

O Conceito FERMO Aplicado para análise do Comportamento Ácido-Base de uma serie de Álcoois e Fenóis *para* - substituídos.

Douglas Henrique (IC), Melissa Soares Caetano (PG)*, Lucas R. Rosado (IC), Teodorico C. Ramalho(PQ)*, Rodrigo R. da Silva (PG). *teo@ufla.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Bloco A, 37200-000 Lavras, MG.

Palavras Chave: FERMO, Álcoois, Fenóis, Orbitais De Fronteira.

Introdução

A interpretação HOMO - LUMO para reatividade química¹ obteve grande sucesso, mas, existem limitações para aplicação de tais argumentos em alguns sistemas². O conceito FERMO^{3,4} (Orbital Molecular de Fronteira Efetivo para reação), engloba o do HOMO – LUMO e suas exceções.

O objetivo deste trabalho é estudar as possíveis correlações entre as energias dos orbitais aplicando-se o conceito FERMO, no comportamento ácido-base de uma série de álcoois e fenóis *para*-substituídos.

Metodologia

- 1- As moléculas foram otimizadas em nível MP2 (fc)/6-311G(d,p), as quais são descritas na Tabela 1:

Tabela 1. Moléculas estudadas.

Metanol	Trifluoretanol	Para-fluor-fenol
Etanol	Para-aminofenol	Para-cloro-fenol
Propanol	Para-metoxifenol	Para-trifluormetil fenol
Para-hidroxi-fenol	Para-carboxi-fenol	Etanol
Butanol	Para metil-fenol	Para-ciano-fenol
Isobutanol	Fenol	Para-etanol-fenol
Secbutanol	Para-terc-fenol	Para-nitro-fenol
Hexanol	P-dimetilamino-fenol	

2- Os cálculos dos orbitais moleculares foram realizados em nível DFT usando o funcional mPW1PW91 e função de base 6-311g. Todos os cálculos foram realizados no programa Gaussian 98.

3- As correlações lineares entre energia dos orbitais e afinidade protônica (AP) foram analisadas segundo parâmetros estatísticos (r^2).

Resultados e Discussão

Os orbitais Hartree-Fock foram comparados aos orbitais KS em termos de simetria e forma. Os orbitais KS apresentaram simetria e forma idênticas ao de HF, embora sejam apenas artifícios matemáticos, eles podem ser usados de forma qualitativa para a interpretação de fenômenos químicos⁵. Fazendo as correlações entre as energias do HOMO para as bases conjugadas de fenóis e álcoois com os valores de Afinidade Protônica (AP), encontramos excelentes coeficientes (r^2) quando os dois grupos são tratados de forma independente ($r^2 = 0,968$). No entanto, ao se considerar os dois como um mesmo grupo ácido-base, têm-se resultados decepcionantes ($r^2 = 0,032$). Para entendimento de

XXI Encontro Nacional da Sociedade Brasileira de Química.

tal resultado é preciso analisar os HOMOs para fenóxidos e alcóxidos. A Figura 1 mostra o HOMO desses compostos.



Figura 1. Superfície do HOMO para os ânions fenóxidos (i) e o iso-propóxido (ii).

A superfície do HOMO para o fenóxido deixa claro que o sistema π é mais representativo do que o oxigênio. Nos alcóxidos, o oxigênio tem uma grande participação no HOMO. Analisando melhor as simetrias, observamos que existe um orbital sem a influência π que reflete melhor a basicidade destes compostos, o qual é semelhante ao HOMO-1 dos alcóxidos (Figura 2).

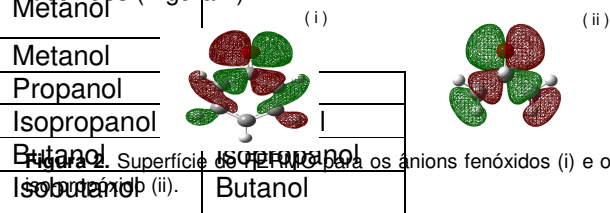


Figura 2. Superfície do FERMO para os ânions fenóxidos (i) e o iso-propóxido (ii).

Usando a energia desses orbitais e correlacionando-os com suas respectivas AP podemos encontrar os FERMOs para reações ácido-base e assim pode-se unir fenóxidos e alcóxidos num mesmo grupo com r^2 de 0,98⁶. Segundo a composição e a localização, os orbitais da Figura 2 seriam os FERMOs para a reação de protonação de fenóxidos e alcóxidos.

Conclusão

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.

Bibliografia

- 1-Fukui, K. *et al. J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 1433.
- 2- Fukui, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, 21, 801.
- 3- da Silva, R. R.; Ramalho, T. C., J. D. *JPhys. Chem. A*, **2006**, 110, 1031.
- 4- da Silva, R. R.; Ramalho, T. C., Santos, J. M.; Figueroa-Villar, J. D. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 23.
- 5- Stowasser R; Hoffmann R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 3414.
- 6-Pereira, D.H.; Ramalho, T. C., Santos; da Silva, R. R.; Submetido em 2008 na Journal of Physical Chemistry A.