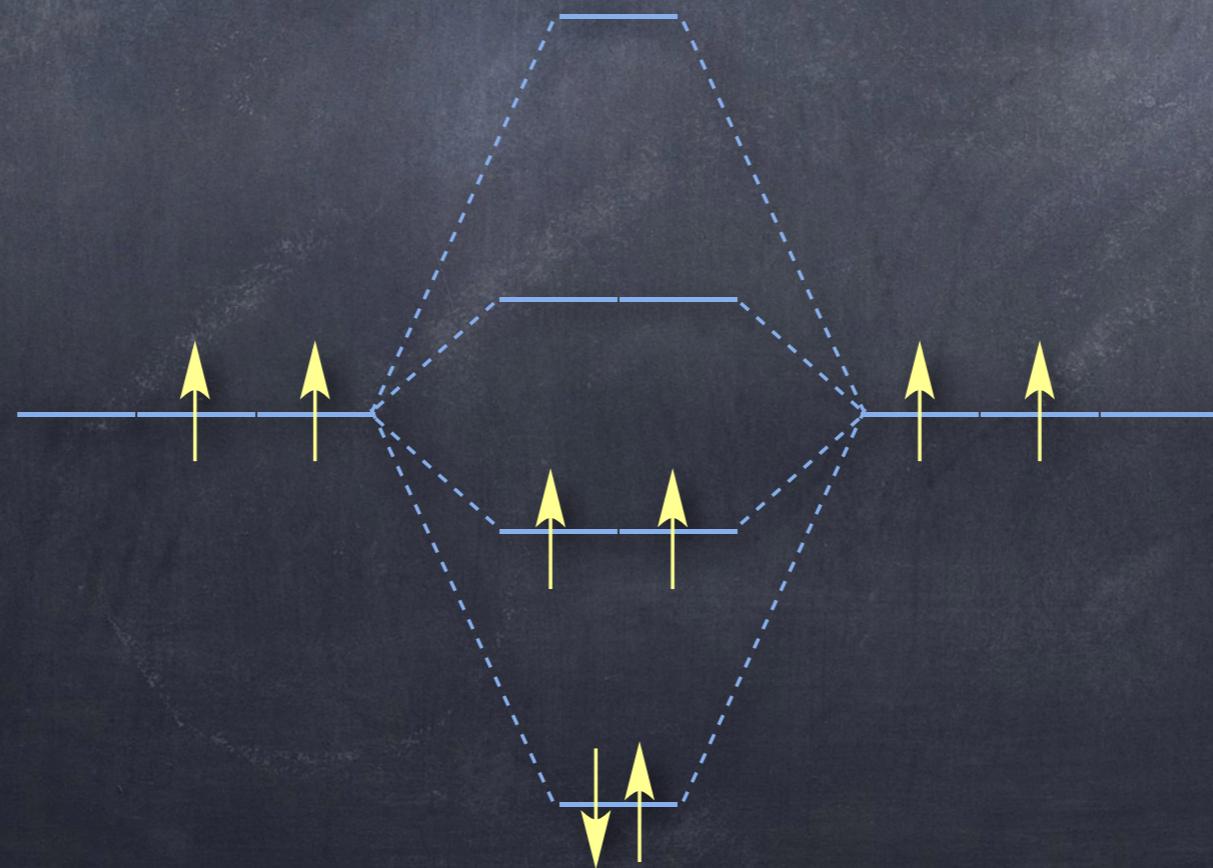
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Por outro lado, o [18]-anuleno, que possui um tamanho de anel tal que já permite o afastamento entre os átomos de hidrogénio interiores, mantém-se quase planar, apresentando **características aromáticas**.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Interessante é também imaginar o que acontecerá se o benzeno (aromático) for ionizado, por remoção de dois eletrões $[C_6H_6]^{2+}$, formando uma espécie com quatro eletrões π . Nesta situação, o benzeno adquire características anti-aromáticas.



Teoria de Orbitais Moleculares

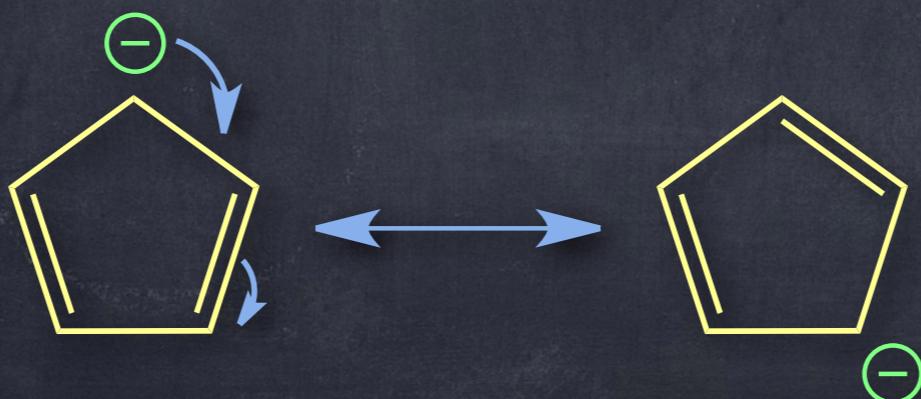
- ⦿ Conjugação e aromaticidade.
- ⦿ Interessante é também imaginar o que acontecerá se o benzeno (aromático) for ionizado, por remoção de dois eletrões $[C_6H_6]^{2+}$, formando uma espécie com quatro eletrões π . Nesta situação, o benzeno adquire características anti-aromáticas.
- ⦿ Sendo assim, qual será a estrutura do ião $[C_6H_6]^{2+}$?
- ⦿ Vamos pensar noutro ião, com a fórmula molecular $[C_5H_5]^-$. Será aromático ou não?
- ⦿ A fórmula estrutural encontra-se abaixo:



Teoria de Orbitais Moleculares

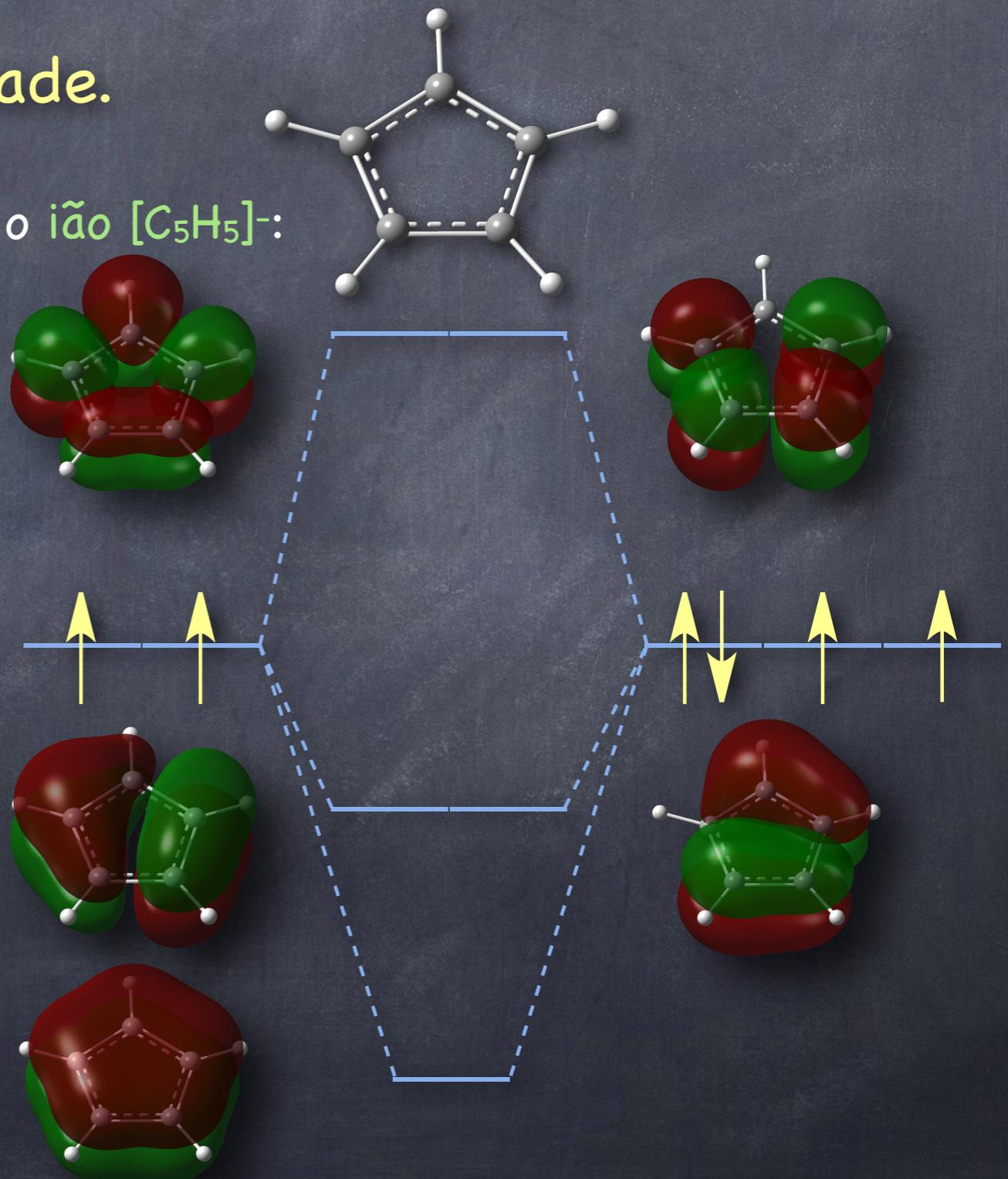
Conjugação e aromaticidade.

- Interessante é também imaginar o que acontecerá se o benzeno (aromático) for ionizado, por remoção de dois eletrões $[C_6H_6]^{2+}$, formando uma espécie com quatro eletrões π . Nesta situação, o benzeno adquire características anti-aromáticas.
- Sendo assim, qual será a estrutura do ião $[C_6H_6]^{2+}$?
- Vamos pensar noutro ião, com a fórmula molecular $[C_5H_5]^-$. Será aromático ou não?
- A fórmula estrutural encontra-se abaixo, mas podemos desenhar 5 configurações eletrónicas equivalentes. Exemplifica-se apenas com duas:



Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Vejamos as OMs calculadas para o ião $[C_5H_5]^-$:



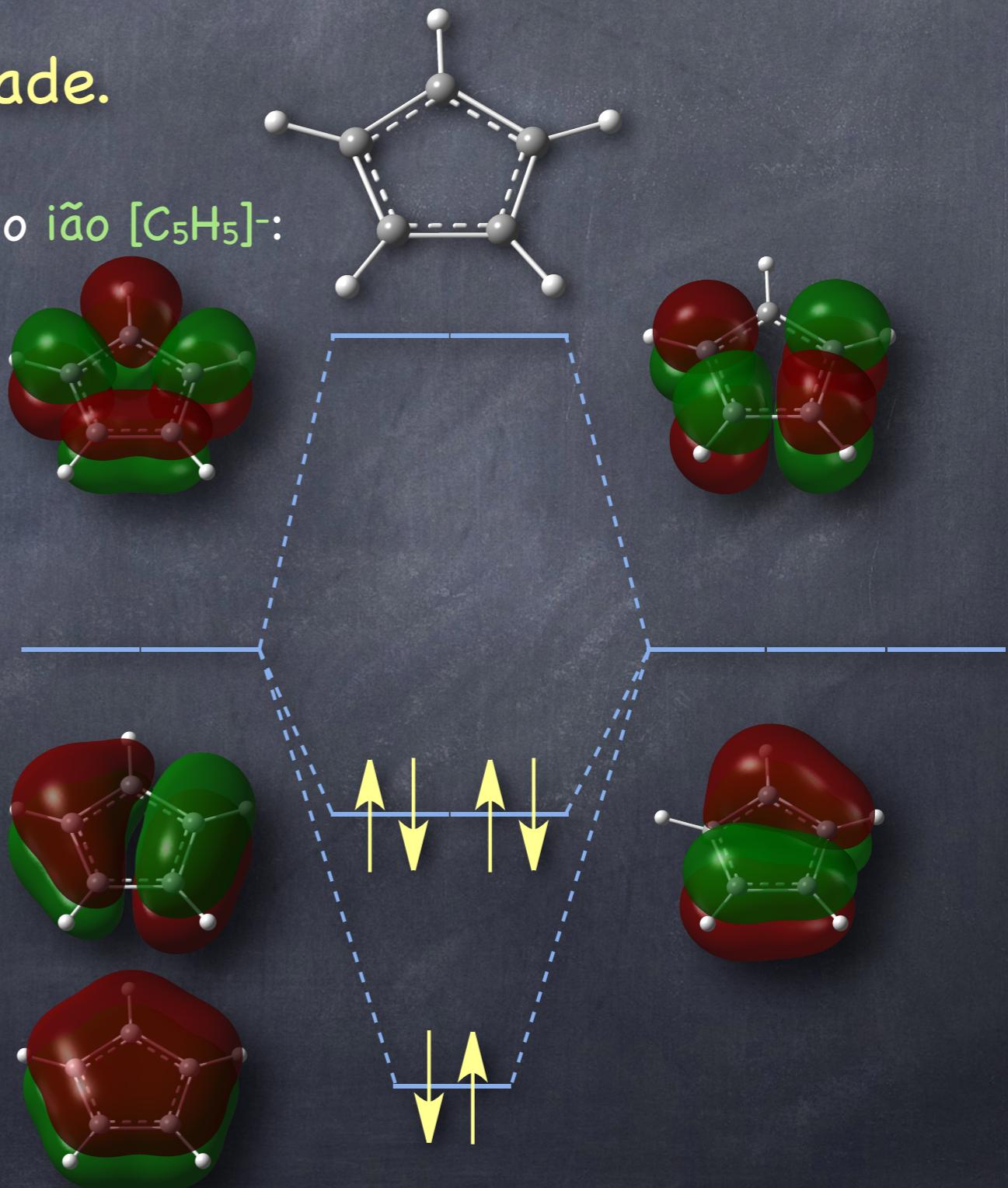
Teoria de Orbitais Moleculares

Conjugação e aromaticidade.

Vejamos as OMs calculadas para o ião $[C_5H_5]^-$:

Vemos que a partir de 5 OAs formam-se 5 OMs. Como há um total de seis eletrões, três delas são ocupadas, com o mesmo padrão descrito para o benzeno, sendo duas anti-ligantes e desocupadas.

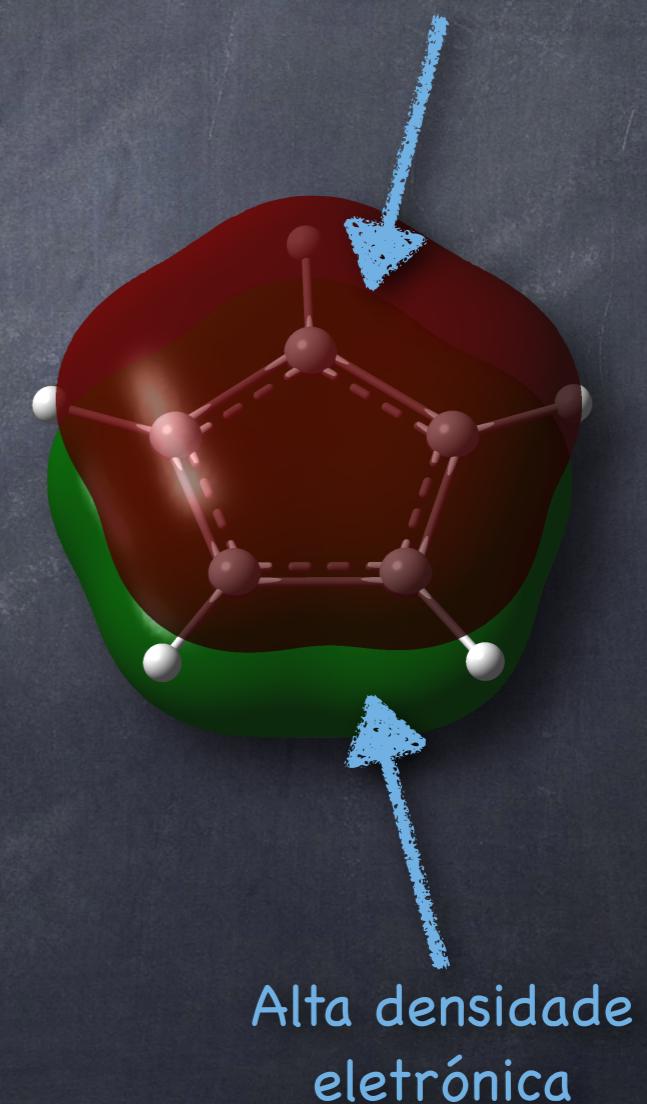
Ou seja, tanto a forma das OMs como o padrão de energias indicam que o ião é aromático.



Teoria de Orbitais Moleculares

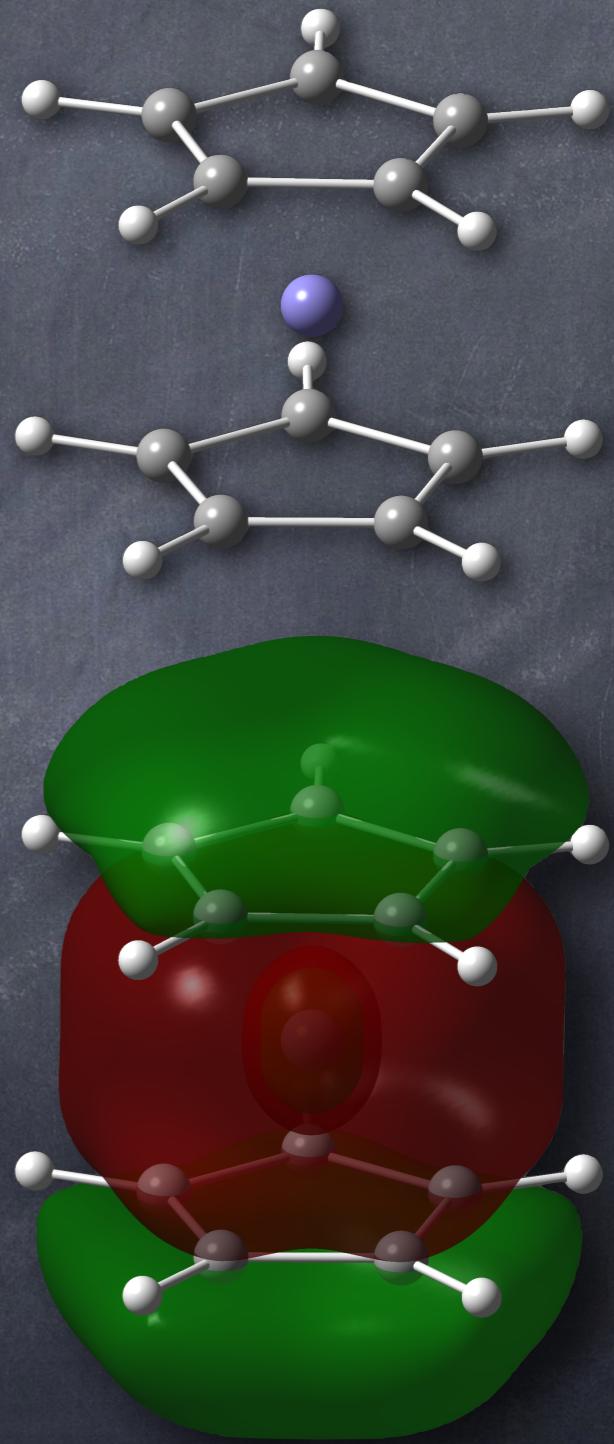
Conjugação e aromaticidade.

- Como o ião $[C_5H_5]^-$ possui carga negativa, apresenta duas zonas de alta densidade eletrónica, acima e abaixo do plano do anel, como marcado na figura ao lado.
- Esta densidade eletrónica é facilmente partilhada com aceitadores eletrónicos (ácidos de Lewis) como, por exemplo, iões metálicos. Um caso bem conhecido é a partilha de electrões com iões Fe^{2+} .
- O produto é um composto neutro, cristalino, designado por ferroceno, e que pertence à família de complexos organometálicos genericamente designados por complexos sandwich.



Teoria de Orbitais Moleculares

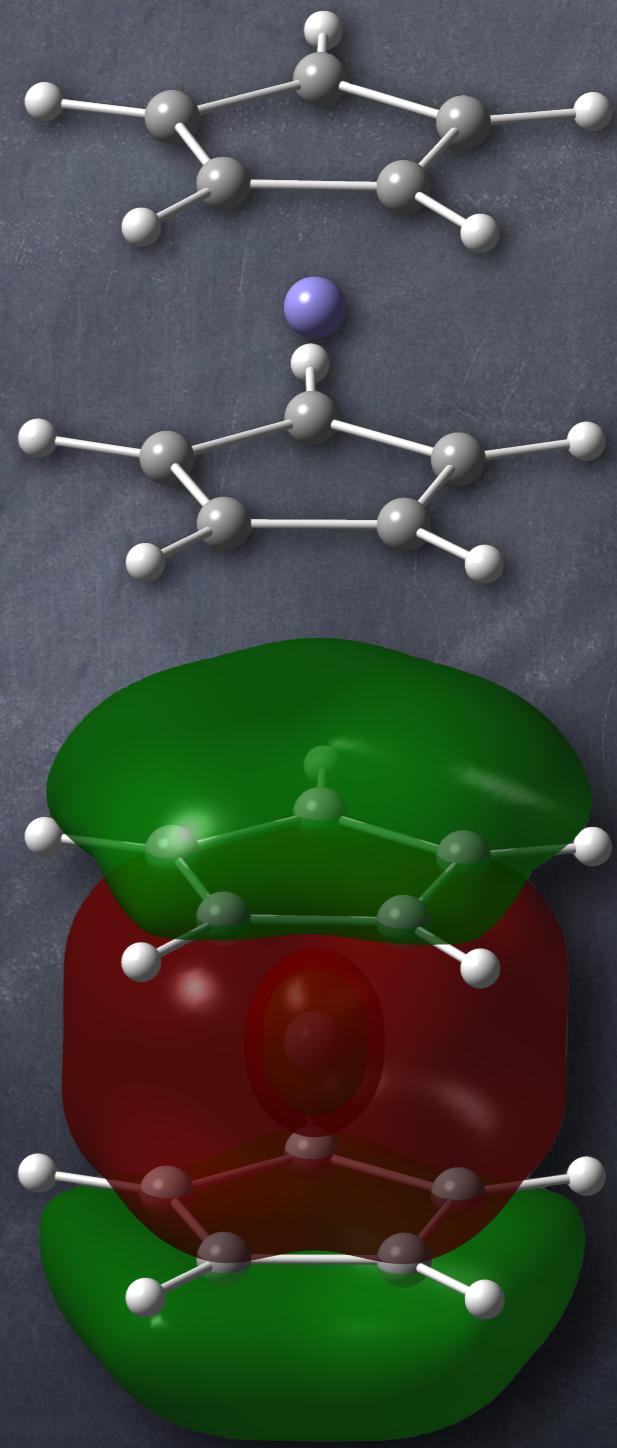
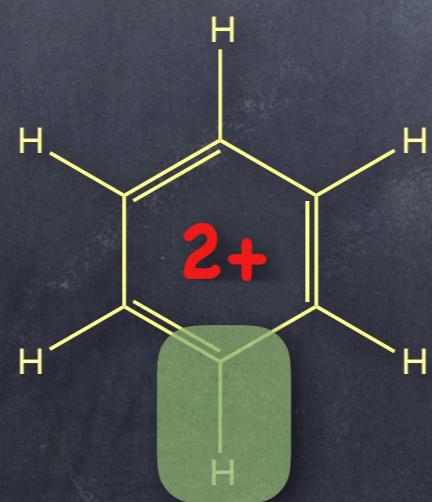
- Conjugação e aromaticidade.
- Complexos sandwich.
- Ao lado vemos a estrutura da molécula de ferroceno, assim como uma das suas OMs, que evidencia claramente a participação dos sistemas π dos dois ciclopentadienilos nas ligações com o átomo central de ferro.



Teoria de Orbitais Moleculares

Conjugação e aromaticidade.

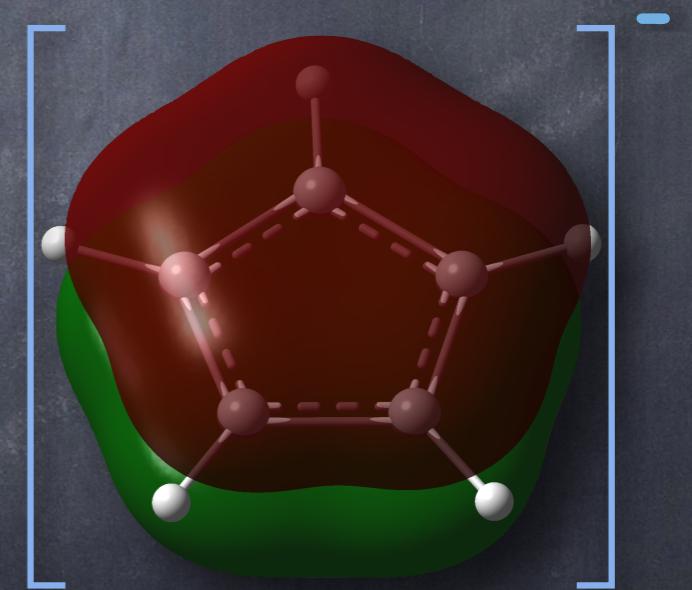
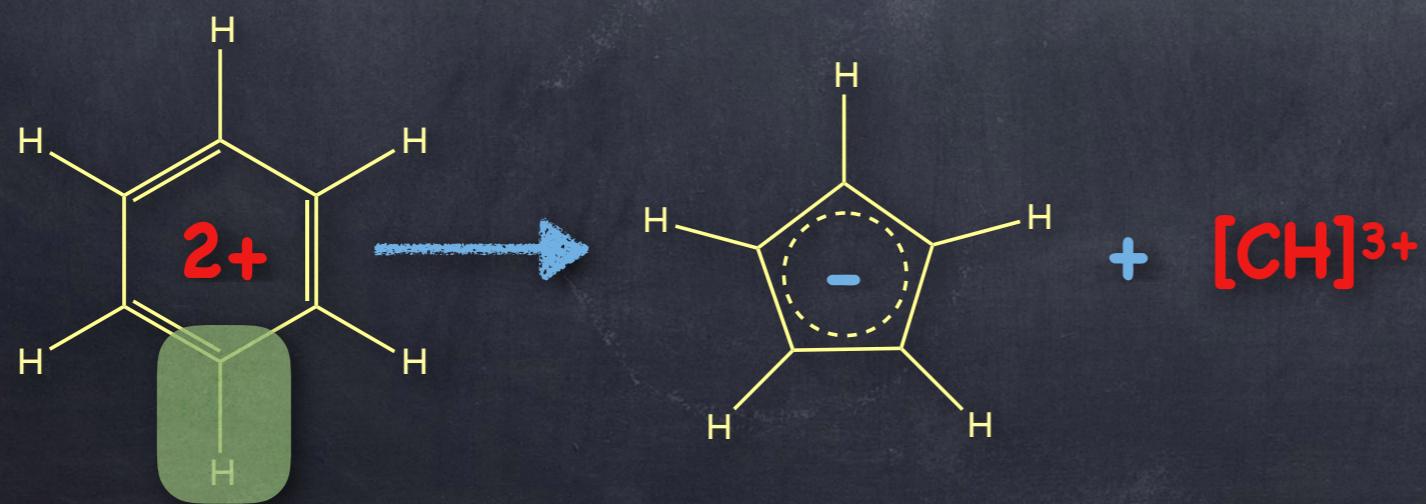
- E que é que estes complexos têm a ver com o ião $[C_6H_6]^{2+}$?
- Imagine-se que deste ião retiramos um dos átomos de carbono, com o respetivo átomo de hidrogénio ligado, na forma de $[CH]^{3+}$.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.

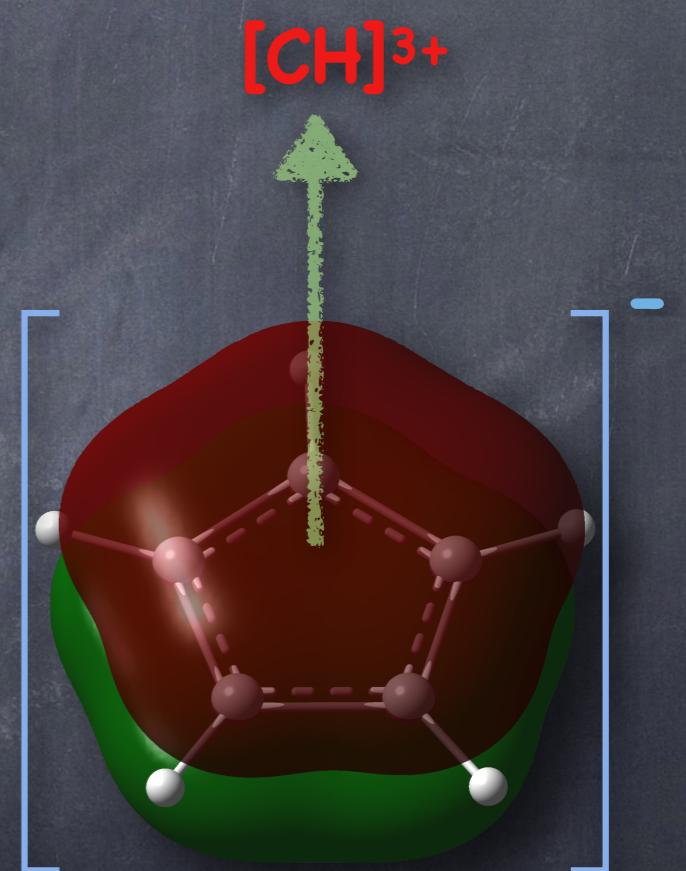
- E que é que estes complexos têm a ver com o ião $[C_6H_6]^{2+}$?
- Imagine-se que deste ião retiramos um dos átomos de carbono, com o respetivo átomo de hidrogénio ligado, na forma de $[CH]^{3+}$.
- O que resta da estrutura será o ião ciclopentadienilo $[C_5H_5]^-$, que já vimos que é aromático.



Teoria de Orbitais Moleculares

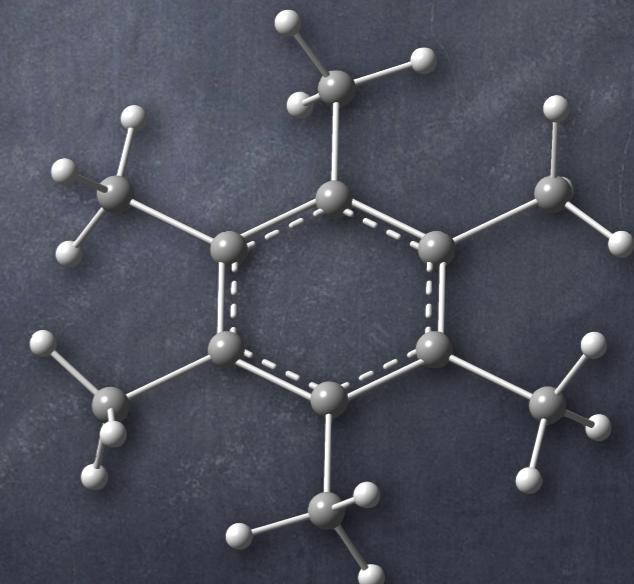
Conjugação e aromaticidade.

- E que é que estes complexos têm a ver com o ião $[C_6H_6]^{2+}$?
- Imagine-se que deste ião retiramos um dos átomos de carbono, com o respetivo átomo de hidrogénio ligado, na forma de $[CH]^{3+}$.
- O que resta da estrutura será o ião ciclopentadienilo $[C_5H_5]^-$, que já vimos que é aromático.
- E onde colocamos o grupo $[CH]^{3+}$?
- Este grupo comporta-se como o ião Fe^{2+} no ferroceno, colocando-se no centro do anel, ligando-se através do sistema π .



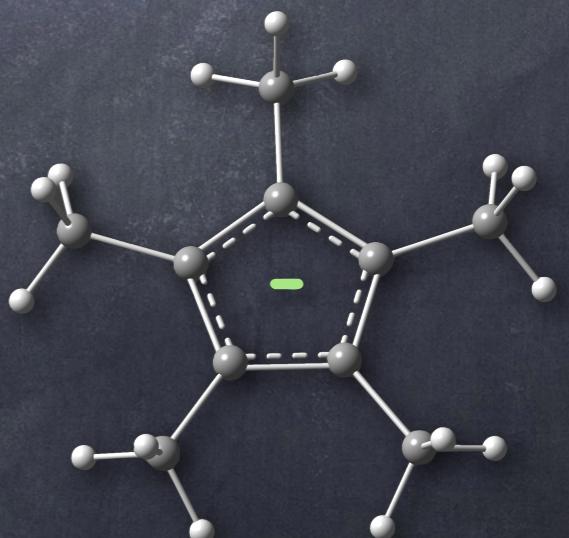
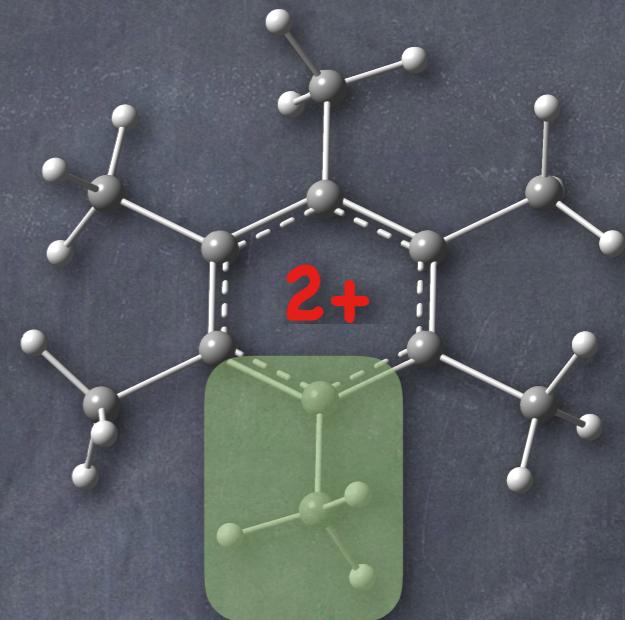
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Esta situação não é uma mera curiosidade teórica. De facto, esta estrutura é conhecida, apesar de o composto de partida não ser o benzeno. Por facilidade de síntese, utilizou-se o hexametilbenzeno (ao lado).



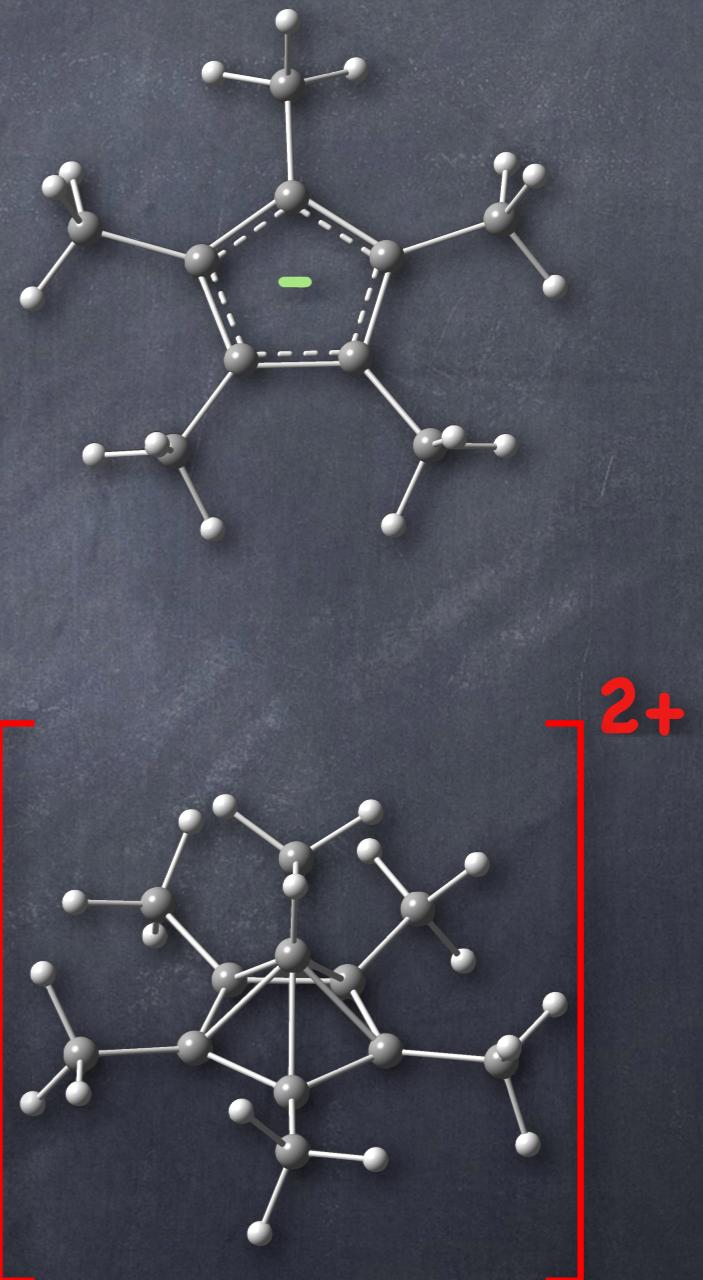
Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Esta situação não é uma mera curiosidade teórica. De facto, esta estrutura é conhecida, apesar de o composto de partida não ser o benzeno. Por facilidade de síntese, utilizou-se o hexametilbenzeno (ao lado).
- Quando se removem dois eletrões, esta espécie torna-se anti-aromática, tendo necessidade de se rearranjar estruturalmente. Agora, em vez dum grupo $[CH]^{3+}$, retiramos um grupo $[CH_3C]^{3+}$, formando-se o ião ao lado.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Conjugação e aromaticidade.
- Esta situação não é uma mera curiosidade teórica. De facto, esta estrutura é conhecida, apesar de o composto de partida não ser o benzeno. Por facilidade de síntese, utilizou-se o hexametilbenzeno (ao lado).
- Quando se removem dois eletrões, esta espécie torna-se anti-aromática, tendo necessidade de se rearranjar estruturalmente. Agora, em vez dum grupo $[CH]^{3+}$, retiramos um grupo $[CH_3C]^{3+}$, formando-se o ião ao lado.
- O grupo $[CH_3C]^{3+}$ irá recolocar-se ao centro do anel, originando o ião apresentado.



Teoria de Orbitais Moleculares

Conjugação e aromaticidade.

- Como vemos, o produto é aromático, mas o número de átomos de carbono envolvidos no sistema π é apenas cinco. O sistema é aromático porque possui seis eletrões no sistema π .
- Esta estrutura foi sintetizada e isolada na forma de sal, em que o contra-íão é o $[SbF_6]^-$.

