

Deslocalização eletrónica

CITAÇÃO

Corrêa, C. (2016)
Deslocalização eletrónica,
Rev. Ciência Elem., V4(01):009.
doi.org/10.24927/rce2016.009

EDITOR

José Ferreira Gomes,
Universidade do Porto

COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2018.
Este artigo é de acesso livre,
distribuído sob licença Creative
Commons com a designação
[CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite
a utilização e a partilha para fins
não comerciais, desde que citado
o autor e a fonte original do artigo.

rce.casadasciencias.org



Carlos Corrêa

Universidade do Porto
ccorrea@fc.up.pt

1. Ressonância ou mesomerismo.

Em certos casos não é possível representar corretamente a estrutura de um composto por uma única fórmula de estrutura de Lewis, tendo de se recorrer a várias fórmulas que, no seu conjunto, segundo a **teoria da ligação de valência**, representam a verdadeira estrutura da molécula. É o caso do ozono (FIGURA 1), formado por 3 átomos de oxigénio, com geometria angular e comprimentos de ligação de 128 pm, intermédio entre os comprimentos da ligação dupla O=O (121 pm) e da ligação simples O-O (148 pm). Os dois oxigénio extremos apresentam igual carga negativa (cerca de -0,1) e o átomo central uma carga positiva próxima de +0,2.

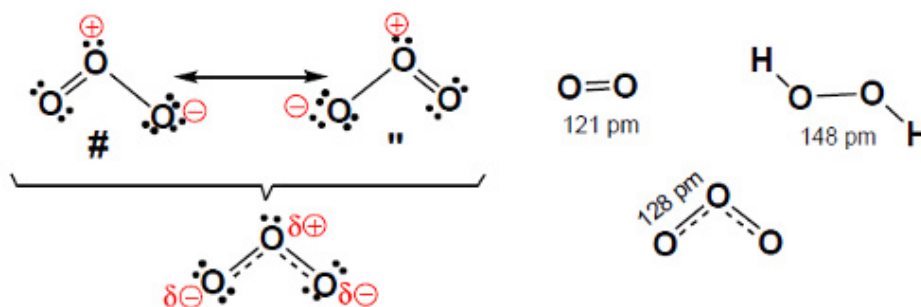


FIGURA 1. Estruturas contribuintes do ozono. Comprimentos de ligação O-O.

Se utilizássemos uma só fórmula de estrutura (A ou B) para representar o ozono, as duas ligações O-O teriam comprimentos diferentes, o que não se verifica experimentalmente. Analogamente, dadas as cargas formais representadas, a carga δ^- devia localizar-se no átomo de oxigénio terminal da ligação dupla e não distribuir-se igualmente pelos dois oxigénios terminais.

O ozono tem características de **A** e de **B** mas não é **A** nem **B**. A primeira ligação O-O não é dupla (como indica **A**) nem simples, como indica **B**. Tem caráter intermédio entre ligação dupla e ligação simples, digamos de ordem 1,5, como mostra a fórmula debaixo da chaveta na FIGURA 1. As fórmulas de estrutura de Lewis, com eletrões localizados, não permitem representar adequadamente o composto. De acordo com a **teoria da liga-**

ção de valência, a verdadeira estrutura tem, assim, de ser representada pelo conjunto de fórmulas de estrutura **A** e **B**.

Diz-se que estamos perante um **híbrido de ressonância**; as fórmulas **A** e **B** denominam-se **estruturas contribuintes**, e unem-se pelo sinal \leftrightarrow , que não traduz equilíbrio mas sim **mesomerismo** ou **ressonância**.

O ácido nítrico, o dióxido de azoto e muitos outros, constituem casos semelhantes (FIGURA 2). No dióxido de azoto, NO_2 , as estruturas contribuintes mostram que as cargas se distribuem sobre os átomos de azoto e de oxigénio e o eletrão desemparelhado (o composto é um radical livre) se associa aos átomos de azoto e de oxigénio. Analogamente, o carácter "radical" estende-se pelos 3 átomos.

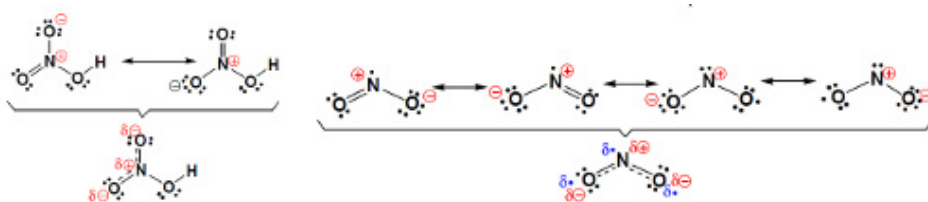


FIGURA 2. Estruturas contribuintes do ácido nítrico e dióxido de azoto.

Em todos estes exemplos há eletrões que se distribuem sobre vários átomos em vez de se localizarem num único átomo. Esses eletrões dizem-se deslocalizados e o fenómeno designa-se por **deslocalização eletrónica**. A deslocalização eletrónica é muito importante em Química, pois os sistemas em que ela ocorre apresentam maior estabilidade, o que tem conseqüências sobre a reatividade das partículas.

2. O Catião alilo.

O catião alilo, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$, é um híbrido de ressonância com as seguintes estruturas contribuintes (FIGURA 3):

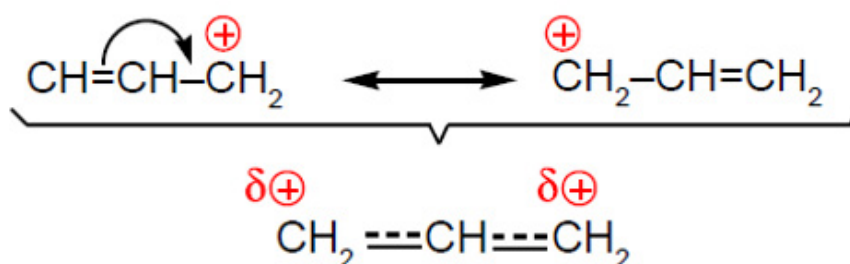


FIGURA 3. Estruturas contribuintes para o catião alilo.

O catião é algo semelhante ao que está representado sob a chaveta. Não há ligações simples e duplas entre os átomos de carbono mas antes ligações intermédias, isto é, a ordem das ligações é 1,5. De igual modo, a carga não se localiza num carbono terminal mas antes nos dois carbonos terminais, igualmente distribuída.

Note-se que as estruturas contribuintes representam diferentes distribuições eletrônicas sobre um mesmo esqueleto molecular que se mantém inalterado (os núcleos dos diferentes átomos mantêm a mesma posição).

3.Orbitais moleculares.

A deslocalização eletrônica pode também ser tratado pela **teoria das orbitais moleculares**. Recorde-se que as orbitais moleculares (OM) se formam pela combinação linear de orbitais atômicas (AO); a partir de n AO obtêm-se n OM.

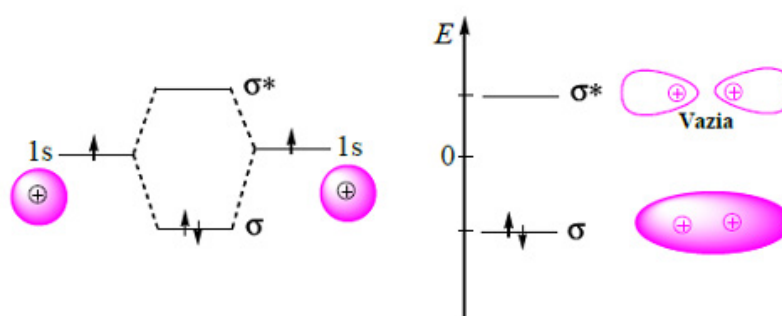


FIGURA 4. Orbitais atômicas e moleculares da molécula H_2 .

Recordemos que a partir de duas orbitais atômicas do hidrogénio (FIGURA 4) se obtêm duas orbitais moleculares da molécula H_2 , uma OM ligante e outra antiligante (σ e σ^*). Os eletrões da ligação σ estão localizados, isto é, envolvem somente dois núcleos.

No catião alilo os eletrões deslocalizados são eletrões da ligação dupla, ou seja eletrões π . A ligação dupla $C=C$ é constituída por uma ligação simples σ e por uma ligação π , obtida a partir de AO p_z dos carbonos, como se mostra para o propeno (FIGURA 5).

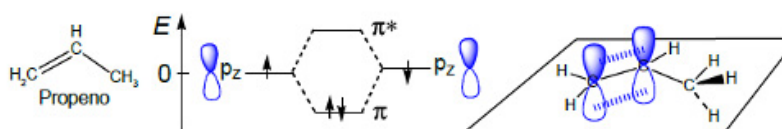


FIGURA 5. Formação de orbitais moleculares π do propeno.

O catião alilo pode derivar-se do propeno por remoção de hidreto do grupo metilo. Neste caso, além das duas AO p_z dos carbonos 1 e 2, temos no carbono 3 uma nova AO p_z para entrar no jogo. Da combinação das três orbitais atômicas p_z resultam três orbitais moleculares π , de energias diferentes (FIGURA 6). A de energia mais baixa é a OM ligante, OML, que está totalmente preenchida. A orbital de energia mais alta é uma OM antiligante, OMAL, e de energia intermédia é a OM não ligante, OMNL, ambas vazias.

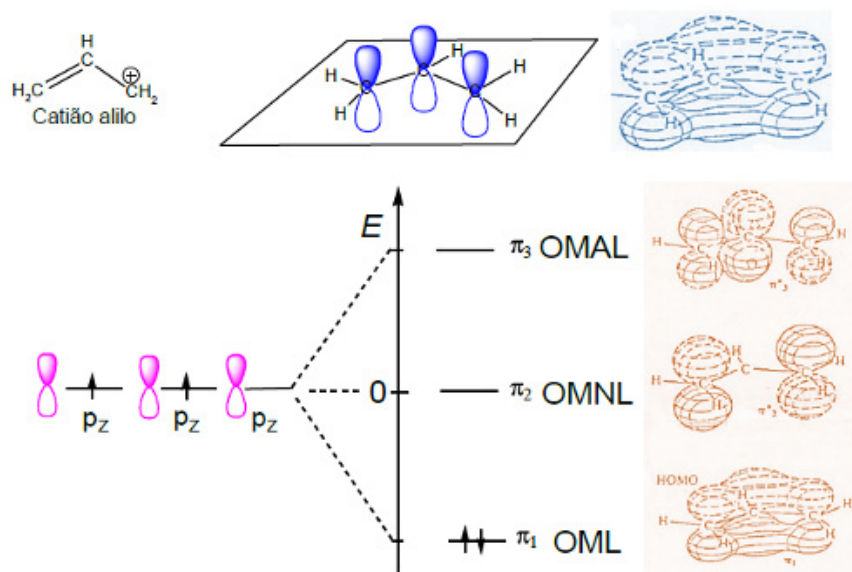


FIGURA 6. Orbitais moleculares do catião alilo.

A orbital molecular ligante, de energia mínima, completamente preenchida, permite verificar que os dois elétrons π se deslocalizam sobre os três núcleos dos átomos de carbono. Além disso, a energia dos dois elétrons diminuiu, quer dizer, o sistema deslocalizado é mais estável que o não deslocalizado. É possível calcular as densidades eletrônicas nos diferentes átomos de carbono e verificar que a carga positiva se distribui igualmente sobre os dois carbonos extremos, como era descrito pelo tratamento por ressonância.

Neste carbocátion, a OM π_2 está vazia; se contiver um elétron, tem-se o radical alilo e se estiver completamente preenchida obtém-se o carbanião alilo.

4. Estabilização por deslocalização eletrônica.

A estabilidade dos carbocátions, dos carbanions e dos radicais livres aumenta apreciavelmente quando há deslocalização eletrônica, o que vai ter importantes consequências na reatividade destes intermediários.

A diminuição da energia de dissociação heterolítica (FIGURA 7, a vermelho) para formar carbocátions quando se passa do propano para o propeno e do metilciclo-hexano para o tolueno resulta da maior estabilização dos carbocátions formados. O mesmo se passa com a energia de dissociação para formar radicais (a azul) e acidez, de acordo com a maior estabilização dos radicais e dos carbanions produzidos.

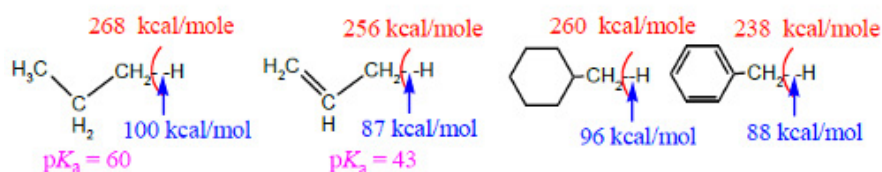


FIGURA 7. Comparação das energias de dissociação heterolítica e homolítica e acidez em compostos semelhantes.

A fraca acidez dos hidrocarbonetos (pK_a da ordem de meia centena) é aumentada por muitas potências de 10 quando há possibilidade de deslocalização da carga negativa do anião resultante da protólise (FIGURA 8). Por isso o ciclopentadieno é muitíssimo mais ácido que o ciclopentano e a acidez do tolueno vai aumentando à medida que se aumenta o número de anéis ligados ao carbono alifático.

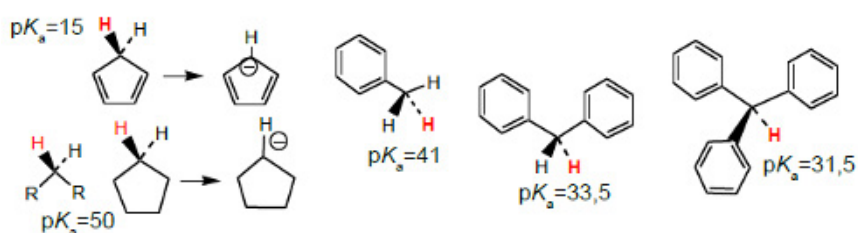


FIGURA 8. Efeito da deslocalização eletrônica na acidez de compostos semelhantes.

Os alcenos conjugados são mais estáveis do que os que têm as ligações duplas afastadas. Consideremos um hidrocarboneto com duas ligações duplas afastadas entre si, por exemplo o penta-1,5-dieno, $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ (FIGURA 9). Se hydrogenarmos o composto, o calor de reação será duplo do calor de hydrogenação de um alceno terminal, cerca de 2×30 kJ/mol. No entanto, se as ligações duplas estiverem conjugadas, o calor de hydrogenação é inferior devido à estabilização $\Delta\Delta H$ resultante da deslocalização eletrônica. Em termos de ressonância, as estruturas contribuintes mostram uma deslocalização eletrônica que confere caráter duplo à ligação entre os carbonos 2 e 3 e não mostra uma distribuição assimétrica de carga, de acordo com as propriedades do composto.

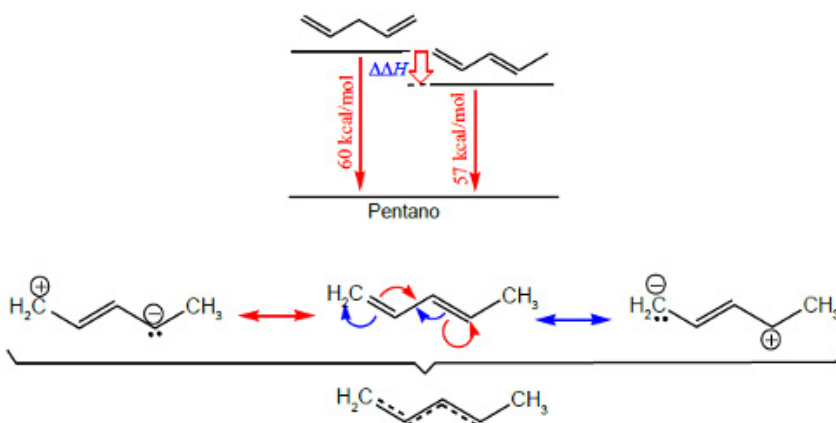


FIGURA 9. Energias de hydrogenação e estruturas contribuintes do penta-1,3-dieno.

Em termos de orbitais moleculares, as quatro OA p_z combinam-se e originam quatro OM Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 e Ψ_4 de diferentes energias (FIGURA 10). Os quatro letões π ocupam as duas OM de energia mais baixa e estendem-se sobre os quatro átomos de carbono, o que se traduz numa extensa deslocalização eletrônica. As ligações C_2-C_3 passaram a ter um certo

caráter duplo (2 elétrons π para três ligações CC), enquanto as ligações C₁-C₂ e C₃-C₄ perderam um pouco desse caráter (2 elétrons π para duas ligações CC). Note-se que a energia do sistema π agora é menor, ou seja, a deslocalização eletrônica estabilizou o sistema.

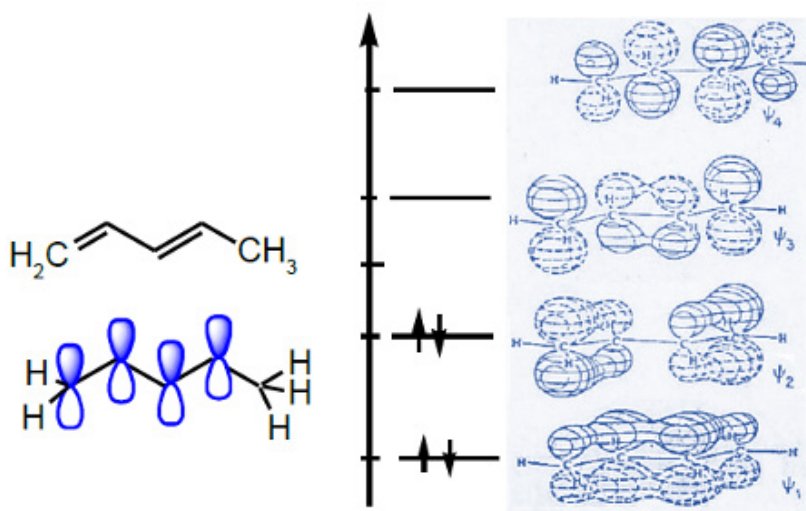


FIGURA 10. Energias de hidrogenação e estruturas contribuintes do penta-1,3-dieno.

5. Benzeno. Aromaticidade.

A estabilização decorrente da deslocalização eletrônica pode ser evidenciada de várias formas, nomeadamente por comparação das energias de hidrogenação dos compostos, como se viu já.

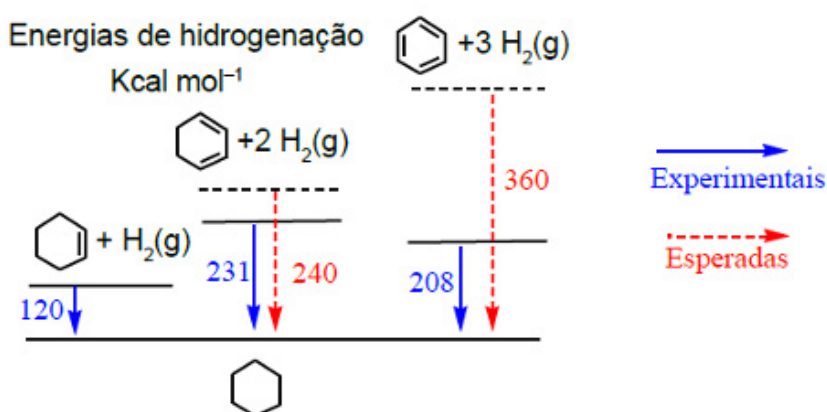


FIGURA 11. Energias de hidrogenação de uma, duas e três ligações duplas.

A energia de hidrogenação do ciclo-hexadieno (com duas ligações duplas) deveria ser aproximadamente o dobro da correspondente energia do ciclo-hexeno (uma só ligação dupla) se não fosse a estabilização devido à conjugação (FIGURA 11). Na realidade, esta energia, aparte o sinal, vale 231 kcal/mol em vez de 2×120 kcal/mole, revelando uma es-

tabilização de cerca de 9 kcal/mol. A energia de hidrogenação do benzeno, supostamente com três ligações duplas, dada a deslocalização eletrônica, deveria ser inferior a 3×120 kcal/mole, mas verifica-se que é muitíssimo inferior (208 kcal/mol) devido à excepcional estabilização do enzeno. Esta extensa estabilização ocorre em sistemas ditos aromáticos, como o benzeno, que se caracterizam por conter $4n + 2$ elétrões π (2, 6, 10, 14, etc.) deslocalizados num ou mais anéis. Como vimos, o anião ciclopentadienilo (FIGURA 12), base conjugada do ciclopentadieno, deve a sua elevada estabilidade à aromaticidade que exhibe (6 elétrões π deslocalizados num anel).

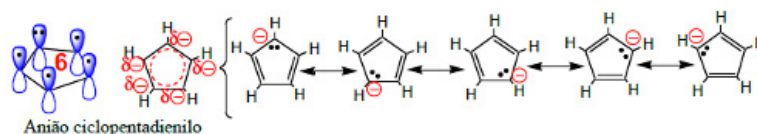


FIGURA 12. Anião ciclopentadienilo. Elétrões π e estruturas contribuintes.

Além dos hidrocarbonetos aromáticos polinucleares comuns, como o naftaleno, o antraceno e o fenantreno, existem outros compostos e iões que apresentam aromaticidade (FIGURA 13).

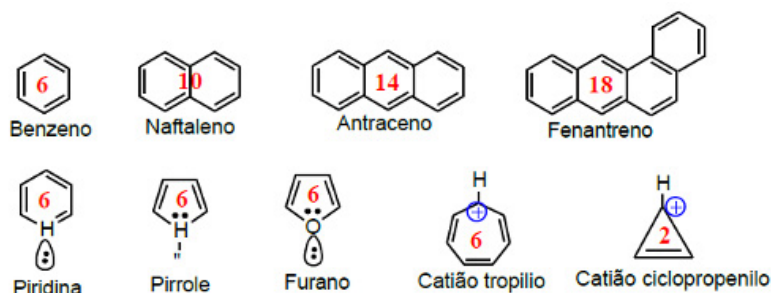


FIGURA 13. Sistemas aromáticos, com indicação do número de elétrões π .