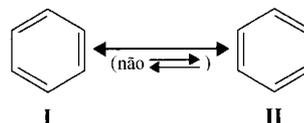


apresentou duas formas de se ver ligações moleculares: teoria da ressonância e teoria de orbital molecular. Procuraremos, agora, aplicar ambas ao benzeno.

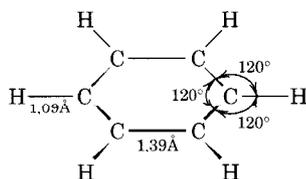
### 14.6A A Explicação por Ressonância para a Estrutura do Benzeno

O postulado básico da teoria da ressonância (Seções 1.8 e 13.5) é que sempre duas ou mais estruturas de Lewis podem ser escritas para uma molécula que *diferem apenas na posição de seus elétrons*, nenhuma das estruturas deverá estar em completa concordância com as propriedades físicas e químicas dos compostos. Se admitirmos isso, podemos compreender a verdadeira natureza das duas estruturas de Kekulé (**I** e **II**) para o benzeno. As duas estruturas de Kekulé diferem apenas nas posições de seus elétrons. As estruturas **I** e **II**, então, não representam duas moléculas separadas em equilíbrio como Kekulé propôs. Ao contrário, elas estão tão próximas quanto podemos considerar para uma estrutura de benzeno dentro das limitações de sua fórmula molecular, das regras clássicas de valência e do fato de que seis átomos de hidrogênio são quimicamente equivalentes. O problema com as estruturas de Kekulé é que elas são estruturas de Lewis, e as estruturas de Lewis retratam elétrons em distribuições localizadas. (Com o benzeno, como veremos adiante, os elétrons são deslocalizados.) A teoria da ressonância, felizmente, não se limita a nos dizer quando encontrar esse tipo de problema; ela também nos dá uma forma de resolvê-lo. A teoria da ressonância nos diz para usar as estruturas **I** e **II** como contribuintes de ressonância para retratar a molécula real de benzeno. Com isso, as estruturas **I** e **II** podem ser interligadas com uma única seta de ponta dupla e não com duas setas separadas (já que devemos reservar esse símbolo para o equilíbrio químico). Os contribuintes de ressonância, devemos enfatizar de novo, não estão em equilíbrio. Eles não são estruturas de moléculas reais. Eles são os mais próximos do que podemos considerar pelas regras simples de valência, mas são muito úteis para ajudar na visualização de moléculas reais como híbridos.

#### Ressonância do Benzeno



Olhando as estruturas cuidadosamente, todas as ligações simples na estrutura **I** são ligações duplas na estrutura **II**. Se misturamos **I** e **II**, isto é, se formamos um híbrido delas, então as ligações carbono-carbono no benzeno não são ligações nem simples nem duplas. Na verdade, ele possui uma ligação situada entre o que seria uma ligação simples e o que seria uma ligação dupla. Isso é exatamente o que nós encontramos experimentalmente. Medidas espectroscópicas mostram que a molécula de benzeno é planar e que todas as ligações carbono-carbono possuem o mesmo comprimento. Contudo, os comprimentos das ligações carbono-carbono do benzeno (Fig. 14.2) são iguais a 1,39 Å, um valor entre o que seria uma ligação simples carbono-carbono com átomo de carbono hibridizado em  $sp^2$  (1,47 Å) (ver Tabela 13.1) e o que seria uma ligação dupla carbono-carbono (1,33 Å).



**Fig. 14.2** Comprimentos e ângulos de ligações no benzeno. (Apenas as ligações  $\sigma$  são apresentadas.)

A estrutura híbrida é representada por um círculo inscrito em um hexágono e é essa nova fórmula (**III**) que é a mais frequentemente utilizada hoje em dia. Algumas vezes, contudo, quando um cálculo de elétrons deve ser feito, uma ou outra estrutura de Kekulé pode ser usada para esse fim. Fazemos isso simplesmente porque a contagem de elétrons na estrutura de Kekulé é clara e direta, enquanto a quantidade de elétrons representada pelo círculo ou por parte do círculo é ambígua. Para o benzeno, o círculo representa os seis elétrons que estão deslocalizados em torno dos seis átomos de carbono que compõem o anel benzênico. Para outros sistemas, contudo, um círculo em um anel pode representar quantidades de elétrons deslocalizados diferentes de seis.



#### Problema 14.2 ►

Se o benzeno fosse o 1,3,5-cicloexatrieno, as ligações carbono-carbono seriam alternadamente compridas e curtas como indicado nas estruturas a seguir. Todavia, para considerar essas estruturas como contribuintes de ressonância (ou para interligá-las com uma única seta de ponta dupla) seria violado um princípio básico da teoria da ressonância. Explique.

