



QUI055 – Química Orgânica II

Módulo 3 – Química de alcenos conjugados

Prof. Lucas Raposo Carvalho

Módulo 3. Química de alcenos conjugados

Tópicos principais:

1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel;
2. Adição eletrofílica de HX e X_2 à alcenos conjugados.

Módulo 3. Química de alcenos conjugados

Bibliografia:

1. **Solomons:** Capítulo 13;
2. **Fleming:** Capítulo 1 (1.3, 1.4)
3. **Clayden:** Capítulos 7 e 19.

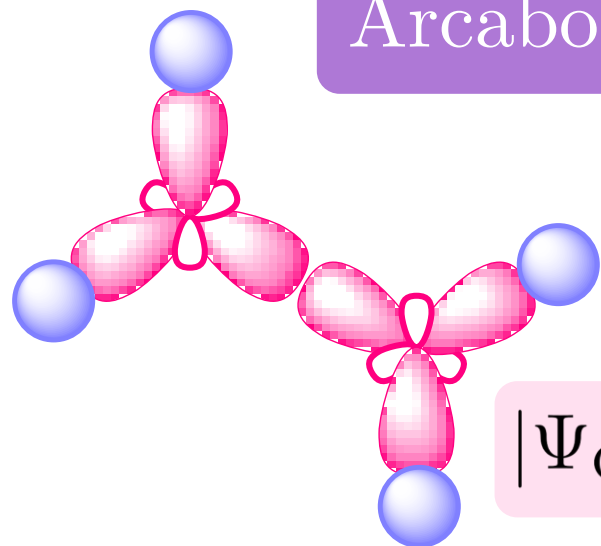
1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

Para entender como sistemas π conjugados **reagem**, é necessário entender esses sistemas – *e.g.*, eteno, sistemas alílicos e o buta-1,3-dieno – do ponto de vista orbitalar, para que os *orbitais de fronteira* sejam compreendidos.

A descrição orbitalar que chega mais próxima de uma descrição **quantitativa** (i) com resultados decentemente próximos do esperado e (ii) sem a necessidade de cálculos teóricos rebuscados é aquela fornecida pelo **teoria de Hückel**.

1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

Como a descrição pretende ter um certo rigor quantitativo, é necessário considerar as funções de onda que descrevem o sistema σ – ou *arcabouço* σ – e o sistema π . Para o eteno, por exemplo:

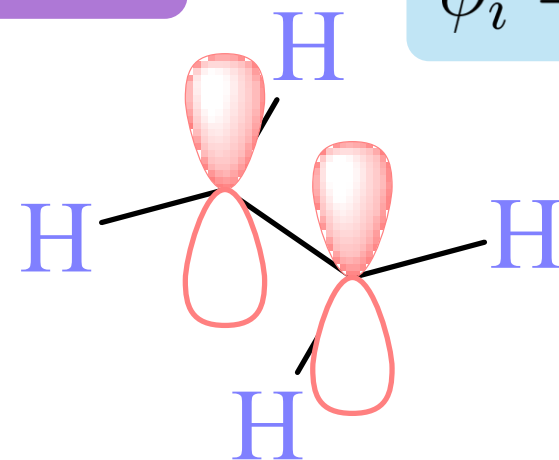


Arcabouço σ

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = c_1 |sp_1^2\rangle + c_2 |sp_2^2\rangle$$

$$|\Psi_{\text{CH}}\rangle = c_1 |sp_1^2\rangle + c_2 |1s_a\rangle$$

Arcabouço π



$$\phi_i = 2p_z$$

$$|\Psi_{\pi, \text{CC}}\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle$$

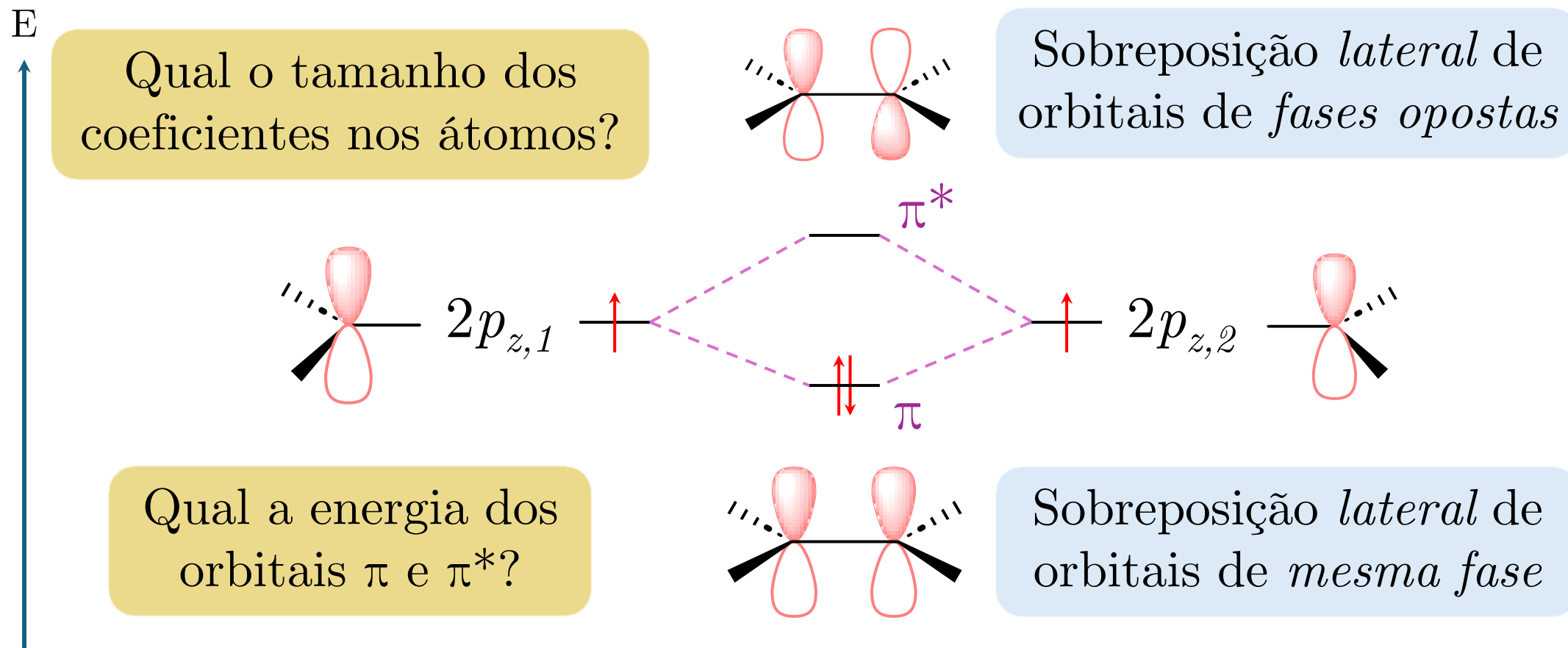
1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

Para analisar a reatividade de sistemas π de modo mais representativo, deve-se considerar apenas o *arcabouço* π , pois é responsável pelos **orbitais de fronteira** (HOMO e LUMO) desses sistemas e, portanto, os mais importantes do ponto de vista de reatividade.

A teoria de Hückel considera que os arcabouços σ e π , por serem **ortogonais**, podem ser considerados como *independentes*, o que simplifica consideravelmente as análises.

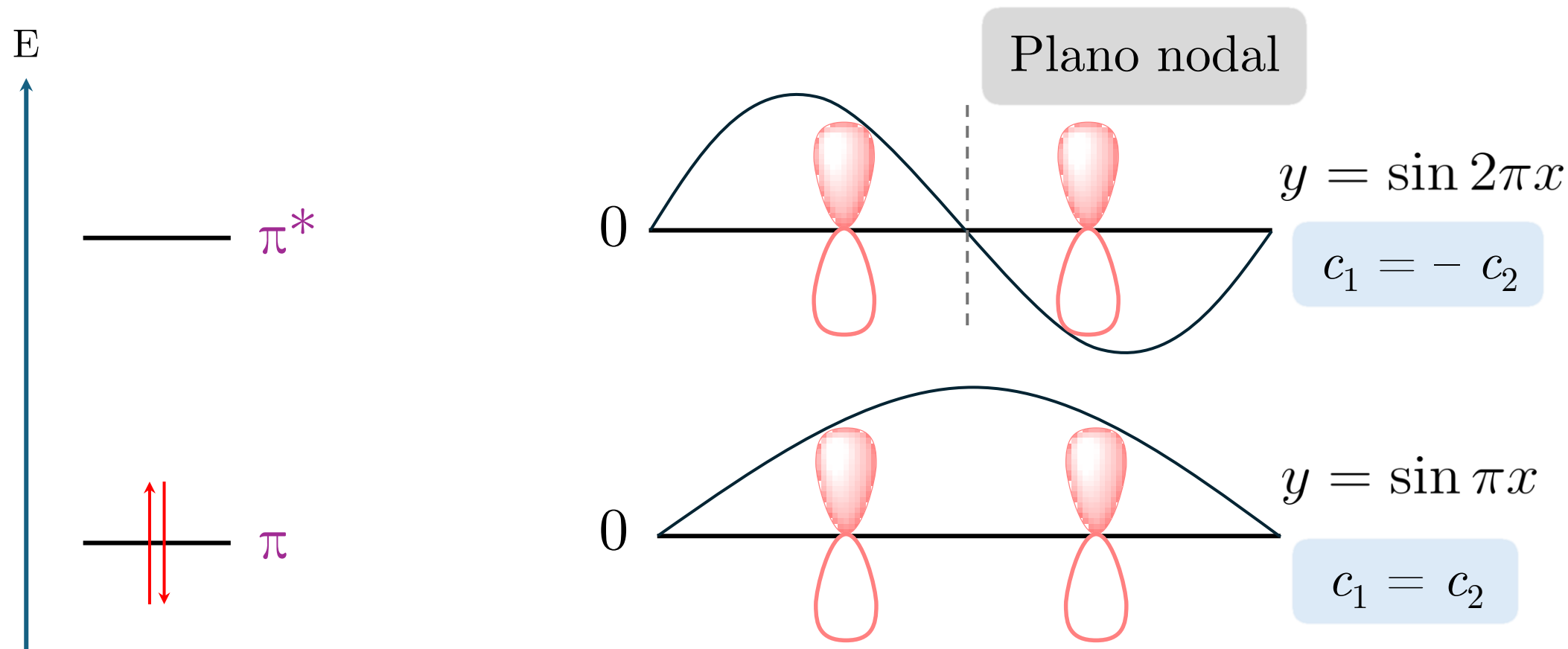
1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

O diagrama de orbitais moleculares do eteno mostra que o HOMO é, de fato, o orbital π e o LUMO, o π^* .



1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

1. Ao considerar que o sistema π é independente do σ , é possível tratar os *elétrons* desse sistema utilizando o cenário quantum-mecânico da **partícula na caixa**.



1. **Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel**
2. Pode-se utilizar a Equação de Schrödinger (ES) para calcular a **energia** e os **coeficientes** em cada átomo de carbono.

$$\hat{H} |\Psi_i\rangle = E |\Psi_i\rangle$$

$$\hat{H}c_1 |\phi_1\rangle + \hat{H}c_2 |\phi_2\rangle = Ec_1 |\phi_1\rangle + Ec_2 |\phi_2\rangle$$

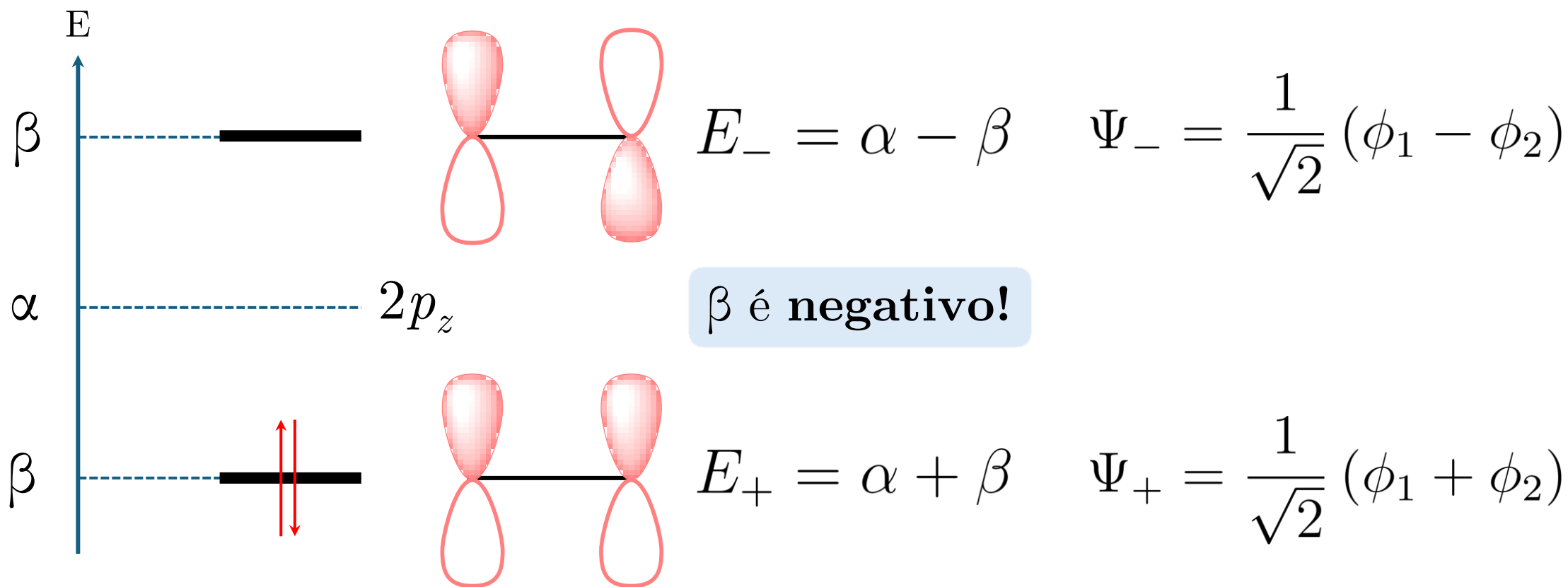
A **teoria de Hückel** envolve fazer algumas suposições básicas para que os cálculos necessários consigam ser feitos de maneira mais acessível e que possam reproduzir resultados adequados.

1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

- As principais aproximações da teoria de Hückel são:
 - a. A energia de um elétron *isolado* em um orbital $2p_z$ do carbono é igual a α ;
 - b. A energia de *interação* entre dois orbitais $2p_z$ de carbonos **adjacentes** é igual a β , que adota valores **negativos**;
 - c. A energia de *interação* entre dois orbitais $2p_z$ de carbonos que *não sejam vizinhos* é igual a **zero** – *i.e.*, não interagem;
 - d. A sobreposição orbitalar entre orbitais diferentes é igual a **zero** – *i.e.*, os orbitais atômicos são *isolados*.

1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

O perfil energético dos orbitais molecular do eteno, calculados pela teoria de Hückel, são mostrados abaixo:



1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

A aproximação mais severa da teoria de Hückel é considerar que a sobreposição orbitalar será igual a **zero**.

1. Para que dois orbitais φ_1 e φ_2 possam *interagir*, esses orbitais devem, *obrigatoriamente*, se **sobrepor**. Ou seja, assumir que a *sobreposição* é igual a **zero** enquanto assumir que a *energia de interação* é igual a β é fisicamente impossível;
2. Essa aproximação faz com que a energia de *estabilização* do orbital π seja **igual** à de *desestabilização* do orbital π^* – *i.e.*, β – o que não reflete o que é observado. Orbitais **ligantes** são *menos* estabilizados que **anti-ligante** são *desestabilizados*.

1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

Quando se leva em consideração que a sobreposição orbitalar não é igual a zero, as equações de energia dos orbitais mudam:

$$E = \alpha \pm \beta \longrightarrow E_{\pm} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

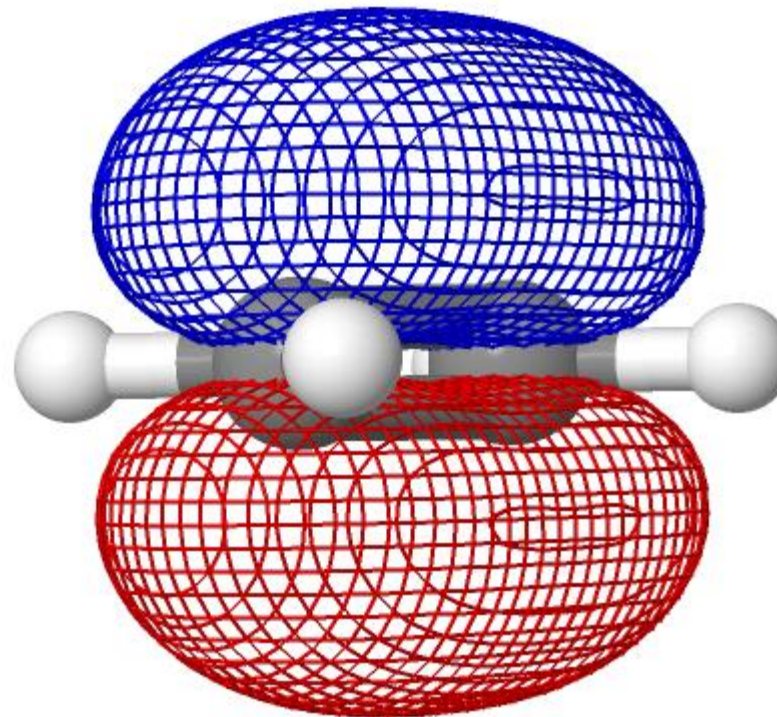
Considerando $\alpha = 1$ e $\beta = -0,5$, tem-se que $E_+ = 0,5$ e $E_- = 1,5$. Ou seja, ambos estão *equidistantes* de α caso a sobreposição é **zero**.

Considerando $\alpha = 1$, $\beta = -0,5$ e $S = 0,27$, tem-se que $E_+ = 0,39$ e $E_- = 2,05$. Nesse caso, $\alpha - E_+ = 0,61$ e $E_- - \alpha = 1,05$.

1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

A teoria de Hückel é útil em *esquematizar* os orbitais π formados pelos dois orbitais $2p_z$. Porém, uma representação melhor dos orbitais moleculares pode ser vista por um **mapa de contornos** ou por um diagrama **tela de arame**.

ethylene.smol
Model 1.1 MO 8/38
Energy = -0.37436822420000004



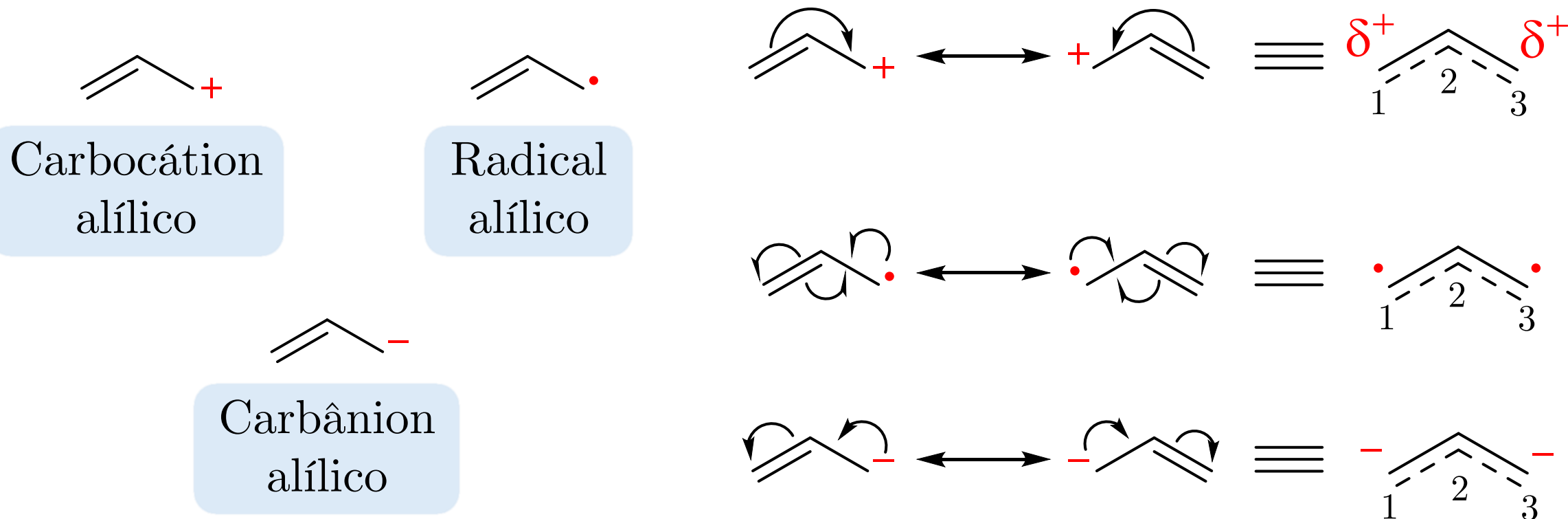
1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

A interação entre dois orbitais atômicos gerando dois orbitais moleculares é o tipo mais simples de **conjugação**. Logo, considere-se que os dois orbitais $2p_z$ estão conjugados ao formarem o orbital π . A *extensão* de conjugação mais simples envolve a adição de um orbital p à ligação π de forma sucessiva, fazendo com que o sistema possua **três átomos** – que é o caso de sistemas *alílicos* – ou **quatro átomos** – que é o caso do buta-1,3-dieno.

As considerações feitas até o momento e a teoria de Hückel conseguem ser aplicadas de forma elegante para mostrar o funcionamento desses sistemas.

1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

Os sistemas **alílicos** – *i.e.*, carbocátion, radical e carbânion – são intermediários reativos que diferem um orbital p do eteno. São espécies com o mesmo *arcabouço* σ e π , porém com um número diferente de elétrons π .



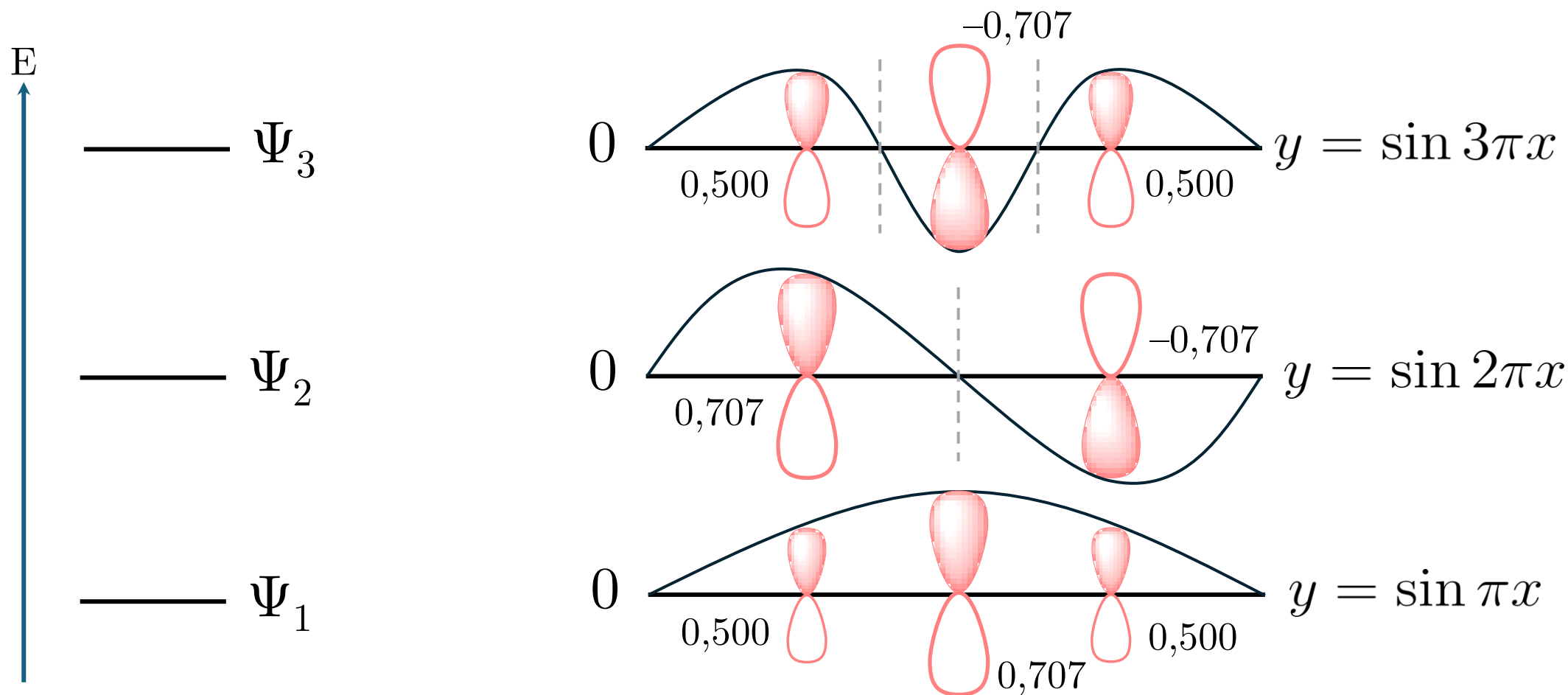
1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

A representação das espécies como as *formas canônicas* possa implicar, de forma errada, que as cargas/elétron desemparelhado estão **localizados** nos átomos 1 e 3. Porém, a interconversão dos **desenhos** permite desenhar o *híbrido de ressonância*, que é uma representação mais fiel à **deslocalização** das cargas/elétrons desemparelhado.

Notoriamente, os desenhos das *formas canônicas* é útil em mostrar as **concentrações** das cargas/elétrons desemparelhado no átomos 1 e 3, que reflete nos **orbitais de fronteira** das espécies.

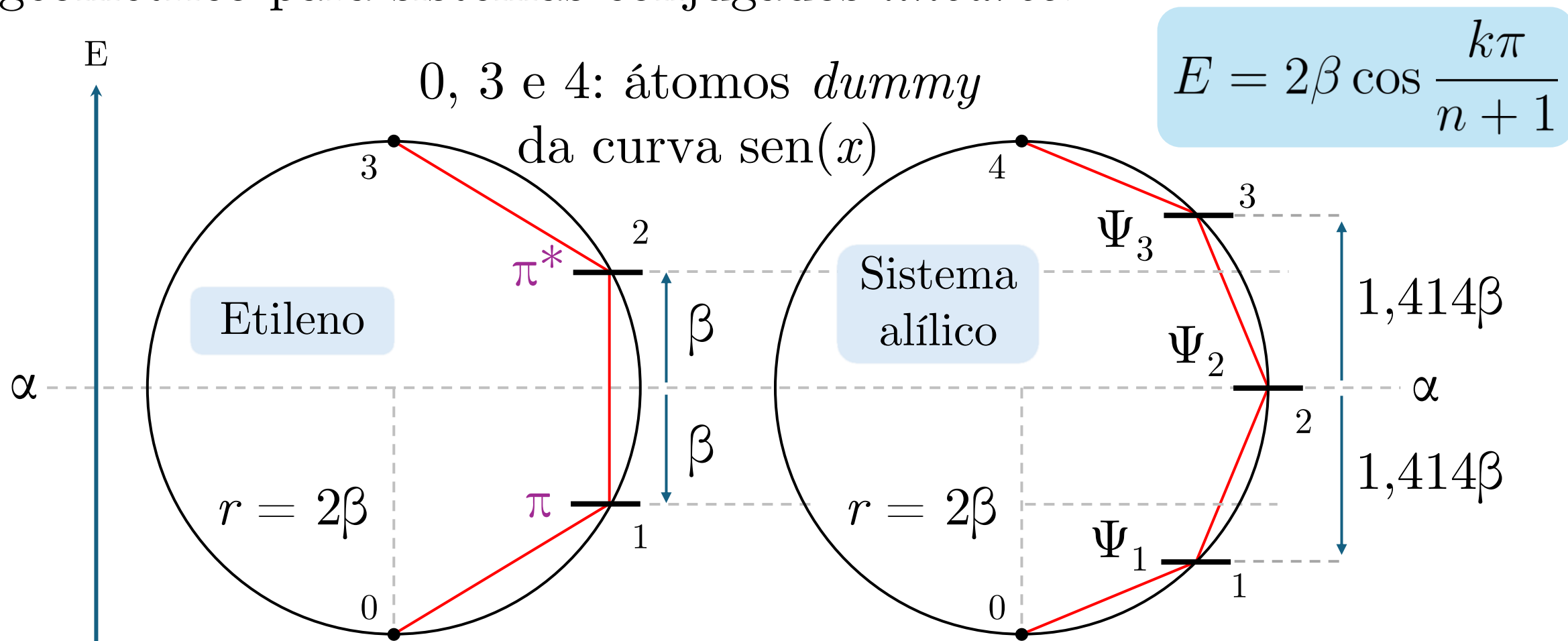
1. Descrição orbital de sistemas π – a teoria de Hückel

De forma similar ao eteno, podemos manter o arcabouço π isolado e tratá-lo pelo formalismo da **partícula na caixa**.



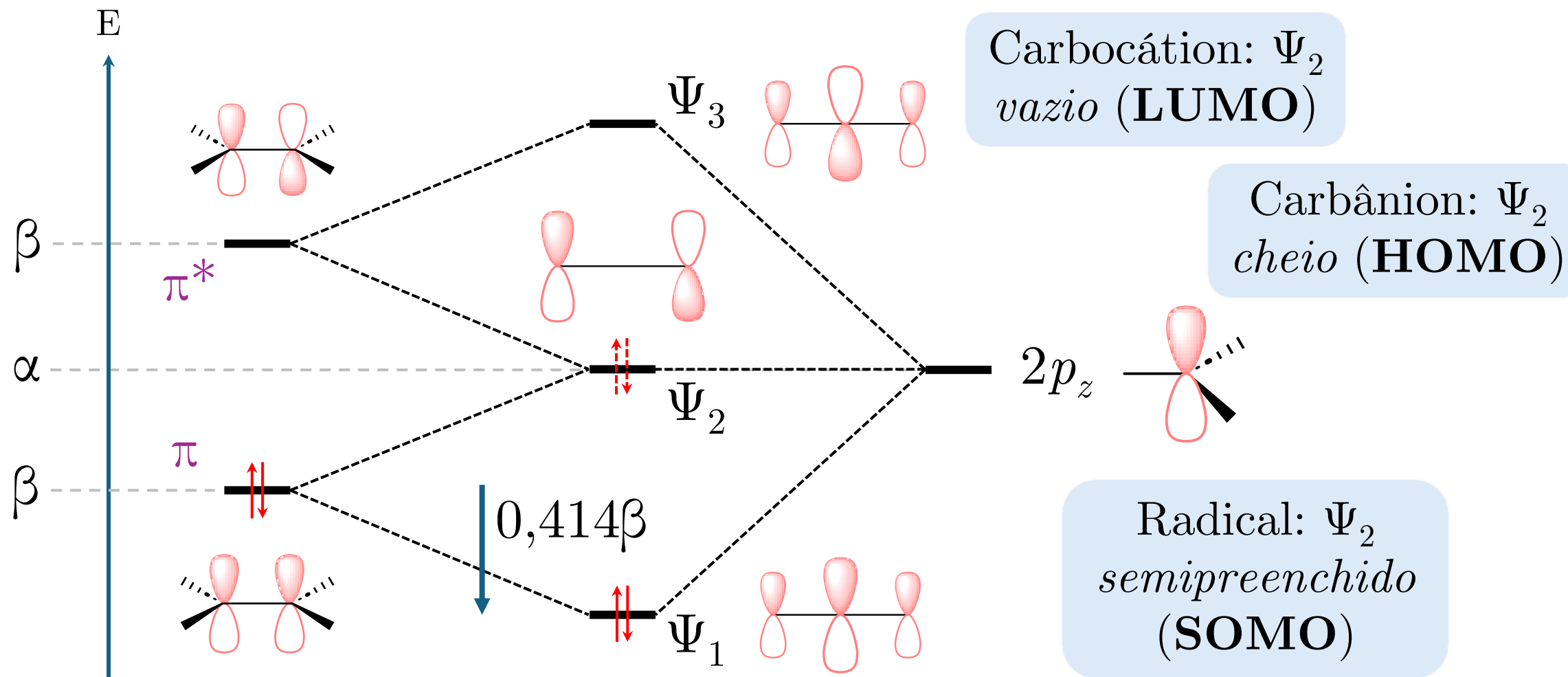
1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

Para saber a *energia relativa* dos orbitais, há um artifício geométrico para sistemas conjugados *lineares*.



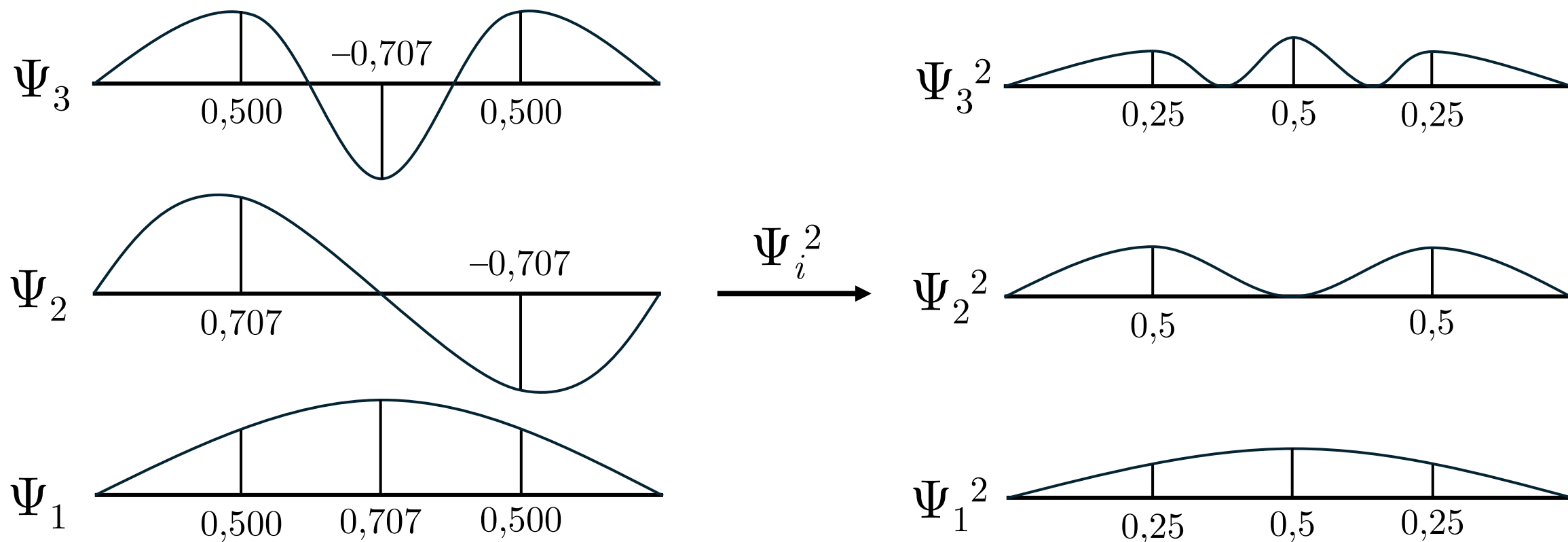
1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

Assim, pode-se construir o diagrama de OMs do sistema alílico:



1. Descrição orbital de sistemas π – a teoria de Hückel

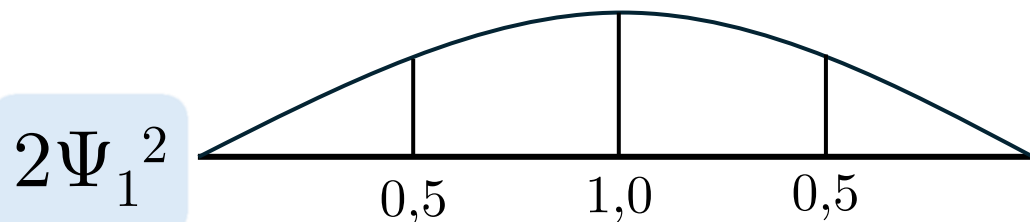
Outro parâmetro útil que pode ser derivado do formalismo da **partícula na caixa** é a *distribuição eletrônica* do sistema π :



1. Descrição orbital de sistemas π – a teoria de Hückel

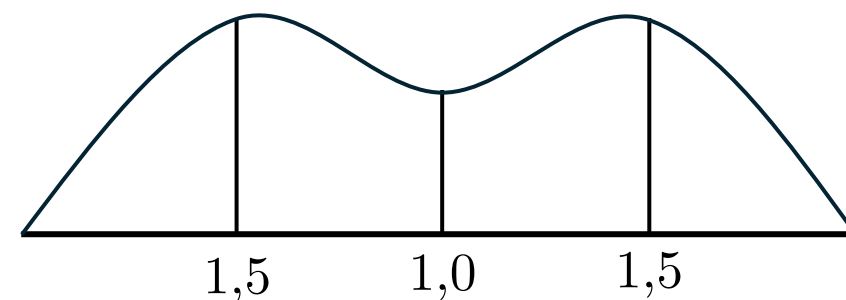
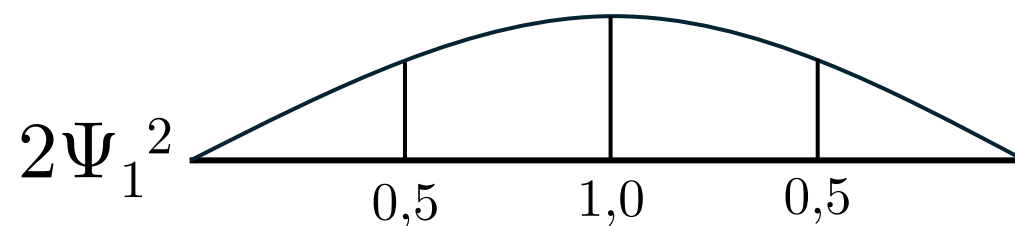
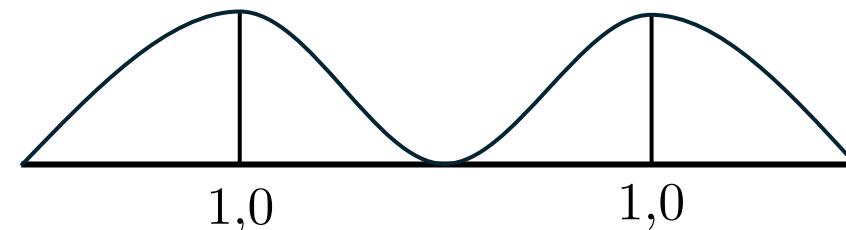
Outro parâmetro útil que pode ser derivado do formalismo da **partícula na caixa** é a *distribuição eletrônica* do sistema π :

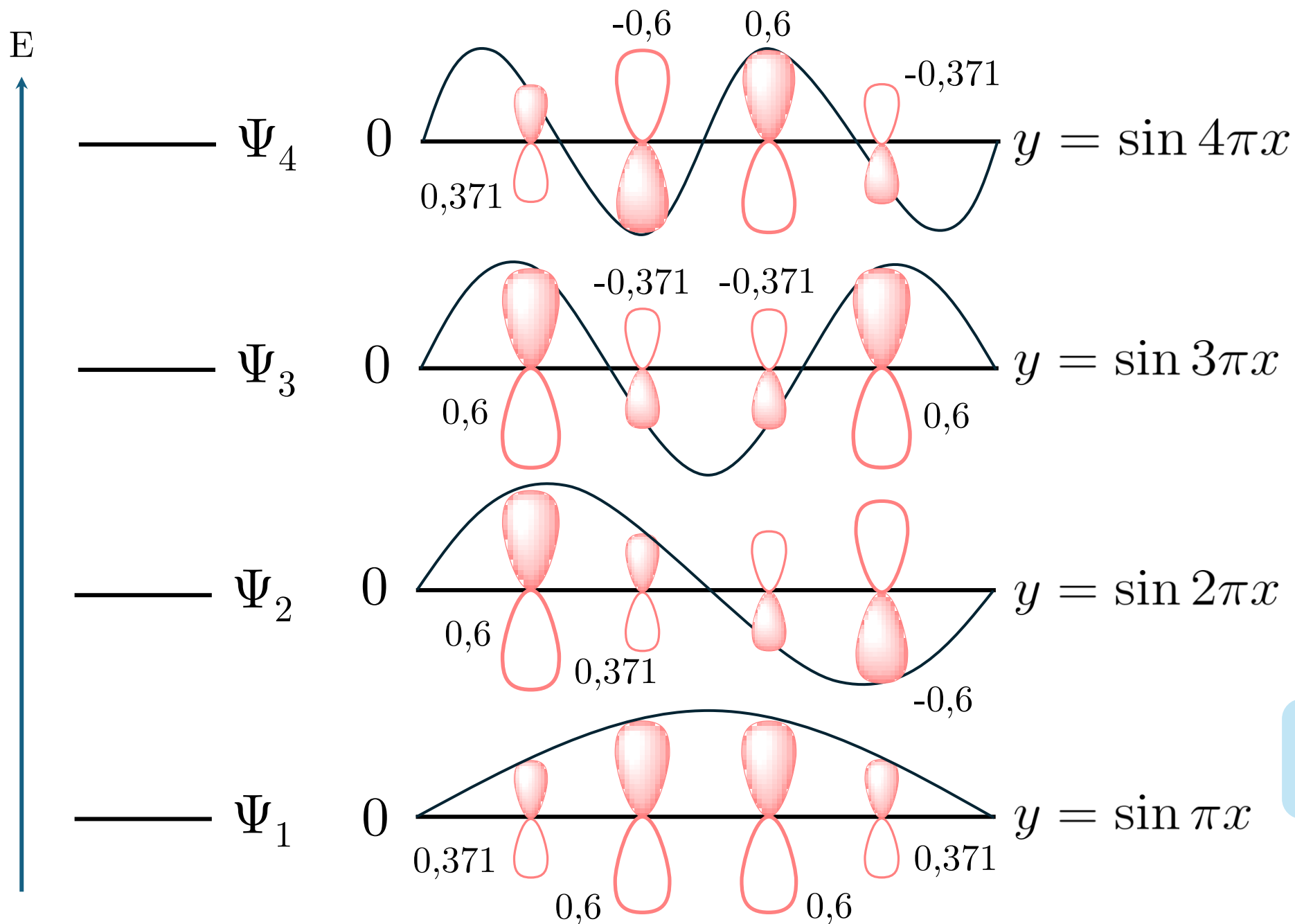
Carbocátion alílico possui densidade eletrônica π concentrada no carbono *central*



Carbânion alílico possui densidade eletrônica π concentrada nas *pontas*

$$2\Psi_1^2 + 2\Psi_2^2$$



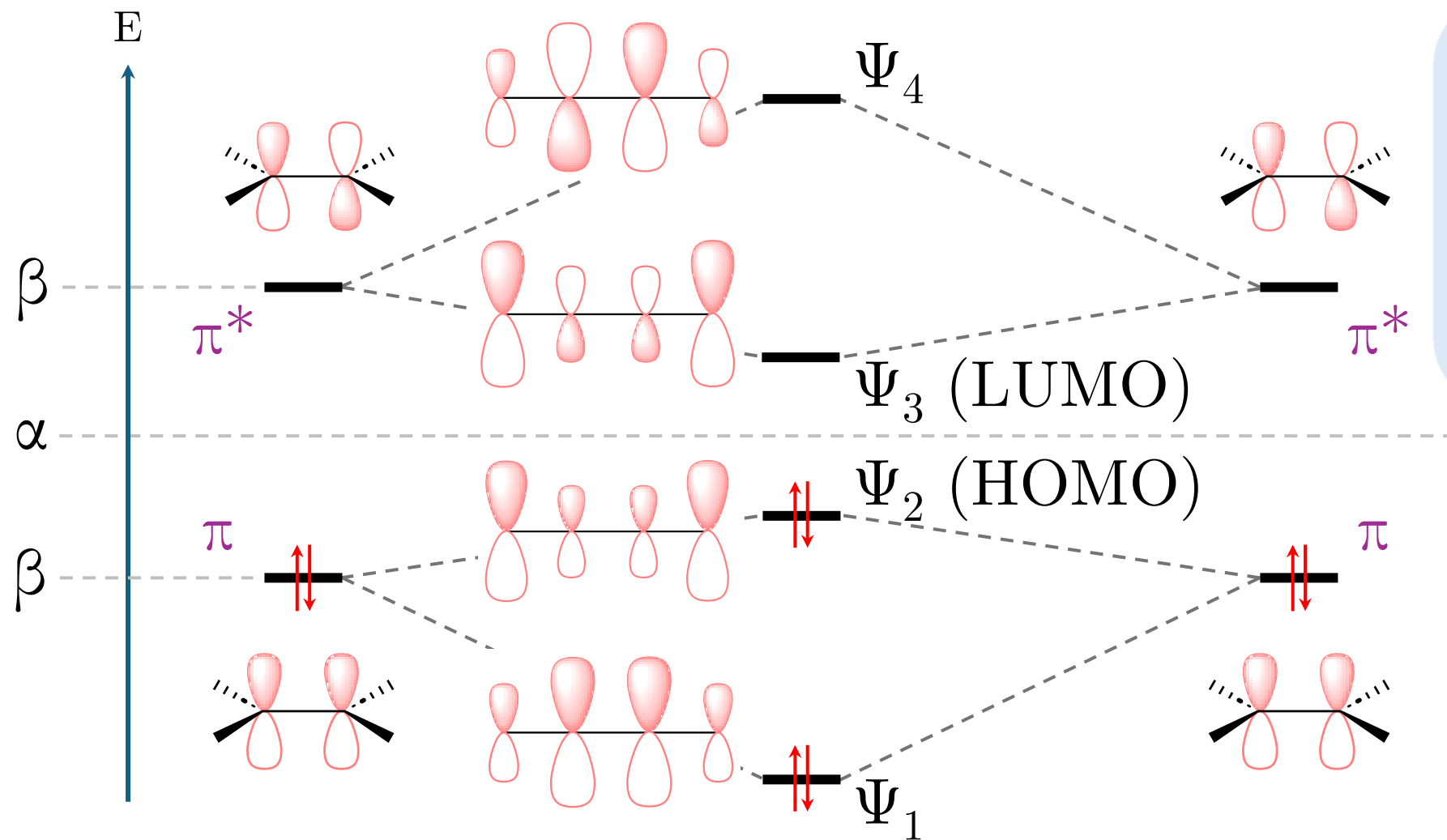


O diagrama da partícula na caixa para o butadieno pode ser construído de forma similar

$$c_{jr} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{rj\pi}{n+1}$$

1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

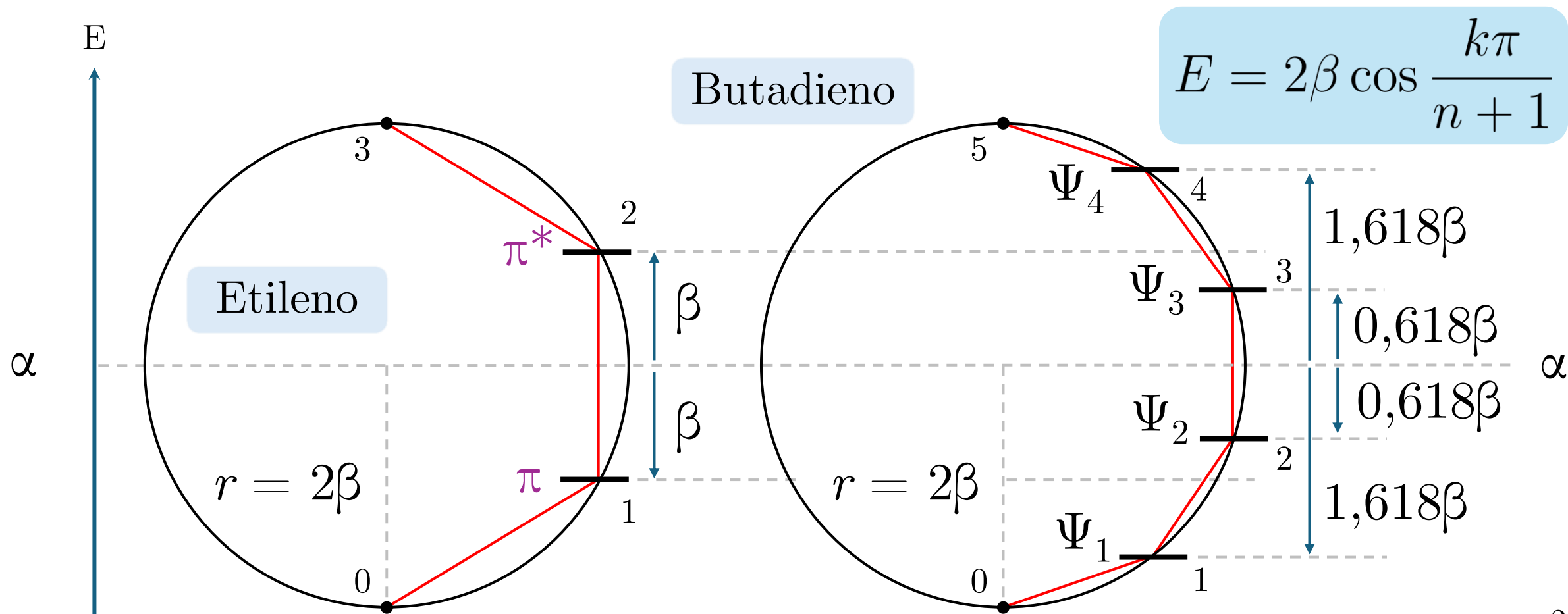
O diagrama de OMs do butadieno pode ser desenhado:



Ψ_2 (HOMO) e Ψ_3 (LUMO) possuem os mesmos coeficientes $|c|$

1. Descrição orbitalar de sistemas π – a teoria de Hückel

Para saber a *energia relativa* dos orbitais, basta usar o mesmo artifício geométrico para sistemas conjugados lineares.



2. Adição eletrofílica de HX e X₂ à alcenos conjugados

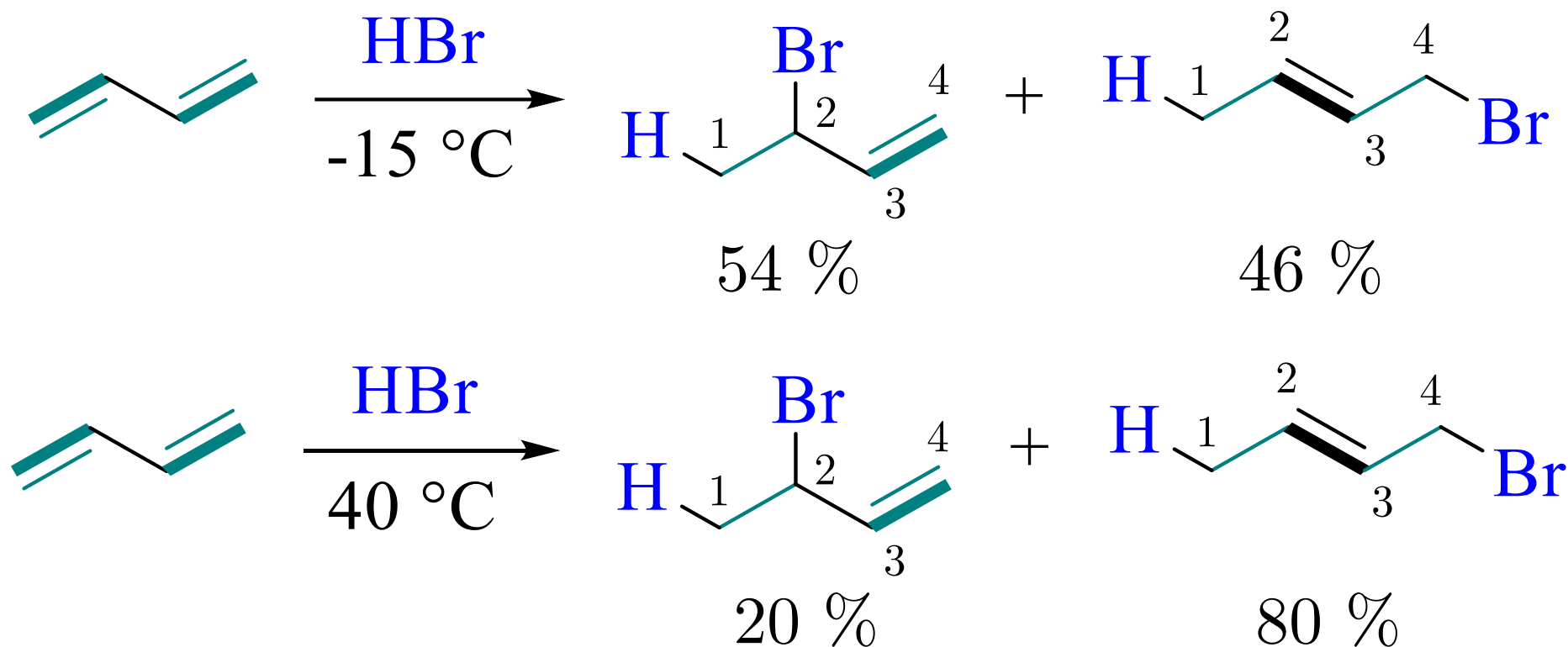
Como mostrado pelo esquema de OMs do butadieno, alcenos **conjugados** são mais reativos que o **etileno**, por terem um HOMO mais energético, embora sejam mais estáveis.

Assim como visto para alcenos, **dienos conjugados** também realizam *adições eletrofílicas* e as de HX e X₂ merecem atenção especial, pois os resultados são incomuns.

Percebe-se que a adição desses eletrófilos *à temperatura ambiente e sob aquecimento* gera resultados **diferentes**.

2. Adição eletrofílica de HX e X₂ à alcenos conjugados

Como mostrado pelo esquema de OMs do butadieno, alcenos **conjugados** são mais reativos que o **etileno**, por terem um HOMO mais energético, embora sejam mais estáveis.



2. Adição eletrofílica de HX e X_2 à alcenos conjugados

Percebe-se que esses produtos diferem da *posição* relativa de adição e do *grau de substituição* da ligação C=C resultante.

Dessa forma, é importante definir alguns conceitos importantes:

- Produtos que são favorecidos à *baixas temperaturas* são formados *de forma irreversível* pelo caminho de *menor E_a* e, nesse caso, a reação está sob **controle cinético**;
- Produtos que são favorecidos à *altas temperaturas* são formados *reversivelmente* dando origem ao *produto mais estável* e, nesse caso, a reação está sob **controle termodinâmico**;

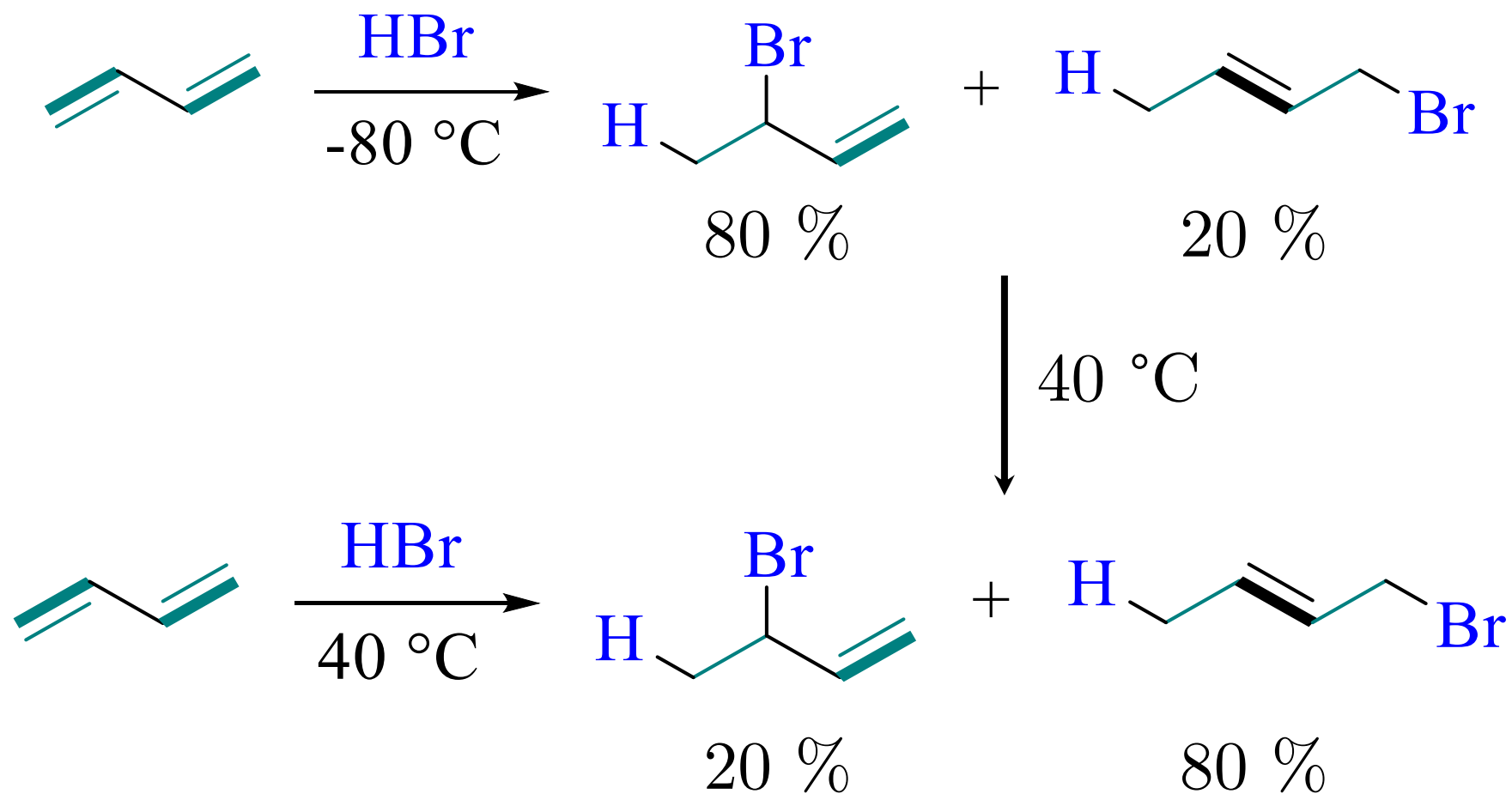
2. Adição eletrofílica de HX e X₂ à alcenos conjugados

De fato, a adição de HBr ao buta-1,3-dieno possui as seguintes particularidades:

1. Quanto o HBr é adicionado à *baixas temperaturas* – *i.e.*, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ –, o produto majoritário é oriundo da *adição-1,2* (80 %) e o minoritário é oriundo da *adição-1,4* (20 %);
2. Quanto o HBr é adicionado à *altas temperaturas* – *i.e.*, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ –, o produto majoritário é oriundo da *adição-1,4* (80 %) e o minoritário é oriundo da *adição-1,2* (20 %);
3. Quanto a mistura formada à *baixas temperaturas* é **aquecida**, a distribuição de produtos resultantes fica igual à reação à *altas temperaturas*.

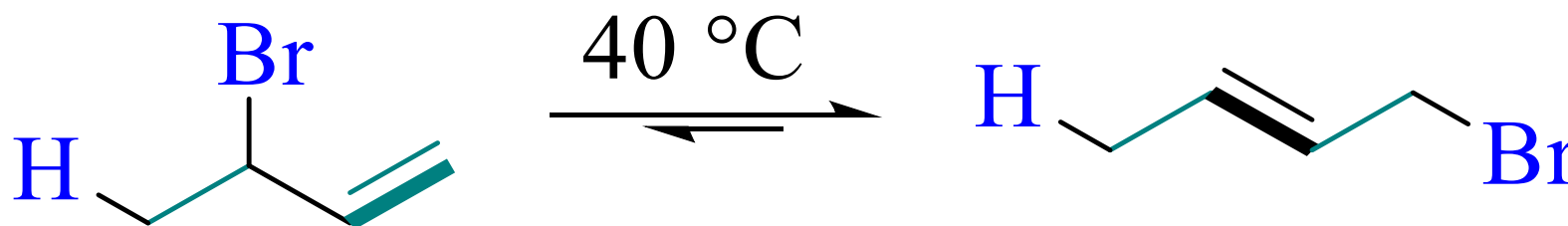
2. Adição eletrofílica de HX e X₂ à alcenos conjugados

Ou seja, observa-se o seguinte:



2. Adição eletrofílica de HX e X₂ à alcenos conjugados

Além disso, quando uma amostra pura do 3-bromobut-1-eno – *i.e.*, produto da *adição-1,2* – é aquecido (40 °C), um **equilíbrio** é estabelecido com o 1-bromobut-2-eno – *i.e.*, produto da *adição-1,4* –, no qual esse **domina**.



$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

Produto com C=C **mais substituída** predomina no equilíbrio, sendo *mais estável*