

Sobre os limites da interpretação *HOMO-LUMO* para a reatividade: o conceito *FERMO* aplicado a carboxilatos.

Rodrigo R. da Silva (PG)¹, Teodorico C. Ramalho (PQ)², Joana M. Santos (PQ)³ e J. Daniel Figueroa-Villar (PQ)^{1*}. *figueroa@ime.eb.br

¹Departamento de Química, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. ²Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais. ³Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Palavras Chave: *FERMO*, *HOMO-LUMO*, reatividade.

Introdução

A interpretação *HOMO-LUMO* para a reatividade teve grande sucesso na explicação de diversos fenômenos.¹ No entanto, existem limitações para a aplicação de tal argumento.² Portanto, é preciso entender porque a interpretação *HOMO-LUMO* é adequada em alguns casos e para outros não.

O objetivo deste trabalho é demonstrar quais são os fatores que devem ser levados em conta para a interpretação da reatividade em termos dos orbitais moleculares.

Resultados e Discussão

Para analisar a eficiência do *HOMO* na previsão da reatividade dos compostos, foi escolhida a reação de protonação para vários carboxilatos. Usando as energias do *HOMO*, determinadas tanto no método Hartree-Fock (HF) como DFT, tentou-se prever a ordem de basicidade dos compostos através da correlação dessas energias com seus valores de pK_a . No entanto, a correlação entre a energia do *HOMO* e o pK_a é decepcionante para todos os casos testados (coeficientes de determinação entre 0,30 e 0,64).³

O péssimo desempenho do *HOMO* para explicar a ordem de basicidade dos carboxilatos está ligado à localização e composição destes orbitais.

Em muitos dos compostos estudados, o *HOMO* não está relacionado com a carboxila. Por exemplo, para os ânions benzoato e fumarato, seus *HOMOs* correspondem a ligações π , como pode ser visto na



Figura 1.

Figura 1. Superfície do *HOMO* para os ânions benzoato e fumarato.

Uma vez que a reação de protonação está principalmente ligada à carboxila, o orbital molecular

que governa tal reação deve estar localizado e ter grande contribuição dos átomos da carboxila.

Ao se selecionar um orbital com essas características, tem-se boa correlação entre sua energia e o pK_a . Os melhores coeficientes de determinação chegam a 0,920 para o método HF e 0,928 para o DFT.³ Um exemplo destes orbitais pode ser vista na Figura 2.

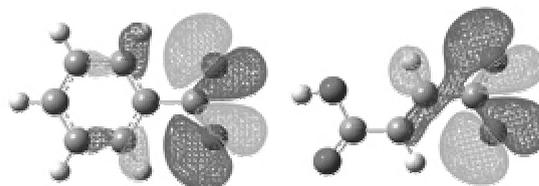


Figura 2. Superfície do *FERMO* para os ânions benzoato e fumarato.

Como este orbital é comum a todos os carboxilatos e sua energia apresenta boa correlação com os valores de pK_a , este é o orbital que governa a reação de protonação nos carboxilatos. Por este motivo, chamamos este orbital de Orbital Molecular de Fronteira Efetivo para a Reação, ou *FERMO* (*Frontier Effective-for-Reaction Molecular Orbital*).³

Conclusões

O conceito do *FERMO* vem complementar a interpretação *HOMO-LUMO* para a reatividade. Utilizando este conceito, entende-se porque certas reações não são governadas pelo *HOMO*, mas por outro orbital, que seja mais adequado para explicar tal reatividade. Ou seja, uma reação será governada pelo *HOMO* se este for o *FERMO* para àquela reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e FAPERJ pelo auxílio financeiro.

¹ Fukui, K. *et al. J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 1433. Hoffmann, R.; Woodward, R. B. *Acc. Chem. Res.*, **1968**, 1, 17.

² Fukui, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, 21, 801.

³ da Silva, R. R.; Ramalho, T. C., Santos, J. M.; Figueroa-Villar, J. D. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 1031.