

# Modelagem Molecular Aplicada a Racionalização da Reação de Esterificação de Ácidos Cinâmicos

Cláudio Eduardo Rodrigues-Santos\*<sup>1</sup> (PG), Aurea Echevarria<sup>1</sup> (PQ), Thiago B. Bitencourt<sup>2</sup> (PG) e Maria da Graça Nascimento<sup>2</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Departamento de Química - ICE, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Seropédica - 23.851-970

<sup>2</sup>Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis - 88040-900

e-mail: claudioers@yahoo.com.br

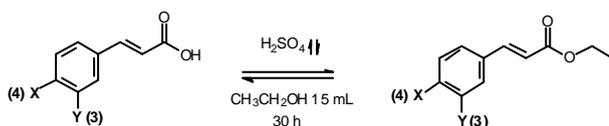
Palavras Chave: Modelagem Molecular, HOMO e LUMO, Ácidos cinâmicos

## Introdução

A teoria dos orbitais moleculares de fronteira tem sido usada para prever a reatividade, tomando-se como base as propriedades dos reagentes envolvidos na reação. Esta é comumente formulada em termos da teoria da perturbação, e vem sendo usada como uma ferramenta poderosa na compreensão de diversos resultados. Neste trabalho, uma série de 4- ou 3-X-cinamatos de etila, foram sintetizados, caracterizados, e os rendimentos correlacionados com os parâmetros teóricos HOMO (etanol) e LUMO (ácidos cinâmicos substituídos), obtidos por modelagem molecular utilizando o método semi-empírico AM1.

## Resultados e Discussão

Os cinamatos de etila foram sintetizados a partir dos ácidos cinâmicos adequadamente substituídos, (2mmols) obtidos através da reação de Knoevenagel-Doebner, etanol (exc) sob refluxo por 30 h e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador (Tabela 01).



Os produtos foram obtidos por metodologia convencional na faixa de rendimentos de 45-80%. As estruturas de todos os ésteres foram calculadas para a determinação dos parâmetros físico-químicos teóricos. As geometrias otimizadas foram desenhadas inicialmente utilizando o programa PCModel e, posteriormente submetidos ao programa Mopac 6.0 usando o método semi-empírico AM1. Foram utilizadas as palavras chaves: AM1, PRECISE, VECTORS e BONDS. As geometrias finais foram obtidas com gradiente de 0,01, usando a palavra chave EF HESS = 1. Os coeficientes dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO foram utilizados para a correlação com os rendimentos das reações de esterificação. Através da análise qualitativa da equação simplificada de Klopman e Salen<sup>1,2</sup> (Equação 01), espera-se que quanto menor for a diferença dos coeficientes HOMO e LUMO, maior será a energia de

interação entre as duas espécies envolvidas na reação.?

$$\Delta E = \frac{QNu \cdot Qel}{\epsilon \cdot R} + \frac{2 \cdot (Cnu \cdot Cel \beta)}{E_{HOMO} - LUMO} \quad \text{Equação 01}$$

Através das diferenças dos coeficientes do HOMO (etanol) e LUMO (4- ou 3-X-ácido cinâmico), obteve-se um gráfico contra os rendimentos. A análise do gráfico mostrou uma correlação moderada ( $r = 0,87$ ), porém bastante expressiva, indicando que quanto maior a diferença de energia entre os coeficientes HOMO e LUMO, maior foi o rendimento, de acordo com a equação de Klopman. A correlação dos resultados teóricos e experimentais mostrou que a reação de esterificação de ácidos cinâmicos, recebe uma contribuição importante dos orbitais de fronteira. Além disso, as constantes de Hammett dos substituintes foram também correlacionadas com os rendimentos dos ésteres,  $r = 0,93$ , indicando uma grande contribuição dos efeitos eletrônicos nestas reações.

**Tabela 01:** Rendimentos dos cinamatos de etila e os coeficientes de HOMO e LUMO.

Compostos	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Rendimento (%)
4-H	-9,61413	-0,85692	65
4-NO <sub>2</sub>	-1,82981	-0,65399	80
4-OH	-9,11455	-0,78954	45
4-F	-9,46468	-1,00329	66
4-CH <sub>3</sub>	-9,38307	-0,84954	58
4-Cl	-9,59904	-1,08571	70
4-CH <sub>3</sub> O	-9,16575	-0,82838	56
4-CN	-9,82801	-1,31035	75
3-F	-9,82821	-1,09466	72
3-NO <sub>2</sub>	-1,24342	-0,81295	72
<b>Etanol</b>	-10,8758	3,56482	-

## Conclusão

A modelagem molecular associada aos parâmetros de Hammett mostrou-se importante na compreensão dos efeitos eletrônicos envolvidos nas reações de esterificação dos ácidos cinâmicos.

## Agradecimentos

UFRRJ/UFSC/CNPQ / CAPES

<sup>1</sup>Stewart, J.J.P. *J. Comp. Chem.*, **1989**, *10*, 221.

<sup>2</sup>Belliény, M, S, *et al.*. 26<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2003**.