

O conceito *FERMO* e a reatividade: a acidez de fenóis e álcoois tem a mesma origem?

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 reatividade¹ obteve grande sucesso mas, existem limitações para a aplicação de tal argumento em alguns sistemas.² O conceito do *FERMO*³ (Orbital Molecular de Fronteira Efetivo para a Reação) engloba o do *HOMO-LUMO* e suas exceções.

O objetivo deste trabalho é demonstrar a utilidade do conceito *FERMO* para um melhor entendimento da reatividade dos compostos, usando para isso a reação de protonação de fenóxidos e alcóxidos.

Resultados e Discussão

Álcoois e fenóis são tratados como diferentes grupos de compostos, embora tenham o mesmo grupo funcional: a hidroxila. No entanto, a ressonância presente nos fenóis e em seus ânions diferencia os dois grupos. Este efeito pode ser avaliado de forma clara nos valores de pK_a destes compostos.

As correlações entre as energias do *HOMO* para as bases conjugadas de fenóis e álcoois e os valores de pK_a são excelentes quando os dois grupos são tratados de forma independente. As constantes de determinação chegam a 0,95 para fenóxidos e 0,98 para alcóxidos. No entanto, ao se considerar os dois como um mesmo grupo ácido-base, têm-se resultados decepcionantes.

Para entender o motivo de tal resultado é preciso analisar os *HOMOs* para fenóxidos e alcóxidos. A Figura 1 mostra o *HOMO* de dois desses íons.

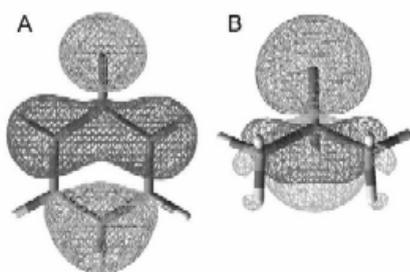
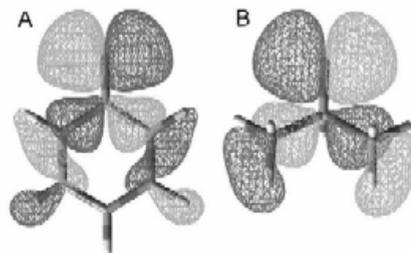


Figura 1. Superfície do *HOMO* para os ânions fenóxido (A) e *iso*-propóxido (B).

A Figura 1 deixa claro que o *HOMO* do fenóxido representa mais o sistema π do que o oxigênio. Nos alcóxidos, o oxigênio tem uma grande participação no *HOMO*, assim como no *HOMO-1*, um orbital quase degenerado com o *HOMO*. Nos fenóxidos a diferença de energia entre o *HOMO* e o *HOMO-1* é muito maior. Isto por conta da influência do sistema π no *HOMO* dos fenóxidos.³ Existiria um orbital sem a influência π que refletiria melhor a basicidade destes



compostos? Este orbital existe e é semelhante ao *HOMO-1* dos alcóxidos (Figura 2).

Figura 2. Superfície do *FERMO* para os ânions fenóxido (A) e *iso*-propóxido (B).

Segundo a composição e a localização, os orbitais da Figura 2 seriam os *FERMOs* para a reação de protonação de fenóxidos e alcóxidos. Usando a energia do *FERMO* na correlação com o pK_a , pode-se unir fenóxidos e alcóxidos num mesmo grupo com coeficientes de determinação de até 0,98.³

Conclusões

O conceito do *FERMO* é um complemento ao argumento *HOMO-LUMO*, sendo, no entanto, mais abrangente ao tratar das exceções à teoria dos orbitais de fronteira. Além disso, é possível chegar-se a conclusões interessantes sobre a reatividade dos compostos, como no caso aqui apresentado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio 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.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

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