

# Efeito indutivo e mesomérico

Notas de aula do Módulo 2 da disciplina QUI022 (Química Orgânica), ministrada na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) pelo professor Lucas Raposo Carvalho, no 2º semestre de 2024.

Lucas Raposo Carvalho

Atualizado pela última vez em: 30 de agosto de 2024

## Referências principais

1. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A.. (2018). Química Orgânica (12ª ed.). LTC;
2. ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. (2018). Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente (7ª ed.). Bookman;
3. CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. (2012). Organic Chemistry (2ª ed.). Oxford University Press.

## Conteúdo

<b>Aula 3 (21/08/2024) – Efeito indutivo</b>	<b>2</b>
1.1 Motivação e utilidade . . . . .	2
1.2 Efeito indutivo . . . . .	2
1.3 Hiperconjugação . . . . .	5
<b>Aula 4 (27/08/2024) – Efeito mesomérico</b>	<b>8</b>
2.1 Falhas nos modelos anteriores . . . . .	8
2.2 A conjugação- $(sp^3/\pi), (p/\pi^*)$ (“ressonância”) . . . . .	10
<b>Aula 5 (28/08/2024) – Efeito mesomérico</b>	<b>13</b>
3.1 Modos de conjugação . . . . .	13
3.2 Regras para representação . . . . .	14
3.3 Conjugação e estabilidade . . . . .	17

## ※ Aula 3 (21/08/2024)

### 1.1 Motivação e utilidade

O Módulo 1 tratou sobre a evolução do entendimento de ligações químicas, desde as fórmulas de Lewis até conceitos de mecânica quântica, formações de orbitais moleculares e hibridações de orbitais. Nesse módulo, foi discutido que o principal elemento de ligações químicas são os elétrons de cada átomo.

De forma similar, os elementos principais de reações químicas são os elétrons das diferentes moléculas que irão reagir. Dessa forma, o Módulo 2 objetiva identificar as regiões de alta ou baixa densidade eletrônica em moléculas, para facilitar a identificação e previsão de regiões nas quais as reações irão ocorrer.

Especificamente, existem duas maneiras de se prever densidades eletrônicas em Química Orgânica. Uma delas envolve a comparação entre a **eletronegatividade** ( $\chi$ ) dos átomos envolvidos em uma ligação química, e é denominada **efeito indutivo**. A outra envolve a identificação da deslocalização eletrônica ao longo de orbitais por **conjugação**, e é denominada **efeito mesomérico** ou **ressonância**.

### 1.2 Efeito indutivo

Como a propriedade atômica principal a ser analisada no efeito indutivo clássico é a eletronegatividade, a Tabela 1 (ALLEN, 1989; HAYNES; LIDE; BRUNO, 2015) servirá de guia para as discussões futuras.

Tabela 1: Valores de eletronegatividade ( $\chi$ ), na escala de Pauling, de alguns átomos importantes em Química Orgânica.

Elemento	$\chi$	Elemento	$\chi$	Elemento	$\chi$
F	3,98	Br	2,96	H	2,20
O	3,44	I	2,66	P	2,19
Cl	3,16	S	2,58	B	2,04
N	3,04	C	2,55	Si	1,90

De modo similar ao Módulo 1, deve-se saber representar as moléculas utilizando as fórmulas de Lewis. Além disso, a representação deve conter os elétrons em orbitais não-ligantes – *i.e.*, não compartilhados – de cada átomo, quando existirem.

## Adendo

Quando se representa as ligações químicas nas fórmulas de Kekulé ou linha-ângulo, tem-se a impressão de que as densidades eletrônicas são estáticas. Ou seja, as representações não demonstram **deslocamentos** nas nuvens eletrônicas por consequência de diferenças de eletronegatividade, como sabemos que acontece na vida real.

Sendo assim, a análise da diferença de eletronegatividade é essencial para que esse obstáculo gráfico, por assim dizer, seja sobrepujado.

Então, deve-se atribuir os valores de eletronegatividade aos átomos de interesse para cada estrutura. A comparação entre os valores de  $\chi$  irão informar se um determinado átomo possui **carga parcial<sup>1</sup> positiva**,  $\delta^+$ , ou **carga parcial negativa**,  $\delta^-$ . A presença de um  $\delta^-$  implica em uma **alta densidade eletrônica** e a de um  $\delta^+$ , em uma **baixa densidade eletrônica** (Figura 1).

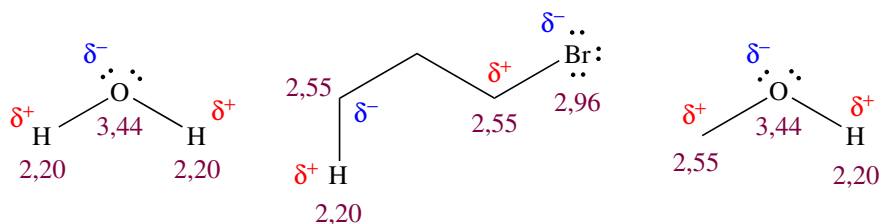


Figura 1: Valores de eletronegatividade (em roxo) dos compostos H<sub>2</sub>O (água), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br (brometo de propila ou bromopropano) e CH<sub>3</sub>OH (metanol) e atribuições de cargas parciais positivas ( $\delta^+$ ) e negativa ( $\delta^-$ ).

Percebe-se que átomos de carbono podem apresentar carga parcial positiva e negativa em um mesmo composto. No brometo de propila, embora o átomo de carbono seja mais eletronegativo que o átomo de hidrogênio, é menos que o de bromo.

A presença de cargas parciais em uma ligação química é a característica principal das **ligações polares**. Além disso, a presença de um  $\delta^+$  e um  $\delta^-$  na mesma ligação faz com que apresente um **momento de dipolo** ( $\vec{\mu}$ ) associado<sup>2</sup>, que sempre possui direção  $\delta^+ \rightarrow \delta^-$ .

<sup>1</sup>Denominam-se cargas *parciais* pelo fato do átomo não estar carregado de fato, ou seja, não possuir uma carga *formal*.

<sup>2</sup>A variação não nula do momento de dipolo,  $\Delta\vec{\mu} \neq 0$ , durante a vibração de uma ligação é um pré-requisito para que absorva radiação na região do infravermelho e, por consequência, para que possa ser analisada por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), que será abordada de forma breve em aulas futuras e que possui extrema importância para o campo de polímeros.

## Adendo

Existem três tipos de compostos importantes que serão discutidos nesse e em outros módulos da disciplina, que são os **carbocátions** (também chamados de **carbênios**), **carbânions** e **radicais**.

**Carbocátions** são carbonos com uma carga **formal** positiva. Por analogia, **carbânions** são carbonos com carga **formal** negativa. **Radicaís** são espécies contendo ao menos um átomo com um **orbital semi-preenchido** (Figura 2).

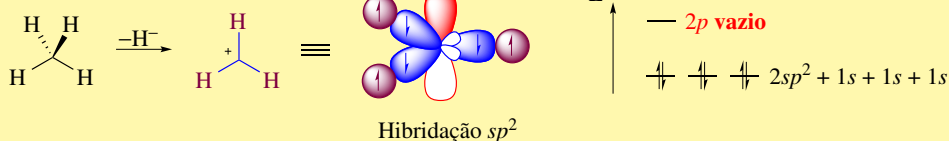
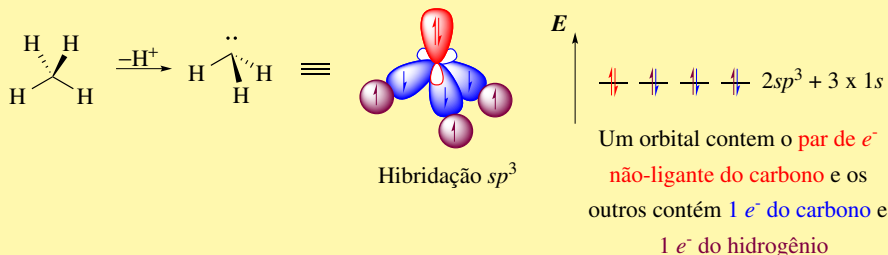
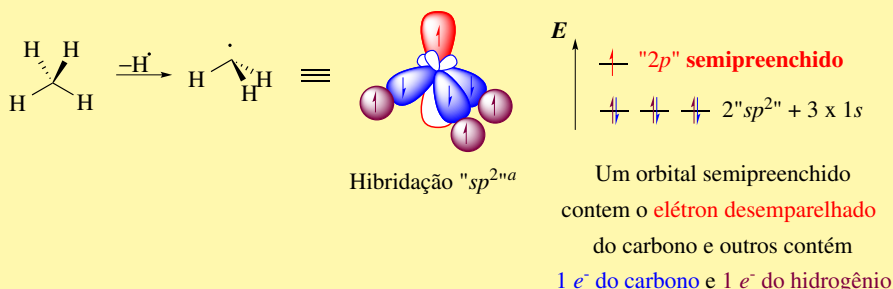
a. Carbocátion metílico ( $\text{CH}_3^+$ )b. Carbânion metílico ( $\text{CH}_3^-$ )c. Radical metil ( $\text{CH}_3^\cdot$ )

Figura 2: Representação da formação do carbocátion metílico ( $\text{H}_3\text{C}^+$ ), do carbânion metílico ( $\text{H}_3\text{C}^-$ ) e do radical metila  $\text{H}_3\text{C}^\cdot$ , suas hibridações e aspectos orbitais relevantes. <sup>a</sup>Embora a hibridação do radical metílico seja intermediária entre  $sp^2$  e  $sp^3$ , consideraremos que é  $sp^2$  por conveniência prática e didática.

Pode-se perceber que tanto o **carbocátion** quando o **radical** possuem deficiência de elétrons, enquanto o **carbânion** possui excesso de elétrons. Sendo assim, fatores que estabilizarem **carbocátions** também estabilizarão **radicais** e desestabilizarão **carbânions**.

Quando um determinado átomo ou grupo é altamente eletronegativo, diz-se que é um **retirador de elétrons** por indução. Exemplos de retiradores por indução incluem os halogênios ( $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  e  $-\text{I}$ ),  $-\text{OH}$  (hidroxil),

–CF<sub>3</sub> (trifluorometil), –NO<sub>2</sub> (nitro), –CN (ciano), –SO<sub>2</sub>R (sulfonil) e –COH (formil).

De modo geral, **grupos retiradores** *desestabilizam* cargas positivas (formais ou parciais). Por exemplo, quando um **carbocátion** ou um **radical** são formados, os átomos de carbono adotam cargas positivas. Em ambos os casos, o átomo de carbono está instável por não possuir o octeto completo – possui seis elétrons no carbocátion e sete elétrons no radical – e a presença de um grupo retirador aumenta tal instabilidade, pois diminui ainda mais a densidade eletrônica no carbono. Alternativamente, **grupos retiradores** *estabilizam* cargas negativas (formais ou parciais), como as de **carbânions**.

A estabilização de cargas negativas por grupos retiradores por indução pode ser explicada pela **deslocalização eletrônica**. Usando o carbânion como exemplo, tem-se que o carbânion metílico possui a carga negativa altamente concentrada no átomo de carbono, ou seja, em um espaço pequeno da molécula, pois não consegue deslocalizar essa carga com os átomos de hidrogênio de forma efetiva<sup>3</sup>. Comparativamente, quando o carbânion está diretamente ligado a um grupo retirador, como o –CF<sub>3</sub>, a carga negativa sobre o carbânion é **deslocalizada** ao longo da ligação C–CF<sub>3</sub> e no próprio grupo –CF<sub>3</sub>, aumentando o espaço no qual a carga negativa está confinada.

Como o carbânion metílico possui a carga negativa em uma extensão comparativamente pequena comparada à do carbânion ligado ao –CF<sub>3</sub>, o segundo sistema possui mais **microestados** possíveis comparado ao primeiro. De forma simples, o segundo sistema possui mais maneiras diferentes de se apresentar comparado ao primeiro. A maior quantidade de microestados é diretamente relacionada à maior **entropia** do sistema. Sendo assim, o carbânion com o grupo retirador possui mais entropia que o primeiro e é, portanto, mais estável<sup>4</sup>.

### 1.3 Hiperconjugação

Enquanto o efeito indutivo **retirador** de elétrons por diferença de eletronegatividade é ubíquo em Química Orgânica, o efeito indutivo **doador** é mais específico. Considera-se que ocorre apenas quando o átomo de carbono está ligado a átomos muito eletropositivos, como **metais**. Em situações mais corriqueiras, o efeito que predomina é denominado **hiperconjugação**

<sup>3</sup>Lembre-se que o átomo de carbono é mais eletronegativo que o de hidrogênio (2,55 × 2,20). Então, a carga parcial negativa de uma ligação C–H tende a ficar no átomo de carbono.

<sup>4</sup>A relação entre a quantidade de microestados de um determinado sistema, sua entropia e sua energia é abordada em termodinâmica. Especificamente, faz parte da termodinâmica estatística de Boltzmann, que fornece uma explicação mais elegante para entropia comparada à noção incompleta e muitas vezes errônea de “desordem”.

ou **conjugação- $\sigma,\pi$** , **conjugação- $\sigma,p$**  e **conjugação- $\sigma,\sigma^*$**  (MULLINS, 2012).

A explicação desses tipos de interação pode ser feita analisando a tendência de estabilidade de alguns carbocátions (Figura 3).

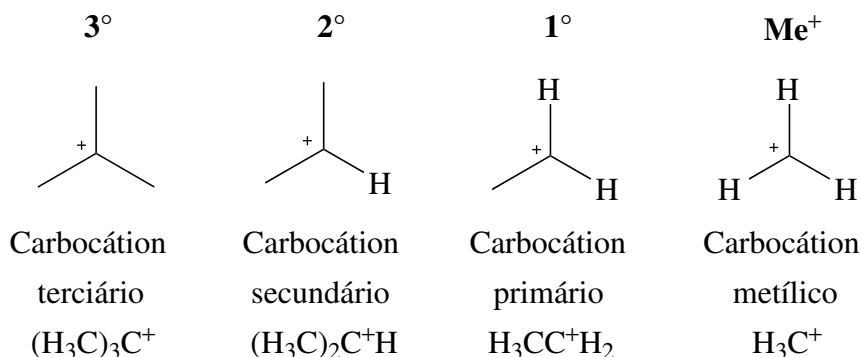


Figura 3: Estruturas dos carbocátion ( $3^\circ$ ) terciário, ( $2^\circ$ ) secundário, ( $1^\circ$ ) primário e ( $\text{Me}^+$ ) metílico.

No caso, tem-se que

$$E_{3^\circ} < E_{2^\circ} < E_{1^\circ} < E_{\text{Me}^+}.$$

Quando se analisa as estruturas e se compara as eletronegatividades, presumir-se-ia que o carbocátion metílico seria o mais estável, pelo átomo de carbono estar ligado a três átomos de hidrogênio, que são menos eletronegativos que ele. Sendo assim, a diferença de eletronegatividade não é suficiente para explicar a tendência de energia. Para explicá-la, podemos usar a **conjugação- $\sigma,p$**  (Figura 4).

Pode-se perceber que, no carbocátion metílico, o orbital  $\sigma_{2sp^2,1s}$  faz um ângulo de  $90^\circ$  com o orbital  $2p$ , fazendo com que não tenham **simetria** adequada para interagirem. Todavia, no carbocátion primário, o orbital  $\sigma_2$  ( $\sigma_{2sp^3,1s}$ ) está **coplanar** com o  $2p$ , fazendo com que tenham **simetria** para interagirem.

#### Interação orbitalar

De modo geral, caso dois orbitais suficientemente próximos possuam **simetria adequada** e **energias similares**, ambos irão interagir.

A interação – no caso, a **conjugação- $\sigma,p$**  – entre os dois orbitais provoca uma **estabilização** do sistema devido ao orbital **vazio**  $2p$  interagir com um orbital **cheio**  $\sigma$ . Uma forma mais elegante de demonstrar essa estabilização é utilizando um diagrama de orbitais (Figura 5).

Como se pode perceber, a interação entre o orbital  $2p$  do carbocátion com o orbital  $\sigma_{2sp^3,1s}$  do grupo metílico adjacente – também representada como  $\sigma_{2sp^3,1s} \rightarrow 2p$  – faz com que o novo orbital preenchido de mais alta energia

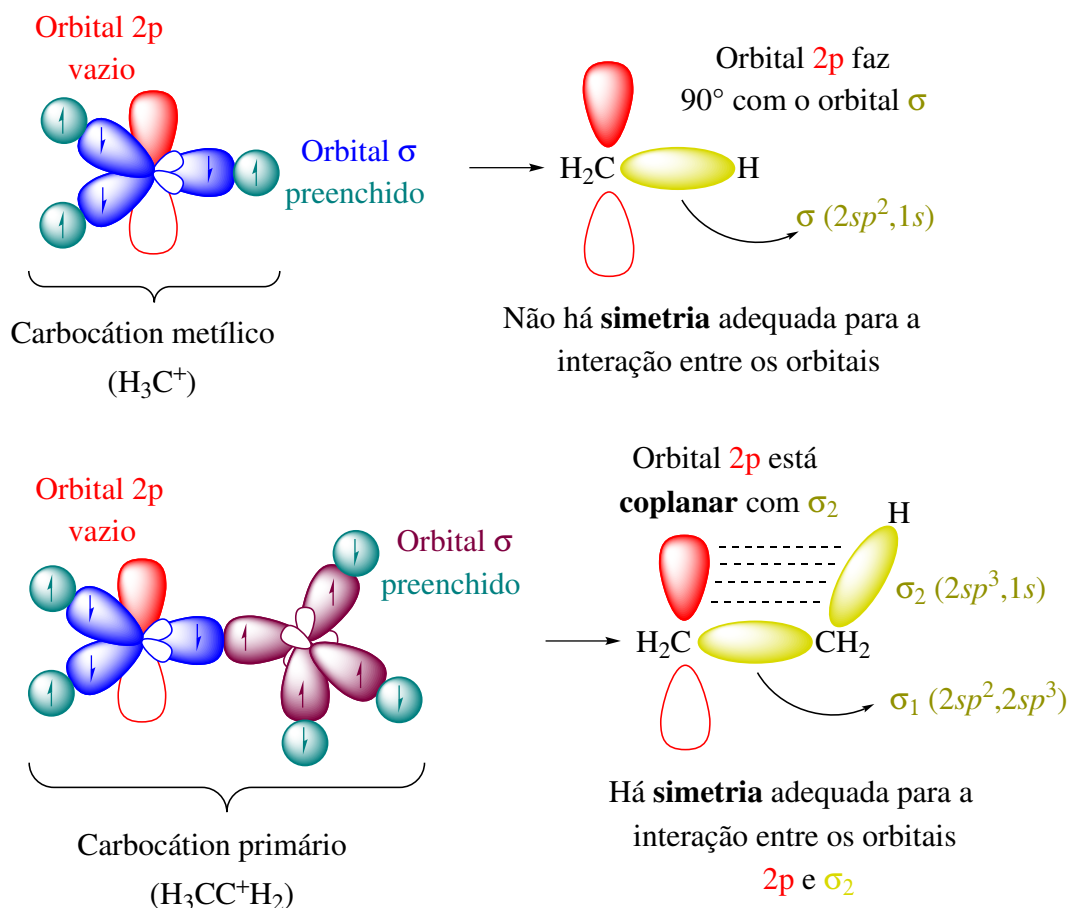


Figura 4: Interações orbitais no carbocátion metílico e no carbocátion primário.

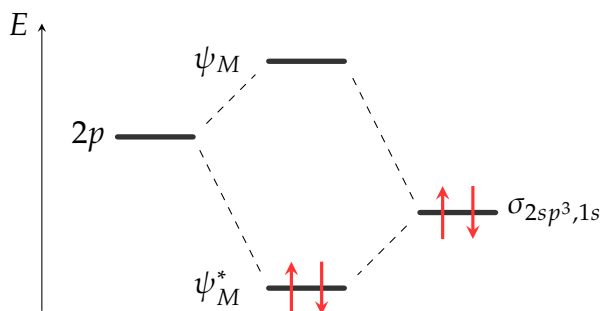


Figura 5: Diagrama de energia mostrando a interação do orbital 2p do carbocátion com o orbital  $\sigma_{2sp^3,1s}$  do grupo metílico adjacente no carbocátion  $\text{H}_3\text{C}^+\text{CH}_2$ .

( $\psi_M$ ) fique com uma energia **menor** que a do  $\sigma_{2sp^3,1s}$ . Esse abaixamento energético é refletido na estabilização do sistema.

Como o efeito da **hiperconjugação** ou, nesse caso, da **conjugação- $\sigma,p$**  é **cumulativo**, quanto maior o número de grupos metil adjacentes ao carbocátion, maior o número de orbitais  $\sigma_{2sp^3,1s}$  disponíveis para fazer a interação, maior o abaixamento de energia do sistema e maior a estabilização.

Esse fenômeno justifica adequadamente a tendência de energia observada para os carbocátions da Figura 3.

## ※ Aula 4 (27/08/2024)

### 2.1 Falhas nos modelos anteriores

Os conceitos vistos durante a aula sobre o **efeito indutivo e hiperconjugação** – i.e., conjugação do tipo  $\sigma, (\pi^* / p)$  – conseguem explicar alguns fenômenos observados experimentalmente de maneira adequada.

Por exemplo, a reatividade de certos compostos pode ser justificada e até mesmo prevista com base na diferença de eletronegatividade ( $\chi$ ) entre os átomos que compõem as ligações químicas (Figura 6).

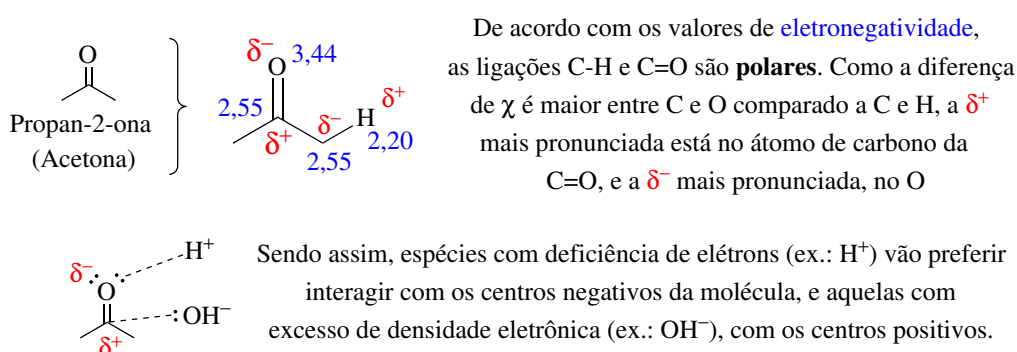


Figura 6: Exemplo de previsão e justificativa de reatividade utilizando as eletronegatividades dos átomos que compõem a acetona.

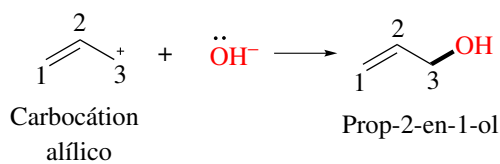
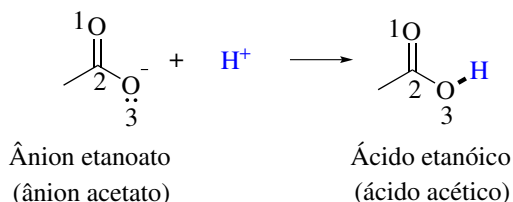
Outro fenômeno que é explicado adequadamente é o comprimento de ligação de certos compostos. Por exemplo, a diferença entre os comprimentos da ligação CC no etano, eteno e etino é explicada pelas diferenças de hibridação entre os átomos e pelo caráter  $s$  (Figura 7).

$H_3C-CH_3$ <b>Etano</b>	$H_2C=CH_2$ <b>Eteno</b> (etileno)	$HC\equiv CH$ <b>Etino</b> (acetileno)
Hibridação $sp^3$	Hibridação $sp^2$	Hibridação $sp$
Caráter $s = 25\%$	Caráter $s = 33,3\%$	Caráter $s = 50\%$
$r_{CC} = 1,535 \text{ \AA}$	$r_{CC} = 1,329 \text{ \AA}$	$r_{CC} = 1,203 \text{ \AA}$

Figura 7: Associação entre as hibridações, caráter  $s$  e comprimentos de ligação CC para os compostos etano, eteno e etino.

Todavia, alguns padrões de reatividade não são explicados adequadamente com as teorias demonstradas para o efeito indutivo e hiperconjugação. Dois exemplos incluem a reatividade do **carbocátion alílico** na presença de íons  $OH^-$  e do ânion acetato na presença de íons  $H^+$  (Figura 8).



1. Reatividade do carbocátion alílico com íons  $\text{OH}^-$ 2. Reatividade do ânion acetato com íons  $\text{H}^+$ 

Considerando apenas as diferenças de eletronegatividade e posições de  $\delta^+$  e  $\delta^-$ , o ânion hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) reagiria apenas na posição 3 do carbocátion alílico e o cátion  $\text{H}^+$  reagiria apenas na posição 3 do ânion acetato

Figura 8: Reatividade esperada para o carbocátion alílico na presença de íons hidróxido e do ânion acetato na presença de íons  $\text{H}^+$ .

Todavia, ao modificar os átomos de  $^1\text{H}$  ligados ao carbocátion pelo isótopo  $^2\text{H}$  (deutério - D) e ao trocar um dos átomos de  $^{16}\text{O}$  pelo isótopo  $^{18}\text{O}$ <sup>5</sup>, observa-se que os átomos são *quimicamente equivalentes* (Figura 9), pois os íons reagem nas posições 1 e 3, com probabilidade iguais, gerando 50 % do respectivo produto de reação.

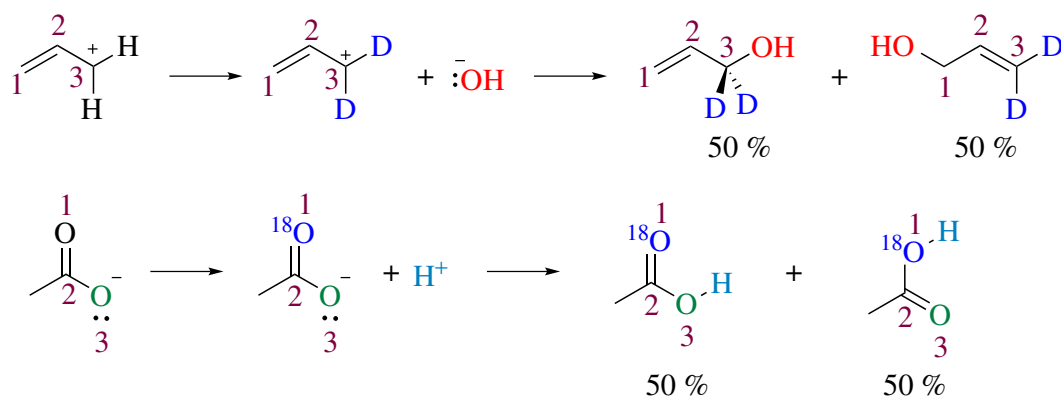
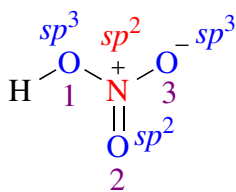


Figura 9: Reatividade observada para o carbocátion alílico marcado com átomos de  $^2\text{H}$  (D) na presença de íons hidróxido e do ânion acetato marcado com  $^{18}\text{O}$  na presença de íons  $\text{H}^+$ .

De forma similar, alguns comprimentos de ligação não podem ser justificados ou antecipados utilizando apenas o efeito indutivo ou a hiperconjugação, como é o caso de algumas ligações no ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e no benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) (Figura 10).

<sup>5</sup>A troca de átomos por isótopos menos abundantes é uma prática comum em ciências nucleares e se chama **marcação isotópica**.

**Ácido nítrico**

Comprimentos esperados	Comprimentos observados
------------------------	-------------------------

$$\text{N-O} = 1,432 \text{ \AA}$$

$$\text{NO}^2 = \text{NO}^3 = 1,21 \text{ \AA}$$

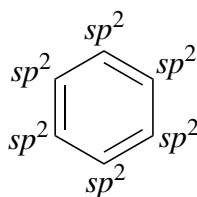
$$\text{N=O} = 1,17 \text{ \AA}$$

$$\text{NO}^1 = 1,41 \text{ \AA}$$

Comprimentos de ligação **intermediários**

entre **simples** e **dupla** para  $\text{NO}^2$  e  $\text{NO}^3$ ,

sendo que  $\text{NO}^1$  tem comprimento de ligação simples

**Benzeno**

Comprimentos esperados	Comprimentos observados
------------------------	-------------------------

$$\text{C-C} = 1,535 \text{ \AA}$$

$$\text{CC} = 1,399 \text{ \AA}$$

$$\text{C=C} = 1,329 \text{ \AA}$$

Comprimentos de ligação **intermediários**

entre **simples** e **dupla** CC, sendo que **todas**

as ligações CC possuem comprimentos iguais

Figura 10: Comprimentos de ligação previstos por eletronegatividade e observados experimentalmente para o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e o benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2015).

## 2.2 A conjugação-( $sp^3/\pi$ ),( $p/\pi^*$ ) (“ressonância”)

A chave para justificar essas observações experimentais é um outro tipo de conjugação. Enquanto a **hiperconjugação** pode ser considerada uma **conjugação- $\sigma$ ,( $\pi^*/p$ )**, o fenômeno que será abordado, comumente denominado **ressonância**, é a **conjugação-( $\pi/sp^3$ ),( $\pi^*/p$ )**.

Para ambos os tipos de conjugação, os orbitais que recebem densidade eletrônica, ou seja, os **vazios**, são  $\pi^*$  e  $p$ . Todavia, a mudança entre os tipos de conjugação se dá pelos orbitais que doam densidade eletrônica, ou seja, os **cheios**, sendo  $\sigma$  para a hiperconjugação – ou seja, a densidade eletrônica sai de uma **ligação  $\sigma$**  – e  $sp^3$  ou  $\pi$  para **ressonância**. É importante ressaltar que o orbital  $sp^3$  em questão será composto por um **par eletrônico não-ligante** e o orbital  $\pi$  será de uma ligação dupla ou tripla.

A conjugação pode ser entendida de uma maneira similar ao que foi exposto para a hiperconjugação, sendo um fenômeno de *interação orbitalar* (Figura 11). Como se pode observar, há simetria entre os orbitais  $sp^3$  e  $\pi^*$  do ânion acetato, já que todos estão paralelos, e há compatibilidade energética, já que o orbital  $\pi^*$  é formado pela sobreposição de dois orbitais  $p$  fora de fase e o  $sp^3$  possui 75 % de caráter  $p$ . Sendo assim, ocorrerá uma interação entre esses orbitais, diminuindo a energia no sistema, já que um orbital **cheio** está doando densidade eletrônica para um **vazio**.

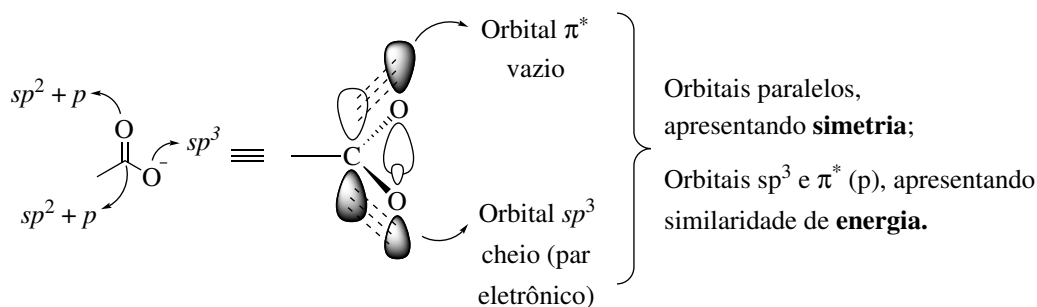


Figura 11: Interação orbital entre o orbital  $sp^3$  e o  $\pi^*$  do ânion acetato, promovendo a deslocalização de elétrons pelo grupo carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ).

### Conjugações e estabilizações

De modo geral, as conjugações cujo orbital doador é  $sp^3$  ou  $\pi$  e o receptor é  $\pi^*$  ou  $p$  ("ressonância") costumam ser mais estabilizantes que aquelas cujo doador é um orbital  $\sigma$  (**hiperconjugação**) e que o efeito indutivo.

### Adendo

Outra distinção que pode ser feita é entre os termos **conjugação** e **deslocalização**. O primeiro termo é comumente usado entre **orbitais** e/ou **ligações químicas**. O segundo se aplica aos **elétrons**. Por exemplo, pode-se dizer que as **ligações** e/ou **orbitais**  $\pi$  do benzeno são conjugados e os **elétrons** desses orbitais estão deslocalizados.

Ao invés de representar a interação orbital envolvida na conjugação cada vez que precisarmos utilizar o fenômeno, há uma notação mais simplificada que envolve o uso de **setas curvas**. A notação de setas curvas será introduzida nesse material e será utilizando no restante da disciplina.

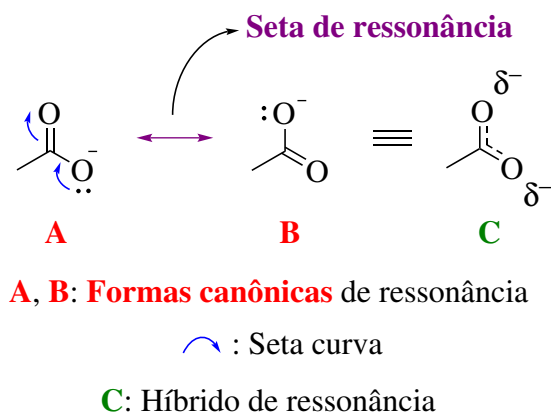


Figura 12: Descrição da representação da conjugação que ocorre no ânion acetato, mostrando as formas canônicas, a seta de ressonância e o híbrido de ressonância.

A Figura 12 mostra a maneira correta de se representar o fenômeno da “ressonância” com setas curvas. Nesse exemplo específico, algumas coisas devem ser ressaltadas.

- O ânion acetato possui duas **formas canônicas**, **A** e **B**;
- Essas duas formas são representadas com uma **seta de ressonância**, dada por  $\longleftrightarrow$  ;
- As duas formas canônicas são representações pontuais do **híbrido de ressonância**, sendo a representação mais verossímil quando se considera o comportamento do ânion;
- No híbrido, as ligações que alternarem entre dupla e simples nas formas canônicas são mostradas como uma ligação  $\equiv$ , denotando o caráter intermediário;
- Como a carga negativa formal do acetato é *deslocalizada* e fica mais pronunciada nos átomos de oxigênio, atribui-se uma carga parcial negativa ( $\delta^-$ ) a ambos;
- A correspondência entre as formas canônicas **A** e **B** é dada pelas setas curvas, indicando “movimento” de densidades eletrônicas.

#### Adendo

A ideia de **ressonância** foi introduzida no início do desenvolvimento da teoria e acreditava-se que as formas canônicas existiam em um estado de ressonância umas com as outras. Essa noção provou-se errada ao longo dos anos e sabe-se que são apenas representações pontuais do híbrido, responsável por refletir a molécula de forma mais verossímil. Sendo assim, o fenômeno será representado entre aspas nos materiais dessa disciplina, sendo preferivelmente substituído por **conjugação**.

Além disso, é importante mencionar que a noção errada de várias formas canônicas que coexistem e “ressoam” provavelmente levou ao erro comum de se representar as formas canônicas com uma **seta de equilíbrio**,  $\rightleftharpoons$  . Essa representação é **errada**, pois não reflete o que está realmente acontecendo, já que não se trata de várias espécies químicas que coexistem em equilíbrio nem isômeros, mas sim diferentes formas de se representar um híbrido de ressonância.

Por fim, é importante ressaltar que, assim como a hibridação, a **ressonância** é um **modelo** que consegue explicar alguns fenômenos observados experimentalmente. Sendo assim, há observações e fenômenos

mais avançados, que não serão abordados nessa disciplina, que não são explicáveis usando somente noções de ressonância.

Outros exemplos de representação podem ser descritos para o carbocátion alílico e para o benzeno (Figura 13). Um detalhe importante é que, diferentemente do ânion acetato, o orbital **vazio** do carbocátion alílico é o  $p$  do átomo de carbono, com hibridação  $sp^2$ , e o **cheio** é o orbital  $\pi$  da ligação  $C=C$ .

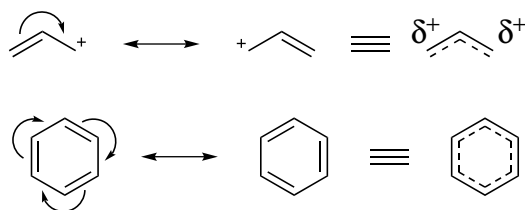


Figura 13: Representação da conjugação para o carbocátion alílico e para o benzeno.

### Adendo

Informações importantes sobre setas curvas:

1. Setas curvas **sempre** saem de altas densidades eletrônicas e vão para baixas densidades eletrônicas, que podem ser identificadas por diferenças de eletronegatividade;
2. Uma seta curva provocará a alteração da carga formal de um átomo em, **no máximo**,  $\pm 1$ ;
3. Setas curvas cheias – *i.e.*,  $\longrightarrow$  – saem de um **par** de elétrons, seja ele compartilhado ou não-ligante. Uma **meia-seta** – *i.e.*,  $\rightarrow$  – é utilizada quando se trata de **um** elétron, como é o caso de radicais livres;
4. De modo geral, densidades eletrônicas são verificadas utilizando **eletronegatividade**, e não **cargas formais**. Embora ambas possam indicar o mesmo resultado na maioria das vezes, a propriedade que dará o resultado mais confiável é a eletronegatividade.

## ※ Aula 5 (28/08/2024)

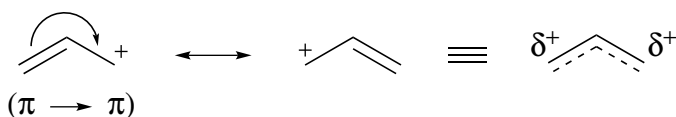
### 3.1 Modos de conjugação

De modo geral, a conjugação- $sp^3/\pi, \pi^*, p$  (“ressonância”) possui três modificações individuais possíveis quando é representada por setas curvas:

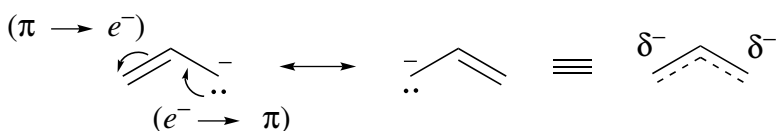
1. Uma ligação  $\pi$  pode se tornar um elétron ou par de elétrons não-ligante ( $\pi \rightarrow e^-$ );
2. Um elétron ou par de elétrons não-ligante podem se tornar uma ligação  $\pi$  ( $e^- \rightarrow \pi$ );
3. Uma ligação  $\pi$  pode se tornar outra ligação  $\pi$  ( $\pi \rightarrow \pi$ ).

Os exemplos da Figura 14 ilustram que, para qualquer seta curva individual na representação de formas canônicas, a mudança será **sempre** referente a uma das três categorias acima.

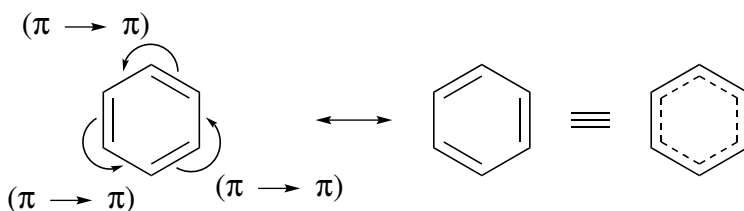
### 1. Carbocátion alílico



### 2. Carbânion alílico



### 3. Benzeno



### 4. Radical alil

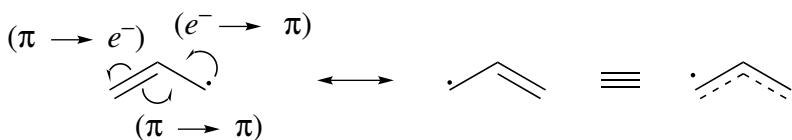


Figura 14: Representação dos modos de conjugação de cada seta curva na representação das formas canônicas do carbocátion alílico, carbânion alílico, benzeno e no radical alil.

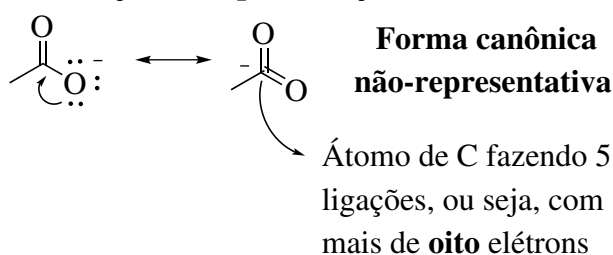
## 3.2 Regras para representação

A representação de formas canônicas com a notação de setas curvas é um modo mais direto e fácil de se representar o fenômeno da conjugação.

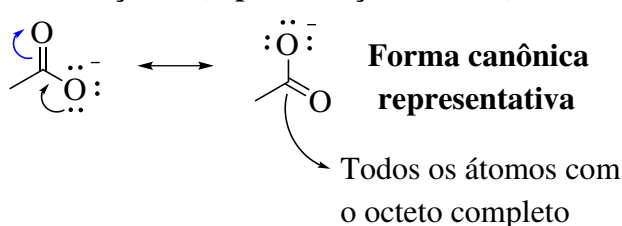
Sendo assim, há algumas regras que se deve seguir para que a representação tenha **sentido químico** e reflita de forma adequada o que é observado experimentalmente.

1. As formas canônicas devem ser desenhadas de modo que os átomos de C, N e O possuam, **no máximo**, 8 elétrons compartilhados, pois **não possuem o octeto expandido** e não conseguem comportar mais elétrons<sup>6</sup> (Figura 15).

**1. Situação A (representação incorreta)**



**2. Situação B (representação correta)**



↷ : Seta curva utilizada para que o octeto do átomo de C seja mantido completo

Figura 15: Representação (1) incorreta e (2) correta das formas canônicas do ânion acetato.

É importante salientar que o octeto do carbono se manteria completo caso a ligação C–C, por exemplo, fosse desfeita. Todavia, a interação orbitalar acontece entre o orbital  $sp^3$  e o  $\pi^*$ . Logo, apenas esse grupo de átomos irá participar da conjugação e das representações das formas canônicas.

2. Para que a conjugação ocorra, é necessário que ocorra a doação de densidade eletrônica de um orbital **cheio** para um orbital **vazio**. Logo, não se deve desenhar formas canônicas oriundas da interação entre dois orbitais cheios ou dois vazios, pois não são representativas (Figura 16).

<sup>6</sup>Vale lembrar que alguns átomos, como S e P, são exceções da regra do octeto, pois possuem orbitais  $d$  que são capazes de comportar mais que 8 elétrons. Então, tais átomos podem fazer cinco ou até seis ligações.

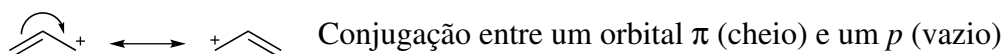
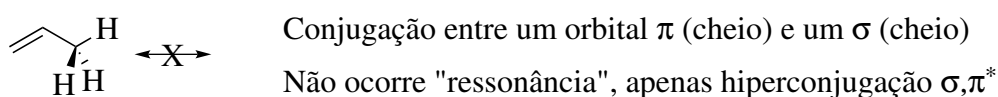
**1. Situação A (representação correta)****2. Situação B (representação correta)****3. Situação C (representação incorreta)**

Figura 16: Representações (1 e 2) corretas e (3) incorreta de formas canônicas de conjugação- $(sp^3/\pi), (\pi^*/p)$  ("ressonância").

3. Para que a interação orbitalar ocorra de maneira eficiente, os orbitais envolvidos devem possuir **simetria** e compatibilidade entre suas **energias**, assim como para a hiperconjugação (Figura 17).

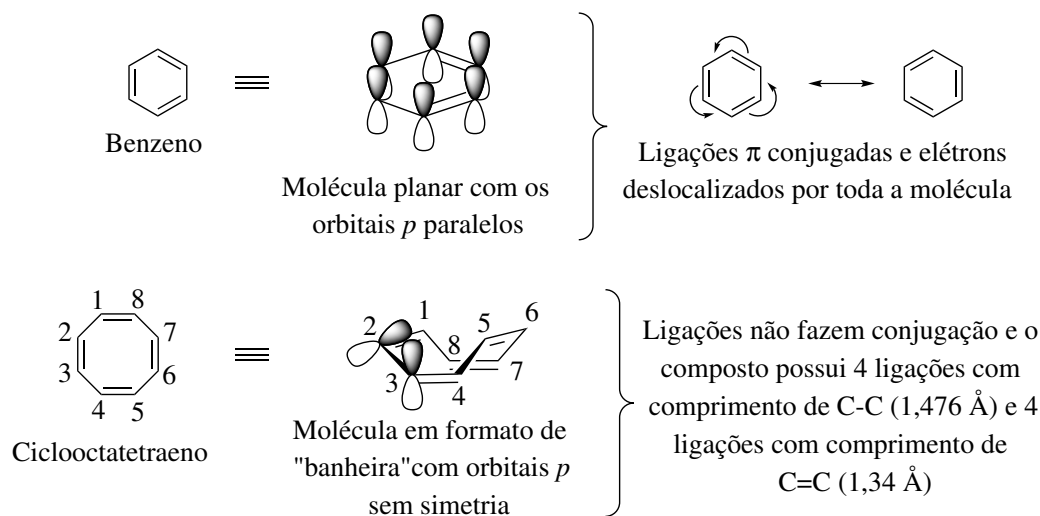


Figura 17: Representações de um composto que faz conjugação por possuir simetria e compatibilidade energética entre seus orbitais – benzeno – e um que não faz – ciclooctatetraeno (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2015).

4. As conjugações descritas aqui envolvem a deslocalização de **elétrons**. Sendo assim, apenas essas partículas subatômicas participam de "mudanças" durante as representações usando setas curvas. **Átomos** não tem suas posições alteradas por conjugação **eletrônica**.
5. As formas canônicas de um composto podem ser iguais. Todavia, elas não **precisam** ser, necessariamente, iguais (Figura 18). Quando um



composto possui formas canônicas iguais, entretanto, isso pode ser um indício para justificar uma estabilidade adicional desse composto.

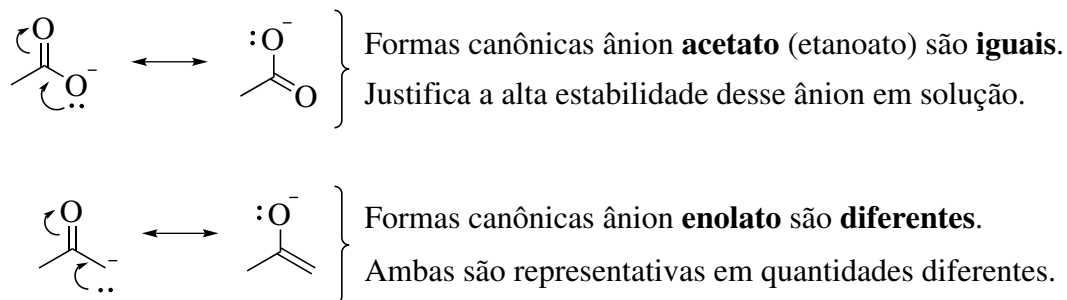


Figura 18: Representação das formas canônicas iguais do ânion acetato e diferentes do ânion enolato.

### 3.3 Conjugação e estabilidade

Além das regras elencadas acima, há algumas orientações para uma pergunta muito importante: **como saber quais formas canônicas são mais representativas quando comparadas com outras?** Ou seja, usando a retórica mais comum em textos de Química Orgânica, **quais formas canônicas mais contribuem para o híbrido de ressonância?**

Nesse ponto, é importante que não se deve comparar a estabilidade entre formas canônicas e o híbrido de ressonância, pois as formas são representações individuais do híbrido. Então, faz mais sentido comparar a estabilidade das próprias formas canônicas. Inclusive, a comparação entre as formas canônicas é a chave para entender o que será discutido a seguir.

Sendo assim, há quatro pontos importantes que devem ser levantados.

1. As formas canônicas que possuem o maior número de átomos com o **octeto completo** tendem a ser mais estáveis e **mais contribuintes para o híbrido**.
2. As formas canônicas que possuem **separação de cargas** tendem a ser **menos estáveis e menos contribuintes para o híbrido** (Figura 19).
3. Formas canônicas com cargas formais **negativas** tendem a ser mais estáveis quando tais cargas estão em **átomos mais eletronegativos**, como oxigênio e nitrogênio (Figura 20). Isso ocorre pois suas nuvens eletrônicas são mais próximas ao núcleo devido ao maior número atômico ( $Z$ ), promovendo uma maior estabilização de cargas negativas. Em outras palavras, **átomos eletronegativos comportam melhor cargas negativas**. É importante ressaltar que, como a forma canônica da acetona que mais contribui após a neutra é a que contém a carga negativa no O e a positiva

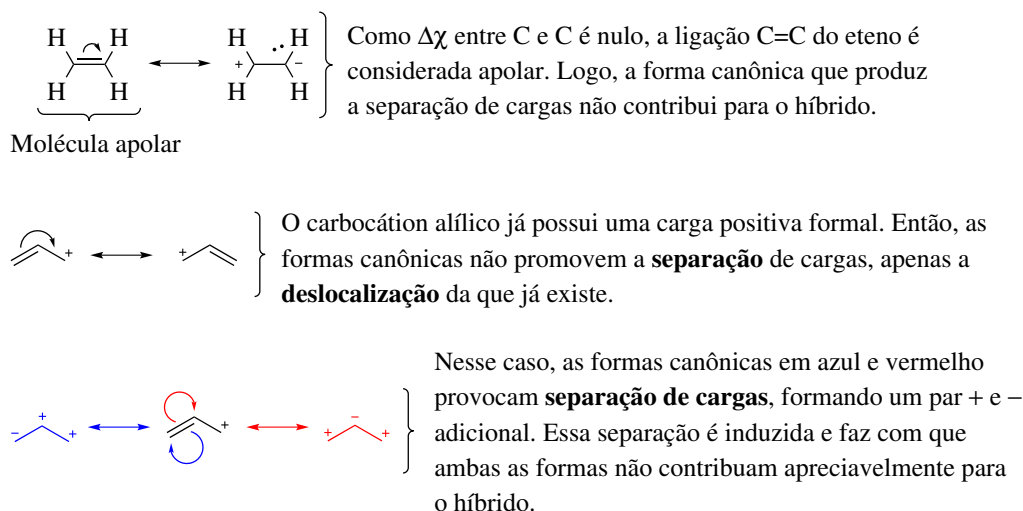
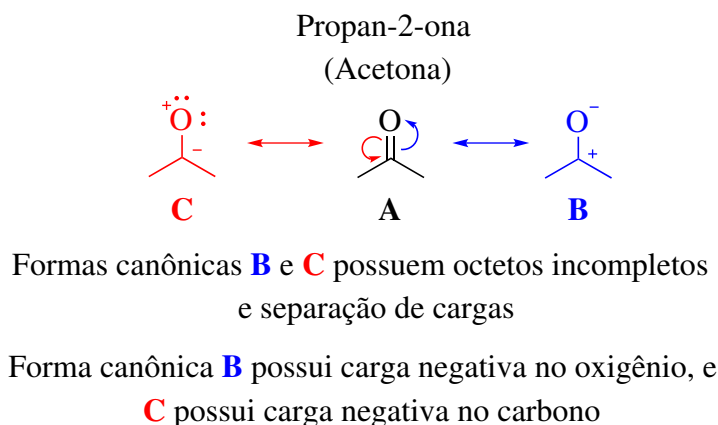


Figura 19: Representação de formas canônicas do eteno e do carbocátion alílico com graus de contribuição variados para o híbrido.



Estabilidade/contribuição para o híbrido: **A** > **B** > **C**

Figura 20: Representação das formas canônicas da propan-2-ona (acetona) e suas respectivas contribuições para o híbrido de ressonância, baseado na completude do octeto, separação de cargas e átomos que comportam a carga negativa.

no C, pode-se demonstrar que a conjugação **corrobor**a as análises de diferenças de eletronegatividade feitas para o efeito indutivo. Ou seja, a conjugação mostra que a carga parcial positiva está mais concentrada no C e a negativa, no O, sendo útil para prever a reatividade de moléculas.

- Embora as formas canônicas neutras sejam as mais contribuintes para o híbrido de substâncias neutras, as formas carregadas mais estáveis – *i.e.*, as formas canônicas mais estáveis após a neutra – costumam indicar características interessantes sobre a molécula, como caráter de ligação, grau de rotação e tendências de reatividade (Figura 21).

Sendo assim, veremos agora importantes aspectos sobre a estabilidade de

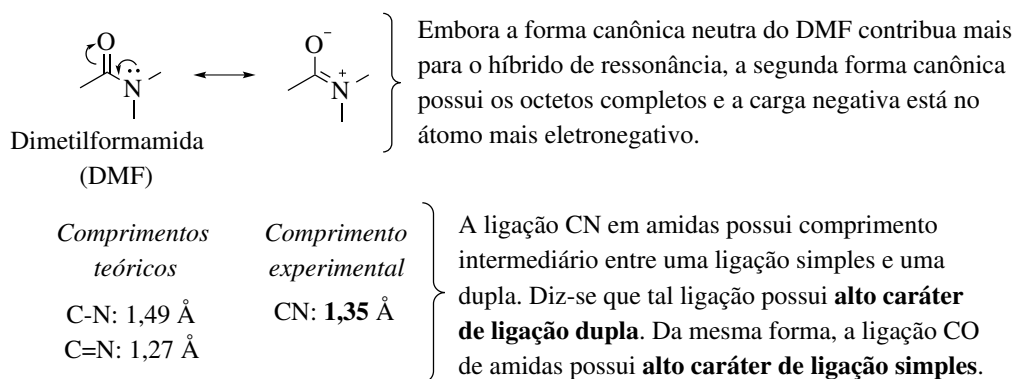


Figura 21: Representação das formas canônicas da dimetilformamida (DMF), mostrando o alto caráter de ligação dupla da ligação CN (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2015).

carbocátions – e, por consequência, radicais livres – e carbânions a partir de conjugações.

Conforme visto para o efeito indutivo, carbânions são átomos com alta densidade eletrônica e, portanto, são estabilizados por grupos **retiradores** de densidade eletrônica. No contexto da conjugação, grupos retiradores são aqueles que possuam orbitais  $\pi^*$  ou  $p$  (vazios). Os exemplos mais comuns de grupos que atendam a tais critérios são descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Relação de grupos retiradores mais comuns utilizados e seus nomes.

Grupo	Nome	Grupo	Nome	Grupo	Nome
–NO <sub>2</sub>	nitro	–SO <sub>2</sub> R	sulfonil	–CN	ciano
–CHO	formil	–COR	ceto	–CO <sub>2</sub> R	carboxi
–C=C	vinil	–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	fenil	–SO <sub>3</sub> R	sulfonato

A Figura 22 aborda a comparação entre a estabilidade do carbânion metílico, fenilmetílico e difenilmetílico. O carbânio fenilmetílico possui conjugação do par eletrônico no orbital  $sp^3$  com todo o sistema aromático, que atua como retirador com seu orbital  $\pi^*$ , deslocalizando a carga negativa por toda a extensão da molécula e estabilizando o ânion.

Não obstante, a carga negativa deslocalizada possui átomos específicos nas quais é mais pronunciada. As formas canônicas representadas revelam que as cargas parciais negativas mais pronunciadas estão no carbono de hibridação  $sp^3$  e em três átomos específicos do anel benzênico. Esse padrão de deslocalização será revisitado em módulos futuros.

Nesse contexto, é importante mencionar uma métrica adicional de estabilidade quando se trata de conjugação.

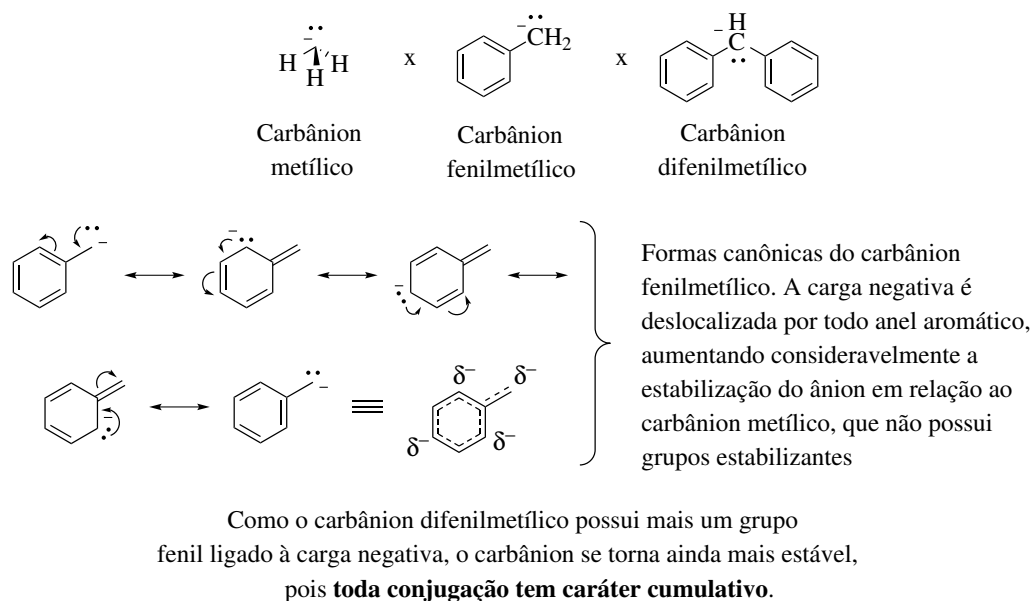


Figura 22: Representação das formas canônicas do carbânion fenilmetílico, mostrando a alta deslocalização da carga negativa.

#### Número de formas canônicas e estabilidade

De modo geral, como **toda conjugação possui caráter cumulativo**, quanto mais formas canônicas significativamente contribuintes para o híbrido um composto tiver, maior sua estabilidade.

Dessa forma, o carbânion difenilmetílico é consideravelmente mais estável que o carbânion fenilmetílico, por possuir mais conjugações, que são cumulativas, o que é traduzido em um maior número de formas canônicas possíveis.

De forma antagônica, os carbocátions, assim como visto na hiperconjugação, são estabilizados por efeitos que doam densidade eletrônica ao orbital  $p$  vazio. Vale lembrar que os efeitos de estabilidade eletrônica que se aplicam aos carbocátions também se aplicam para os radicais livres, pois ambos apresentam deficiência em elétrons.

Todavia, enquanto alguns grupos são tipicamente **retiradores por efeito indutivo**, por apresentarem alta eletronegatividade, como  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  e  $-\text{I}$ , alguns desses passam a ter o comportamento contrário, sendo **doadores por conjugação**. Para justificar tal mudança de comportamento, basta analisar os orbitais de um composto representativo (Figura 23).

Como se pode observar, enquanto o carbocátion metílico é levemente estabilizado pelo carbono ser levemente mais eletronegativo que o hidrogênio, o cátion oxocarbênio não possui uma análise tão direta. Primeiramente,

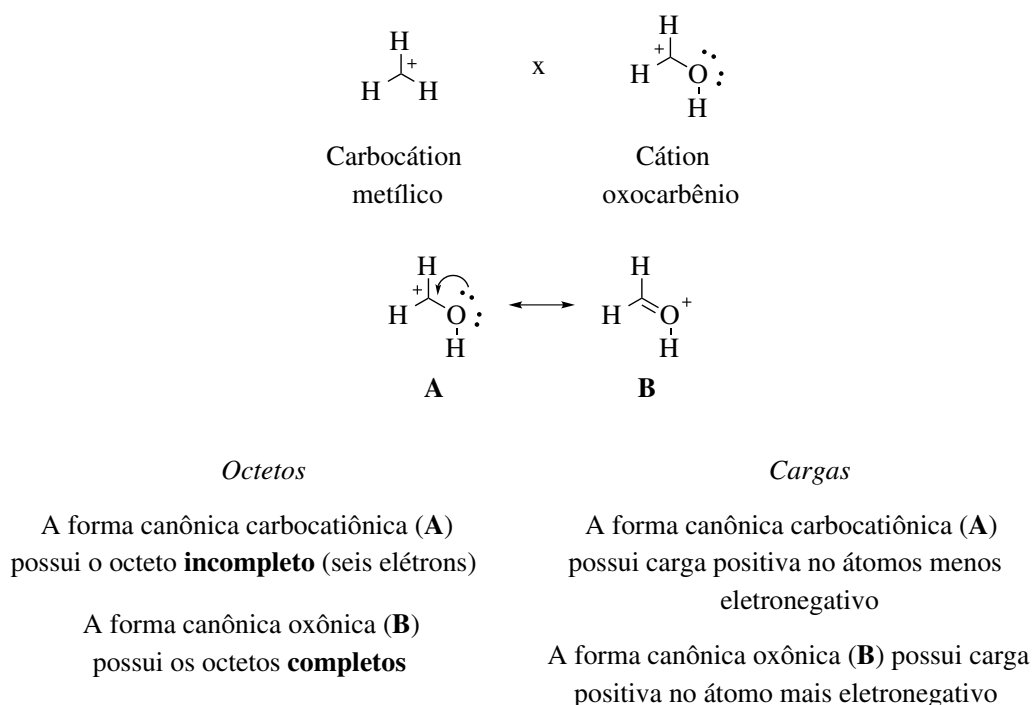


Figura 23: Representação das formas canônicas do cátion oxocarbênio.

observa-se que a forma canônica carbocatiônica **A** possui o octeto incompleto, mas possui a carga positiva no átomo menos eletronegativo. Em contrapartida, a forma canônica oxônica **B** possui o octeto completo, mas possui a carga positiva no átomo mais eletronegativo.

Nesses casos, considera-se que a desestabilização pela carga positiva no átomo mais eletronegativo é compensada, energeticamente, pela estabilização do sistema quando os octetos são completos. Sendo assim, a forma canônica que mais contribui para o híbrido é a **B**.

O mesmo comportamento pode ser observado para os outros substituintes que possuem **pares de elétrons não-ligantes** – *e.g.*,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$  e  $-\text{I}$  – sendo **retiradores por indução** e **doadores por conjugação**. Como foi mencionado que os efeitos estabilizantes de **conjugações** tendem a ser maiores que os do **efeito indutivo**, pode-se considerar que tais substituintes, de fato, estabilizam carbocátions e radicais.

Finalmente, substituintes como o anel benzênico, denotado por  $-\text{Ph}$ , e a ligação  $\text{C}=\text{C}$  ou  $\text{C}\equiv\text{C}$ , por possuírem orbitais  $\pi$  de alta energia, também podem ser considerados grupos **doadores** de densidade eletrônica por conjugação. Ou seja, esses grupos, por possuírem orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  com energias intermediárias, podem atuar tanto como **doadores** ou **retiradores** por conjugação, estabilizando cargas negativas ou positivas.

A Figura 24 mostra grupos doadores e retiradores, no geral, considerando o efeito indutivo, hiperconjugativo e conjugativo (“ressonância”).

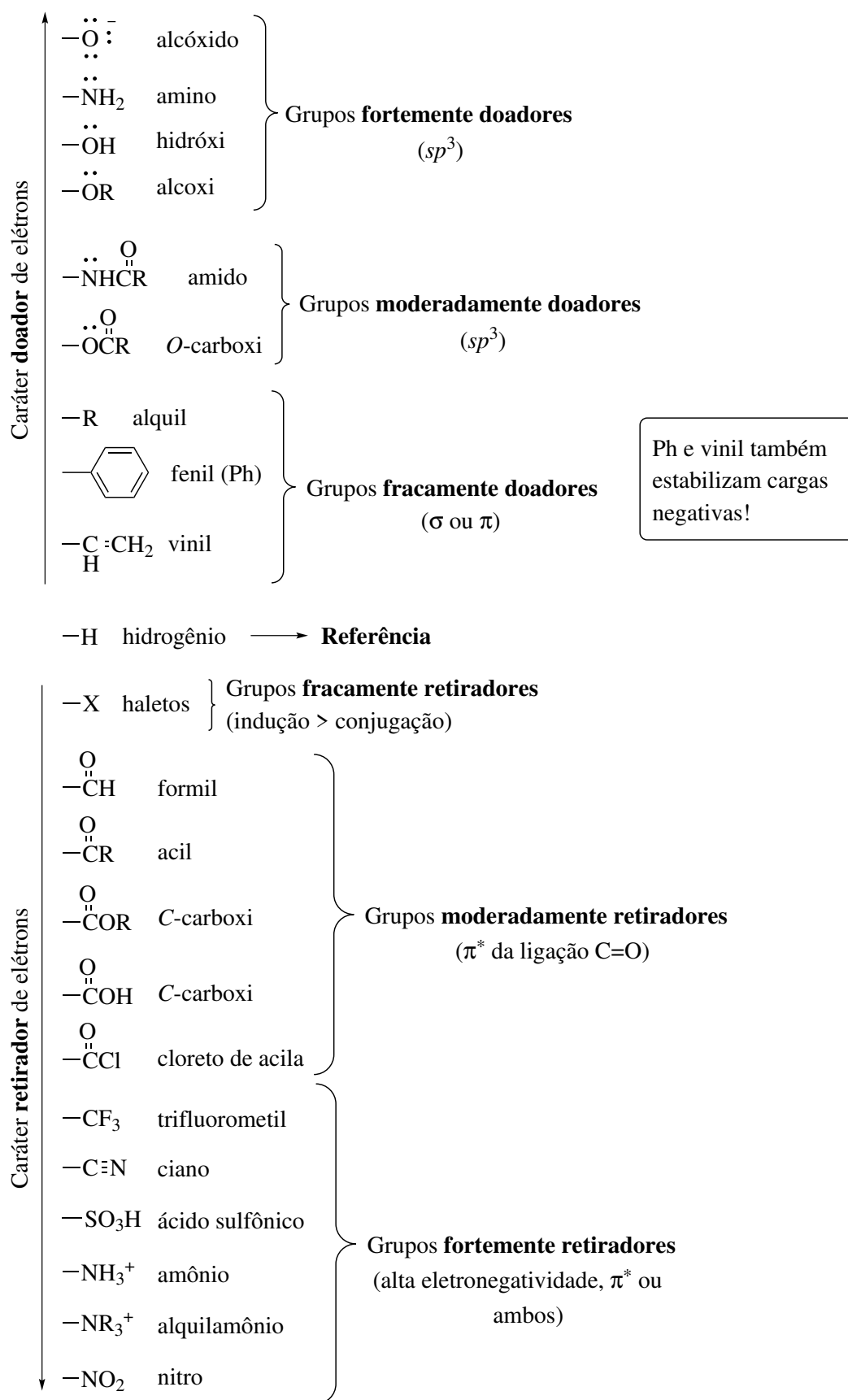


Figura 24: Relação de grupos doadores e retiradores, considerando uma combinação de efeitos indutivos, hiperconjugativos e conjugativos.

## Referências

ALLEN, L. C. Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms. **Journal of the American Chemical Society**, p. 9003–9014, 1989. DOI: [10.1021/ja00207a003](https://doi.org/10.1021/ja00207a003). Citado na p. 2.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. [S.l.]: CRC Press, 2015. ISBN 978-1482208672. Citado nas pp. 2, 10, 16, 19.

MULLINS, J. J. Hyperconjugaton: A More Coherent Approach. **Journal of Chemical Education**, p. 834–836, 2012. DOI: [10.1021/ed1011986](https://doi.org/10.1021/ed1011986). Citado na p. 6.