

Estudo Teórico Sobre Grupos Dirigentes em Reações de SEAr: Compreendendo a Orientação de Ativadores e Desativadores

Leonardo F. Alves* (IC), Elcio A. Ferreira (IC), Thaíse A. Dantas (IC), e Luiz A. S. Romeiro (PQ) E-mail: leonardofalcao@pop.com.br

Grupo de Pesquisa em Ensino de Química - GPEQ, Curso de Química, Centro de Ciências da Educação e Humanidades, Universidade Católica de Brasília, QS 07 lote 1, EPCT, Águas Claras, Taguatinga – DF, 72966-700

Palavras Chave: estudo teórico, SEAr, grupos dirigentes

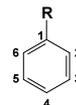
Introdução

Em reações com aromáticos monossustituídos, a presença de substituintes doadores e, ou retiradores de elétrons modifica a reatividade do anel, especialmente a densidade eletrônica nas posições *orto*, *meta* e *para*, a qual depende do trabalho conjunto dos efeitos eletroméricos e.g. indutivo (I) e mesomérico (M), do grupo substituinte¹. O entendimento do efeito M, por meio das estruturas de ressonância, é fundamental para a compreensão da orientação de substituição e a classificação de substituintes como grupos dirigentes *orto-para* ou *meta*, o que requer muita atenção dos estudantes quanto à percepção do aumento ou diminuição da densidade eletrônica nas diferentes posições do anel. Descrevemos neste trabalho a determinação teórica das densidades de carga em cada carbono do anel aromático para diferentes substituintes como uma estratégia de visualizar e quantificar as posições mais favoráveis para a substituição em reações de SEAr.

Resultados e Discussão

As moléculas contendo o anel aromático substituído por grupos ativadores e desativadores foram desenhadas no programa Spartan 6² e suas geometrias otimizadas por meio de cálculos utilizando mecânica molecular e método semi-empírico AM1. As densidades de carga eletrostática (DEC) foram expressas como 10³ unidades eletrostática de carga (uec). Os carbonos com maior densidade de carga negativa foram evidenciados como os mais favoráveis para substituição do hidrogênio pelo eletrófilo bem como utilizados como indicativos da posição de substituição preferencial em relação ao grupo orientador (*ipso*) (Quadro 1). Os resultados para ativadores fortes, moderados e fracos apontam maior DEC negativa nas posições *orto-para*, com exceção do grupo metoxila (P_{meta} -96 uec x P_{para} -91 uec), o que pode estar relacionado ao efeito indutivo ou de campo. Considerando os desativadores fracos tem-se que o flúor seria orientador *orto-para*, enquanto o cloro *meta*. Este resultado pode estar relacionado à maior polarizabilidade do cloro que desenvolveria carga parcial positiva próximo ao anel, atuando com ambos efeitos – I e – M.

Quadro1 – Distribuição da carga eletrostática de orientadores *orto-para* e *meta* obtida pelos métodos AM1



Ativadores Fortes						
R	C1	C2	C3	C4	C5	C6
NH ₂	315	- 263	- 29	- 208	- 29	- 263
OH	321	- 294	- 59	- 134	- 59	- 294
Ativadores Moderados						
OAc	385	- 203	- 90	- 102	- 90	- 203
OMe	267	- 178	- 96	- 91	- 96	- 178
Ativadores Fracos						
Me	96	- 178	- 60	- 125	- 60	- 178
Desativadores Fracos						
F	291	- 214	- 38	- 163	- 38	- 214
Cl	- 114	99	- 130	- 39	- 130	99
Desativadores Fortes						
NO ₂	- 179	- 24	- 83	- 69	- 83	- 24
NH ₃ ⁺	- 113	- 102	- 46	- 16	- 46	- 102
Desativadores Moderados						
CN	- 333	32	- 122	- 40	- 122	32
SO ₃ H	- 987	190	- 178	72	- 192	187

Por fim, os resultados evidenciam que os grupos desativadores orientam preferencialmente a posição *meta*, exceto o grupo amônio, o que pode estar relacionado à parametrização do método utilizado. A avaliação dos estudantes, quanto à identificação das posições preferenciais para as reações SEAr, permitiu classificar os diferentes grupos substituintes em *orto-para* ou *meta* dirigentes. As exceções originadas no estudo conduziram à discussões sobre parametrização de métodos em modelagem molecular, efeitos eletroméricos e polarizabilidade bem como a comparação de estudos no vácuo e na presença de solventes.

Conclusões

Além de corroborar dados da literatura, a modelagem molecular permitiu identificar e classificar os grupos substituintes em reações SEAr, aumentando a capacidade de compreensão e interpretação dos estudantes sobre o tema, representando um facilitador no aprendizado. Esta abordagem foi incorporada à dinâmica das aulas de Química Orgânica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UCB pelo apoio financeiro.

¹ McMurry, J.; Química Orgânica. 6ª edição – São Paulo: Thomson Learning, 2005

