

Análise Multivariada de Propriedades Moleculares e suas Correlações com o Sigma de Hammett

Gabriel C. A. da Hora^{1*} (IC), Eduardo C. Aguiar¹(PG), Renaldo T. M. Júnior² (PG), Júlio C. S. da Silva³(PG), José Euzébio S. Neto⁴(PG). gabrielcostinha@gmail.com

1. Dep. Química Fundamental, Cidade Universitária - Recife (PE). CEP: 50.740-540. Telefone: 21268440 Ramal: 5014.

2. Pós-graduação em Ciência de Materiais – Universidade Federal de Pernambuco, CEP: 50740-540, Recife-PE, Brasil.

3. Departamento de Química – UFMG. Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha - Belo Horizonte (MG). CEP 31270-901

4. Programa de Pós-Graduação em Ensino das Ciências, UFRPE, Recife-PE

Palavras Chave: Sigma Hammett, propriedades moleculares, quimiometria.

Introdução

Parâmetros moleculares são entidades numéricas utilizadas para planejar e aperfeiçoar uma dada resposta, seja farmacológica ou reacional. Dentre os parâmetros mais conhecidos, destaca-se o σ de Hammett como fator eletrônico. Usando como sistema base o Ácido Benzoico (AB), Hammett relacionou o parâmetro σ com a característica doadora ou aceitadora de elétrons para uma gama de substituintes. É possível correlacionar o σ de Hammett com várias propriedades moleculares, que também dependem da estrutura eletrônica da molécula¹.

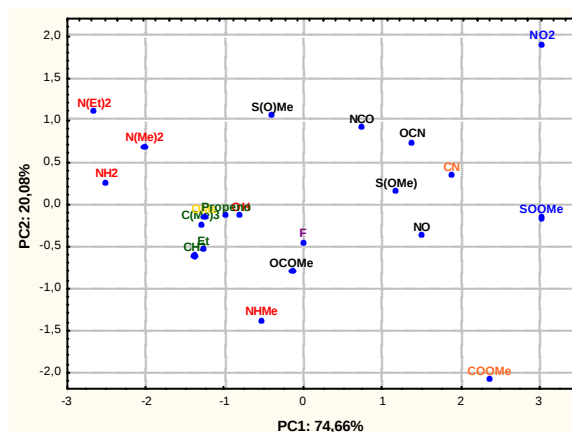
Os valores das variáveis foram calculados a partir do método semi-empírico AM1, disponível no pacote Gaussian 03. As propriedades moleculares escolhidas foram as variações dos osciladores O-H ($\nu(\text{OH})$) e C=O ($\nu(\text{C=O})$), a variação das suas intensidades $\Delta A(\text{OH})$ e $\Delta A(\text{C=O})$, a variação da distância de ligação OH ($\Delta B(\text{OH})$) e a variação da carga de Mulliken no hidrogênio da carboxila ($Mulliken(H)$), todos essas referentes à função ácido carboxílico presente no AB, com os substituintes na posição *para* ao ácido. Foi utilizada a Análise de Componentes Principais (PCA) para a classificação e análise dos dados.

Resultados e Discussão

Análises de componentes prévias mostraram que algumas variáveis apresentaram o mesmo comportamento de variação. Assim, reduzimos as variáveis estudadas para $\nu(\text{OH})$, $\Delta A(\text{OH})$, $\Delta A(\text{C=O})$ e $Mulliken(H)$. Os três primeiros fatores da PCA explicaram 74,66% (PC1), 20,08% (PC2) e 5,12% (PC3) da variância dos resultados. A figura 1 apresenta a projeção dos casos no plano dos fatores 1 e 2.

Vale salientar que a variável $\nu(\text{OH})$ apresenta peso mais significativo em PC1 e que a variável $\Delta A(\text{C=O})$ apresenta peso mais significativo em PC2.

Podemos ver que em PC1, os casos ficam separados em função do efeito substituinte do grupo. É possível separar o efeito do substituinte em dois grandes grupos: orientadores orto-para e orientadores meta. Os orientadores orto-para podem ser ativadores fortes, moderados, fracos e desativadores fracos. Os orientadores meta podem ser desativadores moderados e fortes. Assim, na figura 1, observa-se que PC1 (fator dominado por $\nu(\text{OH})$) consegue



separar os casos de acordo com o caráter doador do substituinte. Na figura, estão assinalados os substituintes classificados segundo a literatura³. Os em preto não foram encontrados na referência. Estes resultados indicam que as variáveis utilizadas podem auxiliar na previsão de alguns efeitos de substituintes. Figura 1: Projeção dos casos no plano dos fatores 1 e 2. Orientadores orto-para: ativadores fortes (vermelho), moderados (amarelo), fracos (verde), e desativadores fracos (violeta). Orientadores meta: desativadores moderados (laranja) e fortes (azul).

Conclusões

Conclui-se que as variáveis utilizadas no estudo podem auxiliar na previsão de alguns efeitos de substituintes como, por exemplo, o efeito de orientação orto-para ou meta.

As perspectivas do trabalho são a inclusão de alguns substituintes que apresentem dados na

literatura e a inclusão da propriedade molecular deslocamento químico.

Agradecimentos

Ao Prof. Ricardo Longo pelas dicas teóricas. Ao LQTC-UFPE pelo apoio computacional.

¹ Bastos-Ceneviva M. P. *Química Nova*, **1984**, 141.

² Brereton, R. G. *Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant*, John Wiley, **2003**.

³ Solomons, T. W. G, Fryhle, C. B. *Química Orgânica*. V. 1, John Wiley, **2000**.