

A aromaticidade da 1,4-benzoquinona

Gabriel Christiano da Silva (IC), Sérgio Emanuel Galembeck (PQ)*. *segalemb@usp.br

Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto - SP

Palavras Chave: Quinonas, Aromaticidade, MO, AIM.

Introdução

As quinonas pertencem uma classe de produtos naturais, cujo interesse está relacionado aos efeitos farmacológicos que estas apresentam.¹

Apesar da importância das quinonas, existe a dúvida se a 1,4-benzoquinona é antiarômica ou não aromática. Este trabalho visa estudar a estrutura eletrônica e a aromaticidade da 1,4-benzoquinona e de suas espécies protonadas e reduzidas.

Resultados e Discussão

Neste trabalho foram estudadas por métodos químico-quânticos computacionais a p-benzoquinona (**1a**) e suas espécies protonada (**1b**), diprotonada (**1c**), o ânion radical (**1d**) e o diânion radical (**1e**).

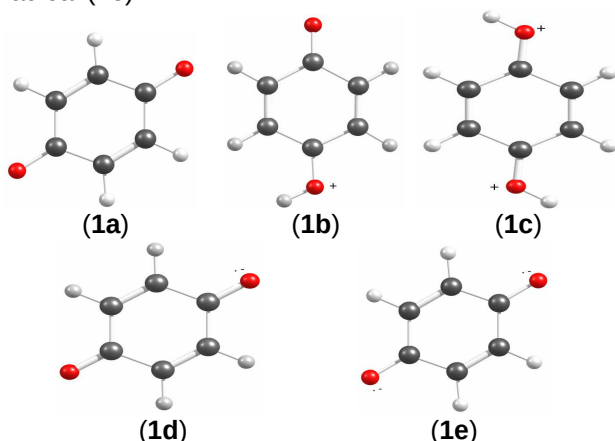


Figura 1. Estrutura das moléculas estudadas.

Geometria

Os parâmetros geométricos das moléculas estudadas foram analisados através de cálculos com o modelo B3LYP/6-311++G(3df, 3pd). De acordo com os resultados obtidos, verificamos que a protonação ou redução de (**1a**) reflete em alterações dos comprimentos e ângulos de ligação da mesma. Foi observado aumento do comprimento das ligações duplas C-C em todos os casos, indicando que estas se tornam mais deslocalizadas. Com relação aos ângulos, variações de até 5,7°, como no caso de (**1c**), podem ser notadas.

Orbitais Moleculares

Os orbitais moleculares π ocupados foram obtidos com o intuito de se realizar uma comparação com os orbitais π encontrados na molécula do benzeno, o que serviria para indicar, ou não, a existência de aromaticidade, já que o benzeno é o padrão em

todas as escalas de aromaticidade. Os resultados obtidos deixam claro que com a protonação ou redução de (**1a**) a deslocalização eletrônica dos orbitais π para as ligações duplas C-C aumenta, indicando assim um aumento da aromaticidade da mesma. Por outro lado, não foram observados orbitais que recobrissem as moléculas (**1b**) e (**1c**) completamente, o que indicaria que tais moléculas são pouco aromáticas ou não aromáticas.

Propriedades Topológicas de Densidade Eletrônica

Além da própria análise da densidade eletrônica, $\rho(r)$, o método AIM também permitiu o estudo do laplaciano, $\nabla^2\rho(r)$, e da elipticidade, ϵ , que são utilizados para avaliar as variações de densidade eletrônica e a natureza da ligação química.

Tabela 1. Propriedades das duplas ligações C-C

	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)	(1e)
C(2)-C(3)					
$\rho(r)$	0,353	0,349	0,351	0,331	0,307
$\nabla^2\rho(r)$	0,282	0,279	0,281	0,250	0,217
ϵ	0,278	0,252	0,263	0,254	0,234
C(5)-C(6)					
$\rho(r)$	-	0,350	-	-	-
$\nabla^2\rho(r)$	-	0,279	-	-	-
ϵ	-	0,250	-	-	-

Tanto na protonação quanto na redução de (**1a**) podemos observar redução nos valores de $\rho(r)$ e de ϵ , indicando que tais ligações passam a apresentar maior caráter de simples ligação.

Conclusões

Através dos resultados obtidos podemos concluir que tanto as protonações quanto as reduções de (**1a**) resultam em alterações das propriedades das ligações químicas, da estrutura eletrônica, e, conseqüentemente, da aromaticidade da mesma. A análise dos orbitais moleculares π ocupados em conjunto com os dados obtidos pelo método AIM demonstraram um acréscimo maior da aromaticidade apresentada pelas moléculas reduzidas frente às protonadas.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES/PROAP.

¹ Monks, T. J.; Hanzlik, R. P.; Cohen, G. M.; Ross, D.; Graham, D. G. Toxicol. Appl. Pharm. 1992, 112,2.