

Prof. Marcus Ennes

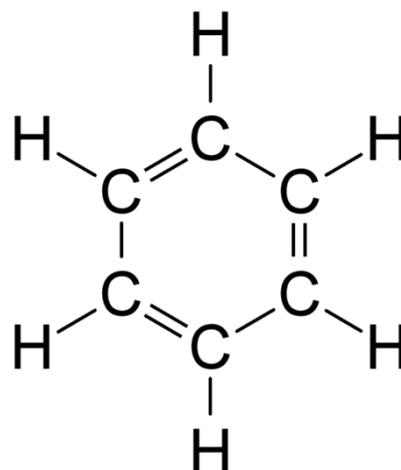
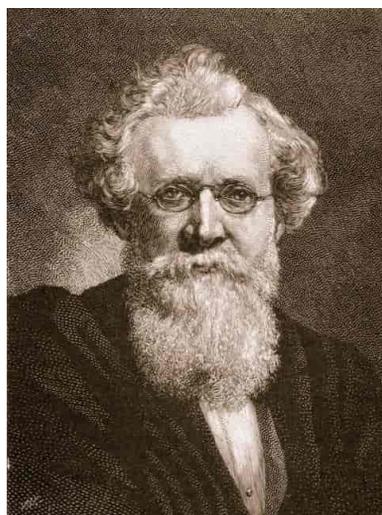
Prof. Felipe Garcia

Química Orgânica

UNIDADE 56: Compostos aromáticos e ressonância

Na natureza, uma das maneiras de diferenciar as espécies químicas é através de sua reatividade. Pode-se dizer que de maneira geral moléculas mais estáveis são menos reativas. A instabilidade pode portanto ser constatada através de uma alta reatividade. Dentro da química orgânica um dos efeitos geradores de estabilidade mais conhecidos e estudados é a aromaticidade, que surge a partir da movimentação de elétrons.

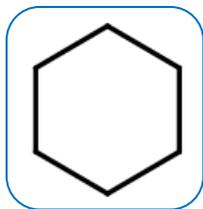
O termo "aromático" tem sua primeiro uso datando da metade do século XIX, cunhado em um artigo pelo químico alemão August Wilhelm von Hofmann (1818-1892). Inicialmente o conceito de aromático vinha do senso olfativo, e foi usado para denotar compostos derivados de benzeno que apresentavam um aroma. Atualmente sabe-se que a aromaticidade é um efeito que gera estabilidade a partir da movimentação de elétrons pi (ressonância), e uma molécula aromática não necessariamente apresentará odor.



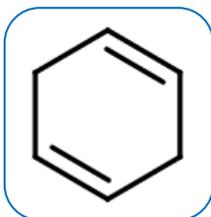
Compostos aromáticos

Compostos aromáticos são aqueles que apresentam pelo menos um anel aromático (com elétrons em ressonância). No ensino médio/vestibular quando fala-se em ressonância devemos buscar sempre um anel benzênico. Um anel benzênico é um anel aromático formado basicamente por 6 átomos de carbono e 6 átomos de hidrogênio. Um anel aromático pode em alguns casos possuir alguns heteroátomos como nitrogênio e oxigênio. E para que esta cadeia cíclica seja considerada aromática, é

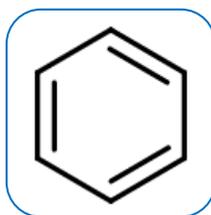
necessário que existam ligações duplas e simples **alternadas** entre os carbonos. Vejamos os exemplos a seguir:



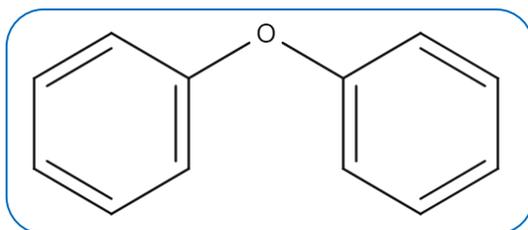
Como primeiro exemplo temos o cicloexano, composto cíclico e saturado. Não é aromático pois não possui ligações duplas alternadas com as ligações simples.



Acima temos o 1,4-cicloexadieno, composto cíclico e insaturado, entretanto, as ligações duplas e simples não são alternadas (note que há duas ligações simples em sequência), logo, trata-se de um composto sem anel aromático, e portanto classificado como não-aromático.

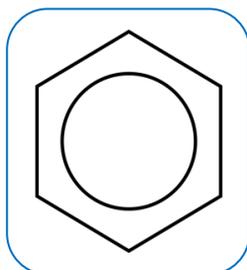


Acima temos o 1,3,5-cicloexatrieno, mais conhecido como benzeno. Trata-se de um composto cíclico, insaturado, com ligações duplas e simples alternadas, o que caracteriza um anel aromático.



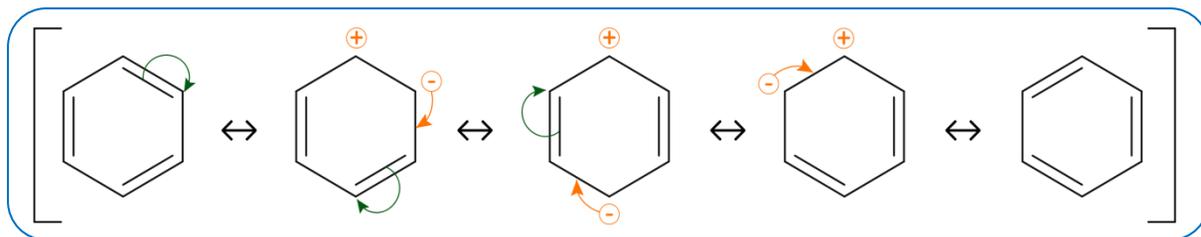
Como último exemplo temos o éter fenílico, composto aromático polinuclear com núcleos isolados, com ligações duplas e simples alternadas.

O anel aromático do benzeno também pode ser representado da seguinte forma:

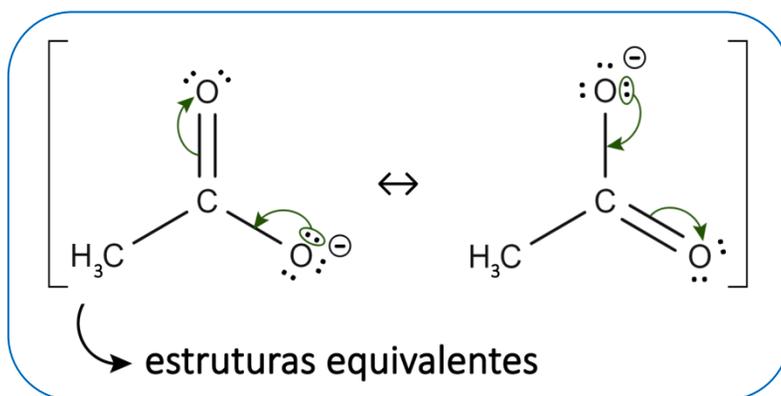


O círculo central ao hexágono significa que nesta cadeia fechada ocorre o fenômeno da **ressonância**, isto é, uma movimentação dos elétrons π presentes no anel aromático, o que acaba

conferindo aos compostos que possuem esse anel uma maior estabilidade em relação àqueles que não possuem. A seguir temos o exemplo mais famoso, que é o benzeno, e suas respectivas estruturas de ressonância:



No ensino médio, estamos acostumados a associar a ressonância com a presença de anéis benzênicos na estrutura dos compostos, o que de fato é verídico, mas um composto não necessariamente precisa ser aromático para possuir ressonância, como podemos ver no exemplo a seguir, na imagem das possíveis estruturas de ressonância do íon acetato:



Assim, para resumir a parte final do raciocínio, podemos afirmar o seguinte:

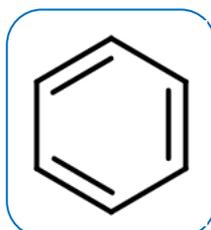
**Todo composto aromático sofre ressonância,
mas nem todo composto que sofre ressonância é aromático.**

A regra de Hückel

Para que um anel possa ser classificado como aromático, devemos atentar para três fatores. São estes:

- O anel deve ser planar;
- Cada átomo no ciclo é capaz de participar na deslocalização dos elétrons;
- Na relação $4n + 2 = \text{elétrons } \pi$, "n" deve ser um valor inteiro.

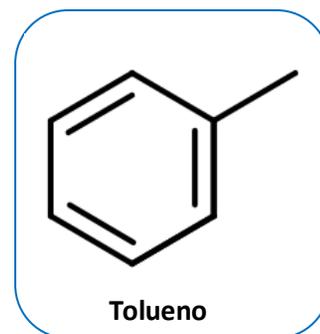
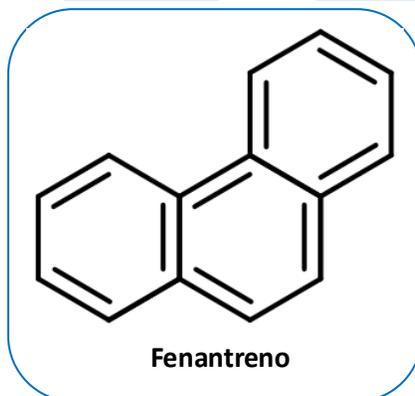
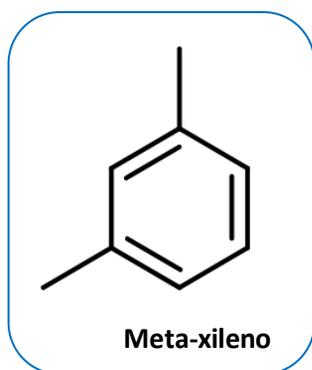
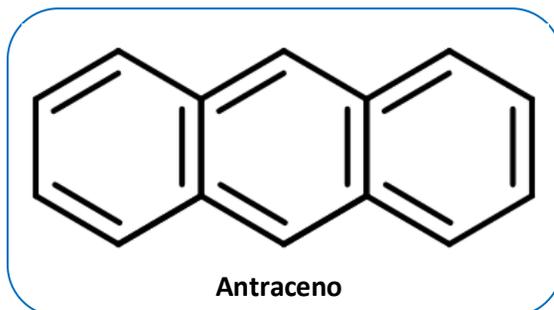
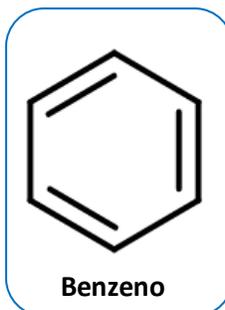
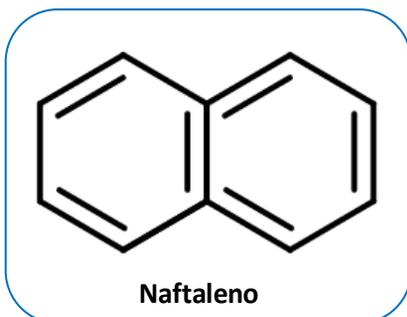
O último dos três fatores, que estabelece uma relação entre elétrons pi e um valor "n", é chamado de "regra de Hückel". Tomemos o anel do benzeno como exemplo:



Aplicando a regra de Huckel, teremos:

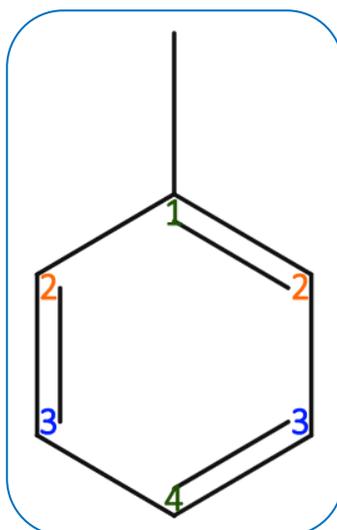
$$4n+2 = 6 \text{ (já que são 2 elétrons em cada ligação e são 3 ligações } \pi \text{)}$$
$$4n = 4 \therefore n = 1$$

Assim, podemos dizer que o anel em questão pode ser considerado aromático. Seguem adiante os principais compostos aromáticos:



Posições de referência no anel aromático

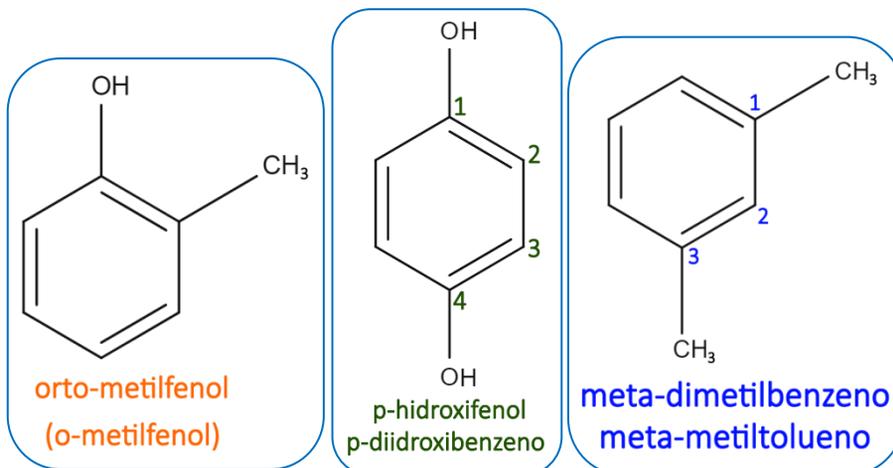
As posições dos ligantes no anel aromático (benzeno) são estabelecidas utilizando o radical ligado ao anel como referencial. As posições para o benzeno podem ser:



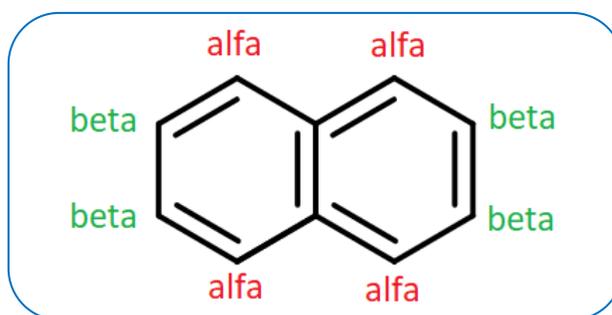
Posição 2 → Orto (o) / Posição 3 → Meta (m) / Posição 4 → Para (p)

QUÍMICA DO MONSTRO

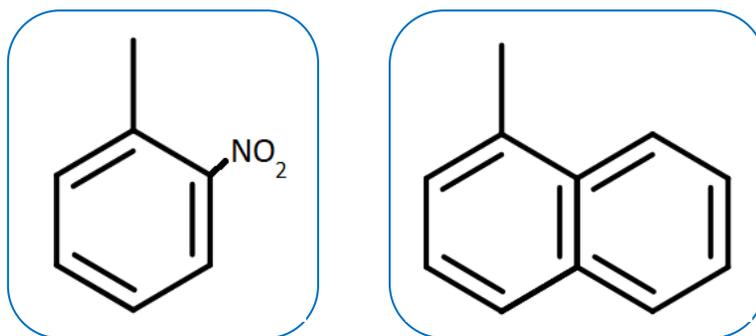
Assim, alguns compostos poderão ter suas nomenclaturas determinadas de acordo com esse sistema de referência, conforme os exemplos a seguir:



Para o naftaleno, existem duas posições possíveis, alfa (α) e beta (β):



Assim, ao fornecer a nomenclatura de compostos aromáticos, devemos explicitar a posição na qual aquele grupamento está ligado ao anel aromático. Seguem mais exemplos:



O composto da esquerda possui um grupamento metil e um grupo nitro, na posição ao lado (orto). Assim, seu nome pode ser escrito de duas formas: **o-metil-nitro-benzeno** ou **o-nitro-tolueno**. O composto da direita, podemos identificar um grupo metil na posição alfa do naftaleno, sendo assim, a nomenclatura será: **α -metil-naftaleno**.

NOTAS:



ATIVIDADES PROPOSTAS

1) O alcatrão de hulha é um líquido escuro e viscoso que apresenta em sua composição o benzeno, o tolueno, os dimetilbenzenos, o naftaleno e o fenantreno. Sobre o tema, considere as seguintes afirmações:

- I. Os hidrocarbonetos aromáticos são aqueles que possuem pelo menos um anel ou núcleo aromático, isto é, um ciclo plano com seis átomos de carbono que estabelecem entre si ligações ressonantes.
- II. Devido à ressonância das ligações duplas, os aromáticos não são compostos estáveis e só reagem em condições enérgicas.
- III. O metilbenzeno, conhecido comercialmente por tolueno, é um composto aromático derivado do benzeno e possui fórmula molecular C_7H_{14} .
- IV. O benzeno é um composto aromático bastante estável devido à ressonância das ligações duplas.

Está **correto** apenas o que se afirma em:

- a) I, II e IV.
- b) II, III e IV.
- c) I, II e III.
- d) I, III e IV.
- e) I e IV.

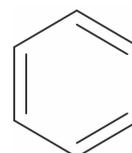
2) Assinale a opção que completa correta e respectivamente o seguinte enunciado: "Muitas substâncias orgânicas têm em sua estrutura um ciclo formado por _____¹ átomos de carbono com três ligações duplas _____²."

Compostos que têm esse ciclo são chamados de _____³."

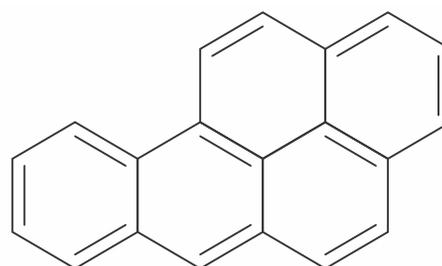
- a) seis¹, alternadas², parafínicos³
- b) cinco¹, contínuas², aromáticos³
- c) cinco¹, contínuas², parafínicos³
- d) seis¹, alternadas², aromáticos³

3) Há algumas décadas, fumar era moda. Nessa época, o cigarro não era considerado um vilão, até profissionais de saúde, como médicos, eram garotos-propaganda de marcas de cigarro e incentivavam o vício de fumar. Com o passar

dos anos, pesquisas mostraram que o cigarro é sim extremamente prejudicial à saúde. Estudos mostram que existem mais de 4000 substâncias químicas no cigarro, das quais, 50 são comprovadamente cancerígenas, dentre elas, podemos citar: arsênio, polônio-210, DDT, benzeno e benzopireno. Abaixo temos as fórmulas estruturais de duas dessas substâncias que estão na lista das 50 substâncias cancerígenas, o benzeno e o benzopireno.



Benzeno



Benzopireno

Em relação às substâncias benzeno e benzopireno, assinale a única alternativa **CORRETA**.

- a) Tanto o benzeno quanto o benzopireno são hidrocarbonetos aromáticos.
- b) O benzopireno apresenta hibridação sp^3 em todos os seus carbonos.
- c) O benzeno, por ser polar, é uma molécula insolúvel na água já que a mesma é apolar.
- d) Ambos são hidrocarbonetos que apresentam apenas carbonos secundários.
- e) O benzopireno apresenta fórmula molecular $C_{20}H_{16}$.

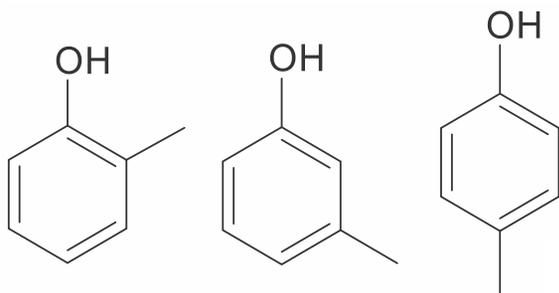
4) Antigamente, a hulha era utilizada como principal fonte de hidrocarbonetos aromáticos, mas passou a ser substituída pelo petróleo no início do século XX, com a Segunda Revolução Industrial. A produção desses compostos orgânicos a partir do petróleo é mais viável economicamente, além de que a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos obtidos da hulha

não seria suficiente para suprir a crescente demanda industrial.

Qual alternativa mostra apenas compostos aromáticos, semelhantes aos que seriam obtidos da hulha?

- Benzeno, hexano, tolueno e fenol.
- Tolueno, Naftaleno, Benzeno e Fenol.
- Naftaleno, Metano, Hexeno e Hidroxibenzeno.
- Hidroxibenzeno, Etano, Ciclohexano e tolueno.

5) Um dos produtos mais usados como desinfetante é a creolina formada por um grupo de compostos químicos fenólicos, os quais apresentam diferentes fórmulas estruturais, tais como:

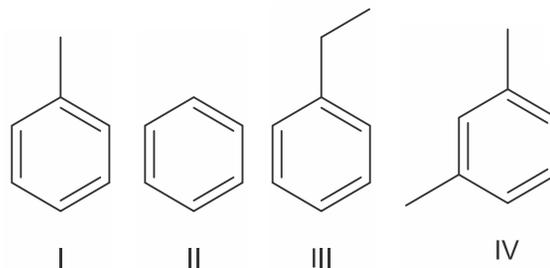


Os compostos apresentados no quadro acima são denominados, respectivamente, de

- o-cresol, p-cresol e m-cresol.
- p-cresol, m-cresol e o-cresol.
- o-cresol, m-cresol e p-cresol.
- p-cresol, o-cresol e m-cresol.

6) Em um estudo recente, pesquisadores brasileiros realizaram a avaliação ambiental de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e biomarcadores de genotoxicidade em trabalhadores de postos de combustíveis. Após análises, concluiu-se que as concentrações de BTEX estavam dentro dos valores preconizados pela legislação vigente. No entanto, o estudo sugeriu, também, que a exposição ao BTEX, mesmo em baixas concentrações, contribuiu para o risco genotóxico à saúde humana.

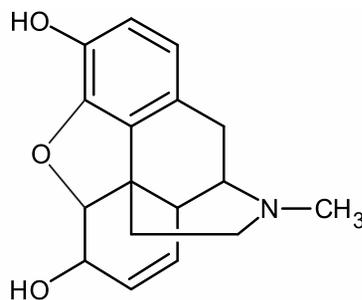
A seguir são apresentadas quatro estruturas químicas presentes no BTEX:



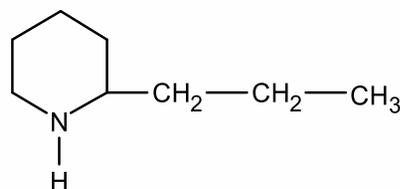
Assinale a alternativa que contém os nomes das estruturas químicas apresentadas acima, respectivamente.

- tolueno; benzeno; xileno; 1,3-dimetilbenzeno.
- xileno; benzeno; tolueno; dimetilbenzeno.
- tolueno; benzeno, etilbenzeno; m-xileno.
- xileno; benzeno; xileno; m-dimetilbenzeno.
- xileno; benzeno; etilbenzeno; tolueno.

7) Plantas apresentam substâncias utilizadas para diversos fins. A morfina, por exemplo, extraída da flor da papoula, é utilizada como medicamento para aliviar dores intensas. Já a coniina é um dos componentes da cicuta, considerada uma planta venenosa. Suas estruturas moleculares são apresentadas na figura.



Morfina



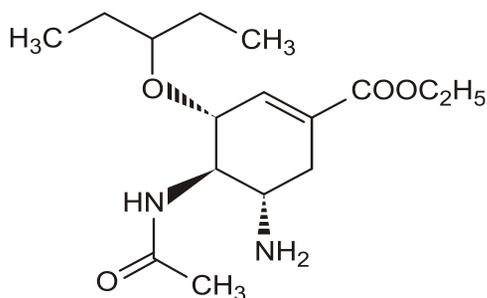
Coniina

Dentre os fitoquímicos representados, um deles não é aromático e apresenta a seguinte fórmula molecular

- $C_{16}H_{17}NO_2$.
- $C_{16}H_{19}NO_3$.

- c) $C_{17}H_{17}NO_3$.
 d) $C_8H_{17}N$.
 e) $C_8H_{15}N$.

8) A influenza é uma virose respiratória aguda que ocorre durante todo ano, sendo popularmente conhecida como gripe. A estrutura química, a seguir, representa o Oseltamivir, um componente dos antigripais, atualmente utilizado.

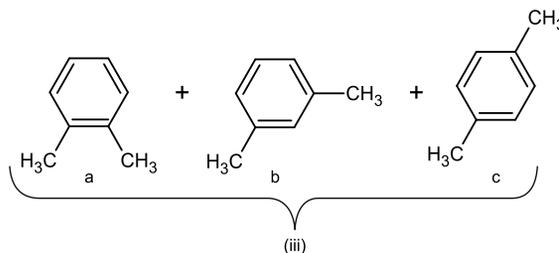
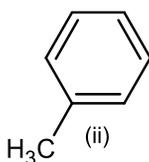
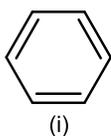


Sobre a estrutura acima, é INCORRETO afirmar que

- a) apresenta fórmula molecular $C_{16}H_{28}N_2O_4$.
 b) apresenta os grupos funcionais amina e éter.
 c) é um composto aromático.
 d) é um composto insaturado.

TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

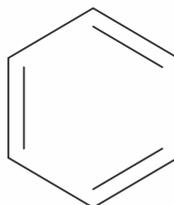
A composição de carvões minerais varia muito, mas uma composição média comum (em %m/m) é a seguinte: 80% carbono, 10% materiais diversos, 4% umidade e 5% de matéria volátil. Por isso, além de energia, o carvão pode ser fonte de vários compostos químicos. De sua fração volátil, pode-se obter hidrocarbonetos aromáticos simples. A importância destes hidrocarbonetos pode ser avaliada com base no seu consumo anual no mundo, que é de aproximadamente 25×10^6 toneladas. Dessa quantidade, em torno de 20% são obtidos pela conversão de parte da fração volátil do carvão mineral. As fórmulas estruturais de alguns destes hidrocarbonetos aromáticos estão representadas a seguir.



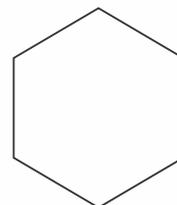
9) A nomenclatura usual para as substâncias formadas pelos compostos representados pelas fórmulas (i), (ii) e (iii) são, respectivamente,

- a) ciclohexano, fenol e naftaleno.
 b) ciclohexeno, metil-ciclohexeno e cresol.
 c) benzina, fenol e cresol.
 d) benzina, tolueno e antraceno.
 e) benzeno, tolueno e xileno.

10) Analise as afirmativas em relação aos compostos a seguir. Assinale (V) para as afirmativas verdadeiras e (F) para as falsas.



(A)



(B)

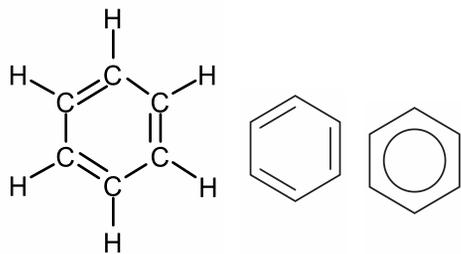
- () O composto (B) é um hidrocarboneto cíclico, também conhecido como cicloparafina.
 () O composto (B) é um hidrocarboneto aromático.
 () O composto (A) apresenta aromaticidade.
 () O composto (A) não é um hidrocarboneto, é conhecido como cicloparafina.
 () O composto (B) é conhecido como anel aromático.

Assinale a alternativa que contém a sequência CORRETA, de cima para baixo.

- a) V - F - F - V - V
 b) F - V - V - F - V
 c) F - F - V - V - F
 d) V - V - F - F - V
 e) V - F - V - F - F

11) A fórmula estrutural do benzeno pode ser representada de diversas maneiras, alternando

apenas aposição das ligações duplas, sem alterar a posição dos carbonos e hidrogênios.



O conceito utilizado para descrever essa ocorrência é chamado de:

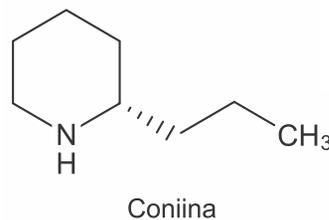
- a) equilíbrio químico.
- b) polimerização.
- c) isomeria.
- d) ressonância.
- e) trimerização.

12) O benzeno é usado principalmente para produzir outras substâncias químicas. Seus derivados mais largamente produzidos incluem o estireno, que é usado para produzir polímeros e plásticos, fenol, para resinas e adesivos, e ciclohexano, usado na manufatura de nylon. Quantidades menores de benzeno são usadas para produzir alguns tipos de borrachas, lubrificantes, corantes, detergentes, fármacos, explosivos e pesticidas. O benzeno não é representado apenas por uma estrutura de Lewis, mas por mais de um arranjo para descrever sua estrutura, que corresponde ao efeito mesomérico ou ressonância e é identificada

- a) por ser bastante estável e agir como se tivesse isoladamente ligações simples e ligações duplas.
- b) pelas distâncias entre os átomos de carbono das ligações simples (1,54 Å) e das ligações duplas (1,34 Å).
- c) pela variação da posição dos elétrons σ (sigma) que provocam mudanças nas posições dos átomos de carbono.
- d) por possuir distância intermediária entre os átomos de carbono, comparada com a distância da ligação simples e a distância da ligação dupla.

13) A coniina é um alcaloide venenoso. Suas propriedades tóxicas eram conhecidas desde a

antiguidade e já eram usadas na época dos gregos como um veneno para ser administrado àqueles condenados à morte.



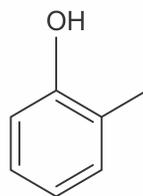
Atente ao que se diz a seguir sobre essa substância:

- I. Contém carbono terciário.
- II. É um composto aromático.
- III. É um composto nitrogenado heterocíclico.
- IV. Tem fórmula molecular $C_8H_{17}N$.

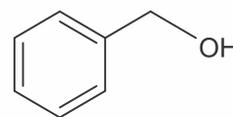
Está correto o que se afirma somente em

- a) III e IV.
- b) I e II.
- c) I, II e III.
- d) IV.

14) Examine as estruturas do ortocresol e do álcool benzílico.



ortocresol



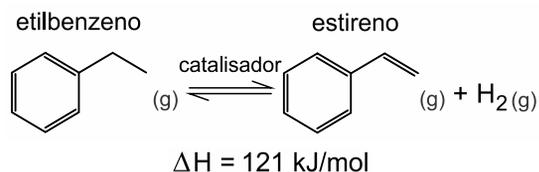
álcool benzílico

O ortocresol e o álcool benzílico

- a) apresentam apenas carbonos sp^2 .
- b) são aromáticos.
- c) são compostos alifáticos.
- d) apresentam heteroátomo.
- e) apresentam carbono quaternário.

TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

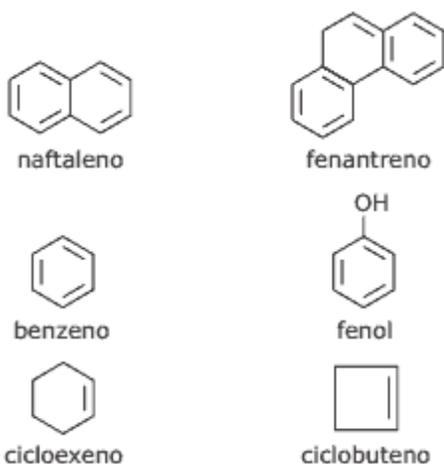
O estireno, matéria-prima indispensável para a produção do poliestireno, é obtido industrialmente pela desidrogenação catalítica do etilbenzeno, que se dá por meio do seguinte equilíbrio químico:



15) O etilbenzeno e o estireno

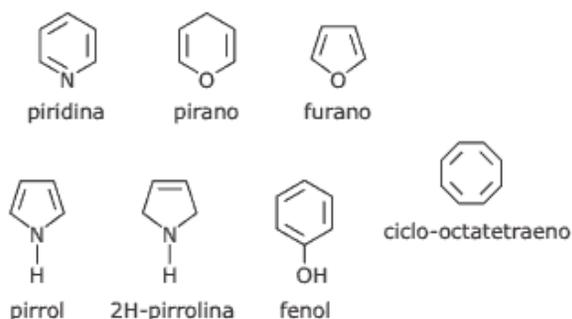
- são hidrocarbonetos aromáticos.
- apresentam átomos de carbono quaternário.
- são isômeros funcionais.
- apresentam átomos de carbono assimétrico.
- são isômeros de cadeia.

16) Segundo as estruturas dos compostos descritos a seguir, quais deles não são aromáticos?



- Naftaleno e fenantreno
- Cicloexeno e ciclobuteno
- Benzeno e fenantreno
- Ciclobuteno e fenol
- Cicloexeno e benzeno

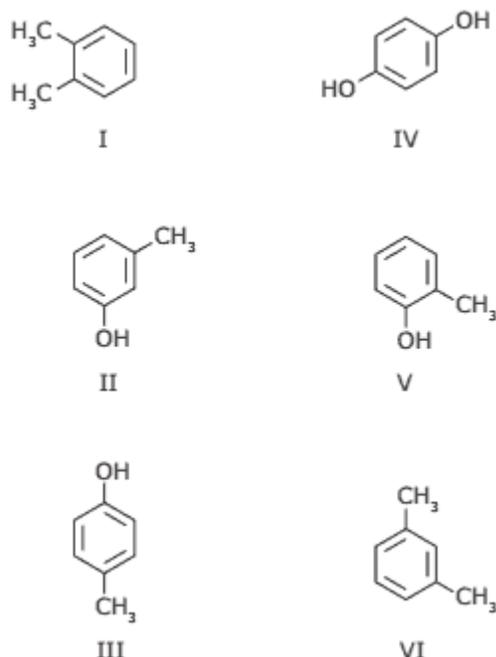
17) A aromaticidade é uma importante propriedade relacionada com a estabilidade dos compostos orgânicos. Os compostos aromáticos apresentam algumas características estruturais que lhes conferem estabilidade. Observe as estruturas dos compostos:



Pode-se concluir que:

- todos são aromáticos.
- apenas fenol, pirano e piridina são aromáticos.
- apenas furano, piridina e pirrol são aromáticos.
- apenas furano, pirano, piridina e pirrol são aromáticos.
- apenas fenol, furano, pirrol e piridina são aromáticos.

18) Considere a série de compostos aromáticos indicados de I a VI.

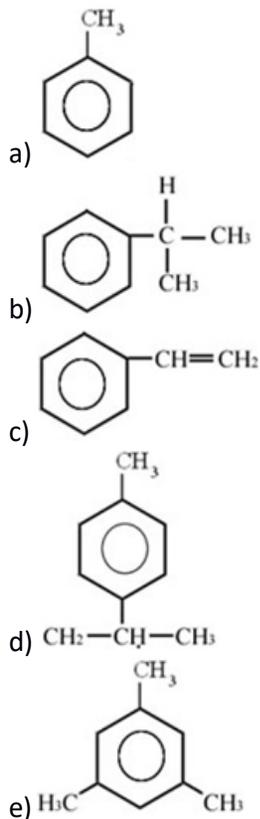


São nomeadas, utilizando o prefixo meta e para, respectivamente, as substâncias do par:

- I e IV.
- II e IV.
- III e V.
- VI e II.

19) As chamadas “colas de sapateiro” podem causar problemas de saúde não só aos profissionais dessa área, mas, principalmente, às pessoas que as usam como drogas. A cola de sapateiro é rica em compostos aromáticos, entre eles temos o hidrocarboneto aromático tolueno (metilbenzeno).

Dos compostos abaixo, qual corresponde ao tolueno?



20) No rótulo de um solvente comercial há indicação de que contém apenas hidrocarbonetos alifáticos (não aromáticos). A partir dessa informação, conclui-se que esse solvente não deverá conter, como um de seus componentes principais, o:

- a) Tolueno.
- b) Hexano.
- c) Heptano.
- d) Cicloexano.
- e) Pentano.



GABARITOS

- 1) E
- 2) D
- 3) A
- 4) B
- 5) C
- 6) C
- 7) D
- 8) C
- 9) E
- 10) E
- 11) D
- 12) D
- 13) A
- 14) B
- 15) A
- 16) B
- 17) E
- 18) B
- 19) A
- 20) A