

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE GRUPOS DOADORES/RETIRADORES DE ELÉTRONS NA ELIMINAÇÃO DO SO₂ DURANTE REARRANJO DO CÁTION RADICAL CARDANOL TOSILADO

II Congresso Nacional Online de Ensino Científico, 2^a edição, de 15/07/2021 a 18/07/2021
ISBN dos Anais: 978-65-89908-22-7

UCHOA; Atila Wuingryfi Reis¹, FILHO; Raimundo Clecio Dantas Muniz Filho²

RESUMO

A química computacional vem assumindo um papel fundamental na área da espectrometria de massas (MS) auxiliando no mapeamento energético, previsão e elucidação de mecanismos de reação durante o processo de fragmentação das moléculas. Neste sentido, a presente pesquisa investiga a influência de grupos substituintes doadores e aceptores de elétrons na energética envolvida no processo de eliminação da molécula de SO₂, durante rearranjo do cátion-radical m/z 364, com pico de intensidade considerável no espectro de massas (EI-MS) do *n*-pentadecilfenol *p*-toluenosulfonato, para tanto, 9 (nove) derivados desse composto (Br, OMe e NC₂H₆) foram planejados e submetidos à cálculos químicos quânticos a nível DFT/B3LYP/6-31+G(d,p). Em seguida, a metodologia QCMS2, que é baseada em cálculos de ordens de ligação (BO.s) e parâmetros termodinâmicos, foi utilizada para propor o mecanismo de reação na eliminação do SO₂. As (BO.s) indicam que, nos derivados halogenados, a 1 e 3º BO.s dominam o rearranjo nas posições -*o* e -*m*. No entanto, na posição -*p*, a minimização de efeitos estéricos favorece a 1 e 2º BO.s. Na presença dos grupos ativadores predominaram a 1 e 2º BO.s. A análise de densidade de spin e ordens de ligação indicam que o átomo O10 é o principal sítio de ionização no *n*-pentadecilfenol *p*-toluenosulfonato e derivados - o que favoreceu a proposição do mecanismo de reação para a formação do cátion-radical e eliminação do SO₂. A análise NBO quantificou a transferência de carga do par eletrônico do átomo O10 para um orbital anti-ligante da ligação C5-C6, o que auxiliou na elucidação do valor da 1º BO.s - em torno de 0,6 a.u. O mapeamento energético indica que o grupo desativador, bromo, tende a diminuir a energia de barreira da reação [C₂₈H₄₂SO₃X]⁺ → [C₂₈H₄₂O₂]⁺ + SO₂, envolvida na eliminação do SO₂, em detrimento de grupos ativadores; destaque para o derivado em posição -*p* com ΔE‡=40,25 kcal/mol. Os derivados metoxilados apresentaram a seguinte ordem em relação a ΔE‡: *m*-metóxi<*o*-metóxi<*p*-metóxi, com destaque para o derivado em posição -*m*, com energia de ativação de ΔE‡=43,92 kcal/mol. As mais altas barreiras energéticas foram identificadas nos derivados aminados, nas posições -*o*, -*m* e -*p*, com energias de ativação: 48,76, 46,21 e 50,72 kcal/mol - respectivamente. Dos compostos planejados e investigados através de cálculos de estrutura eletrônica a partir do formalismo DFT e QCMS2, foi possível verificar que o perfil de fragmentação do cátion-radical m/z 364 é afetado pela influência dos grupos ativadores e desativadores nas posições -*o*, -*me* -*p* o *n*-pentadecilfenol *p*-toluenossulfonato. A energia de ativação ΔE‡ para o rearranjo do cátion-radical e formação do SO₂ durante o processo EI-MS apresentou a seguinte ordem (em relação a natureza do grupo): desativadores fracos < ativadores moderados < ativadores fortes.

PALAVRAS-CHAVE: ESPECTROMETRIA DE MASSAS, DFT, DERIVADOS TOSILATOS, QUÍMICA COMPUTACIONAL

¹ Universidade Estadual do Maranhão - UEMA, atilauchaooficial@hotmail.com

² Universidade Estadual do Maranhão - UEMA, cleciofilho@hotmail.com