

A ressonância em compostos com ligações múltiplas conjugadas

Renato Pereira Orenha (IC), Sergio Emanuel Galembeck (PQ)*. *segalemb@usp.br

Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto – SP.

Palavras Chave: 1,3-butadieno, ressonância, ligações triplas conjugadas.

Introdução

Compostos com múltiplas ligações conjugadas são extremamente importantes em diferentes áreas da química sendo fundamentais na visão, na fotossíntese e ainda como polímeros condutores.

Apesar da estrutura eletrônica dos compostos com duplas ou triplas ligações conjugadas serem estudados desde os primórdios da química quântica, várias questões estão longe de serem respondidas. Um exemplo é um amplo debate que ocorre desde há alguns anos sobre a existência de ressonância no 1,3-butadieno. Schleyer, Houk, Frenking verificaram que a ressonância deste composto é algo como o dobro daquela do 1,3-butadieno,^{1,2} enquanto que Rogers e Liebman advogam que não há conjugação entre as triplas ligações do 1,3-butadieno.

Resultados e Discussão

O presente trabalho tem por objetivo investigar a existência de ressonância no 1,3-butadieno com base em comparações com as moléculas acetileno, propino e 1,3-butadieno (figura 1). Analisaram-se as geometrias, os orbitais moleculares, as propriedades topológicas e as interações atrativas entre orbitais localizados (NBOs).

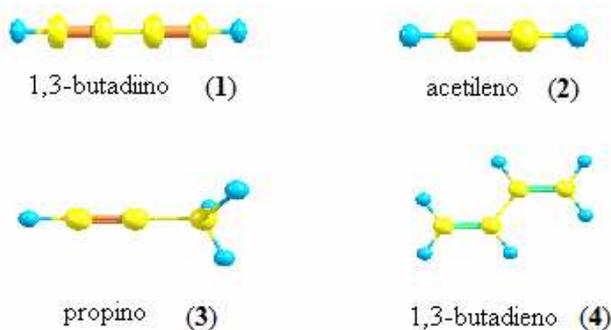


Figura 1. Estruturas dos compostos estudados.

GEOMETRIA

Os parâmetros geométricos das moléculas foram calculados com o modelo MP2/6-311++G(3df,3pd). Nota-se que os comprimentos das ligações triplas C-C da molécula (1) aumentaram em relação à ligação presente no acetileno e no propino, já em relação à ligação simples do 1,3-butadieno foi observada uma diminuição do comprimento de ligação desta comparando-se a aquela presente na molécula (3).

ORBITAIS MOLECULARES

Em relação aos orbitais moleculares π , notamos uma clara semelhança entre as moléculas (1) e (4), onde visualizamos em ambas orbitais π ligantes conjugados em toda a extensão dos compostos e os orbitais π antiligantes localizados sobre as ligações múltiplas C-C.

PROPRIEDADES TOPOLÓGICAS (AIM)

As propriedades topológicas (AIM) permitiram a visualização de uma menor densidade eletrônica nas ligações triplas C-C existente no 1,3-butadieno do que nas ligações de mesma ordem presentes no acetileno e no propino [comprovando assim um aumento do caráter σ desta ligação múltipla na molécula (1)] e também possibilitou notarmos uma maior densidade eletrônica presente na ligação simples C-C existente no 1,3-butadieno do que aquela presente na molécula do propino (indicando um maior caráter π para tal ligação C-C presente no 1,3-butadieno).

INTERAÇÕES ATRATIVAS (NBO)

Com relação às interações atrativas (NBO) analisadas em tal estudo foi possível notar a grande semelhança existente entre os valores apresentados para os parâmetros analisados em questão para o 1,3-butadieno e o 1,3-butadieno, sendo a interação principal presente em tais moléculas aquela envolvendo os orbitais ($\pi \rightarrow \pi^*$), havendo a doação de elétrons de uma ligação múltipla C-C para outra ligação múltipla C-C.

Conclusões

A análise dos comprimentos de ligação, dos orbitais moleculares, das propriedades topológicas e das interações entre os NBOs e a comparação das variações desses parâmetros entre as moléculas (1) e (4) indica que o 1,3-butadieno, (1), apresenta ressonância, pois é bem conhecido que as duplas ligações do 1,3-butadieno, (4), são conjugadas.⁴

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES/PROAP.

¹ Wodrich, M. D.; Mo, Y.; Jarowski, P. D.; Houk, K. N.; Schleyer, P. v. R. *Chem. Eur. J.* 2007, 13,7731.

² Cappel, D.; Tülmann, S.; Krapp, A.; Frenking G. *Angew. Chem. Int. Ed.*2005, 44, 3617.

³ Rogers, D. W.; Matsunaga, N.; Zavitsas, A. A.; McLafferty, F. J.; Liebman, J. F. *Org. Lett.*, 2003, 5, 2373.

⁴ a) G. B. Kistiakowsky, J. R. Ruhoff, H. A. Smith, W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58,146; b) J. B. Conant, G. B. Kistiakowsky, *Chem. Rev.* 1937, 37, 181; c) J. B. Conn, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 1939, 61, 1868; Also see d)W. Fang, D.W. Rogers, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 2294.