

Reatividade em Reações de Diels-Alder. Qual Efeito dos Orbitais Moleculares de Fronteira? Uma Prática Computacional

Valdemar Lacerda Júnior^{1,2*} (PQ), Kleber Thiago de Oliveira¹ (PG), Rodrigo Costa e Silva¹ (IC), Mauricio Gomes Constantino¹ (PQ) Gil Valdo José da Silva¹ (PQ) *E-mail: vljunior@usp.br

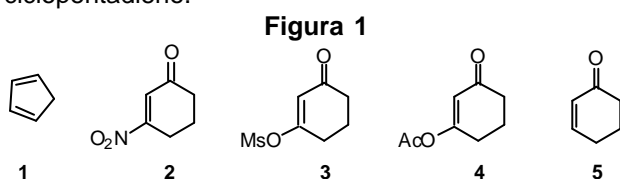
¹Departamento de Química-FFCLRP-USP; ²Departamento de Química-CCE-UFES

Palavras Chave: HOMO/LUMO, Modelização, Reatividade.

Introdução

A aliança Ciência e Tecnologia vem provocando nas últimas décadas várias transformações que implicam no desenvolvimento de ambas.¹ Assim, a tecnologia não pode passar despercebida por um setor bastante relevante da nossa vida cotidiana: a Educação. Especialmente em Química, existe uma grande dificuldade por parte dos alunos com relação à compreensão conceitual, pois a maior parte do universo dos fenômenos estudados aborda fenômenos que ocorrem a nível microscópico, e isto dificulta bastante a aquisição da compreensão de conceitos, uma vez que, neste nível, falta aos alunos o contato com informações sensoriais.² Neste ponto entra a química computacional, que hoje permite se obter resultados altamente confiáveis de cálculo de propriedades, sendo aplicada com sucesso para o estudo de uma ampla faixa de problemas de interesse químico.³

Nos últimos anos temos trabalhado no estudo experimental e teórico de vários aspectos relacionados às reações de Diels-Alder de 2ciclo-enonas com ciclopentadieno.⁴ Por exemplo, em condições térmicas, dentre as 2-ciclo-enonas 2 – 5 (Figura 1), apenas a nitro-ciclo-enona **2** reage com ciclopentadieno.



A reação de Diels-Alder é um excelente modelo para se verificar o efeito dos Orbitais Moleculares de Fronteira (*HOMO/LUMO*) na reatividade. Uma abordagem interessante é uma prática computacional que permita a modelização deste fenômeno; assim os alunos podem desenvolver a compreensão conceitual do tema abordado.

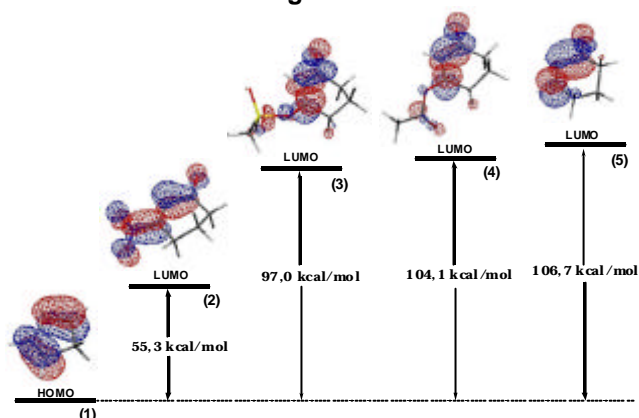
Resultados e Discussão

As geometrias dos compostos **1–5** foram otimizadas com o programa Gaussian 98⁵ em HF/STO-3G, utilizando-se PCs operando em Windows. As energias dos orbitais *HOMO/LUMO* foram calculadas em B3LYP/6-31+G(d,p) e utilizou-se o programa MOLEKEL⁶ para a visualização dos orbitais. Este experimento foi planejado para ser concluído em uma sala de aula prática em 2h. O professor deve explicar

aos alunos a teoria básica que envolve a reação de Diels-Alder, deixando claro que quanto menor o “gap” de energia entre o orbital *HOMO* do dieno e o orbital *LUMO* do dienófilo, maior será a reatividade. Depois os alunos distribuídos em grupos e após orientação do professor, deverão interagir com o computador fazendo o experimento.

Na Figura 2 está mostrado a modelização dos orbitais *HOMO* do dieno e *LUMO* dos dienófilos **2 – 5** e suas respectivas diferenças de energia.

Figura 2



Os resultados permitem aos alunos, além de visualizar os orbitais moleculares, explicar porquê apenas a nitro-enona **2** reage com ciclopentadieno (é a que possui o menor “gap” de energia *HOMO/LUMO*, 55,3 kcal/mol), sendo que para as outras enonas **3 – 5** esta diferença de energia é praticamente o dobro (97-106,7 kcal/mol), o que justifica a baixa reatividade.

Conclusões

Nesta prática computacional, o efeito dos orbitais moleculares de fronteira *HOMO/LUMO* em reações de Diels-Alder de 2-ciclo-enonas foi avaliado. Os alunos poderão visualizar os orbitais e explicar a diferença de reatividade observada experimentalmente, baseado no “gap” de energia e na simetria dos orbitais *HOMO/LUMO*, facilitando a compreensão conceitual do tema abordado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp, CNPq e Capes

¹ Bunge, M. *Em Ciência e Desenvolvimento*; Itatiaia: Belo Horizonte, Universidade de São Paulo, São Paulo, **1989**, p. 32.

² Wu, H.; Krajcik, J. S.; Soloway, E.; *J. Res. Sci. Teaching* **2001**, 38, 82

³ de Oliveira, K. T. et al. *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, 63, 709-713

⁴ da Silva Filho, L. C. et al. *Beilstein J. Org. Chem.* **2005**, 1:14.

⁵Gaussian 98, Frisch, M. J. et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

⁶ MOLDEKEL 4.1, P. Plükiger et al. Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), **2000-2001**.