

REGIOSSELETIVIDADE DE FENÓIS SUBSTITUÍDOS À LUZ DO CONCEITO FERMO: EFEITOS ESTEREOELETRÔNICOS NA PROTONAÇÃO E FUNCIONALIZAÇÃO

Congresso Online Nacional de Química, 4ª edição, de 04/04/2022 a 06/04/2022
ISBN dos Anais: 978-65-81152-51-2

BRAGA; Leticia Santos¹, LEAL; Daniel Henriques Soares², RAMALHO; Teodorico de Castro³

RESUMO

Os fenóis são compostos com um grupo funcional hidroxila diretamente ligado a um átomo de carbono hibridizado sp^2 de um grupo fenil. Muitos produtos manufaturados como corantes e óleos, entre outros, possuem em sua composição compostos fenólicos de origem natural. Os processos de protonação e desprotonação em moléculas aromáticas, como os fenóis, são importantes em química orgânica e bioquímica. Os sítios de protonação preferidos para os fenóis foram discutidos do ponto de vista experimental e teórico. Em soluções superácidas, os fenóis são protonados em átomos de oxigênio, para formar íons oxônio ($O-PhH^+$), ou carbono no anel aromático no orto ($o-PhH^+$), meta ($m-PhH^+$) ou para ($p-PhH^+$). Para medir a basicidade de compostos orgânicos na fase gasosa, a afinidade protônica (PA) pode ser usada. As relações entre as energias dos orbitais moleculares mais altos (HOMO e outros orbitais de fronteira) e PA estão frequentemente presentes para famílias de compostos, como os fenóis. No entanto, para um grande número de compostos, as energias de seus HOMOs não apresentam uma boa correlação com os valores de PA. Diante de tais limitações, outra abordagem surgiu para entender a reatividade química: o conceito de FERMO (Frontier Effective for Reaction Molecular Orbital), proposto por Silva e Ramalho. Uma estratégia para quantificar a localização do FERMO foi desenvolvida, levando à construção do software MOLPROJ, baseado no uso de operadores de projeção para construir os orbitais moleculares (MOs) por combinação linear de orbitais atômicos (AOs; a abordagem LCAO). Buscamos localizar os orbitais moleculares de fronteira envolvidos nas reações de protonação de fenóis substituídos utilizando o conceito FERMO, quantificando os coeficientes orbitais dos átomos de carbono e oxigênio envolvidos. Uma vez identificados esses orbitais, buscamos comparar os resultados computacionais com dados experimentais de RMN obtidos na literatura. Além disso, também buscamos avaliar computacionalmente esses efeitos estereo-eletrônicos que governam reações de substituição eletrofílica aromática usando um estudo experimental como exemplo. Todos os cálculos foram realizados com o software GAMESS para Linux. Além disso, todos os compostos estudados foram totalmente otimizados usando o método DFT com o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d,p) em solução aquosa. O grau de localização de cada MO e suas respectivas energias foram calculados e analisados. Mesmo considerando que esses compostos foram estudados computacionalmente em meio aquoso, sem os solventes apropriados aplicados experimentalmente e comparados com resultados experimentais em diferentes fases, obtivemos 86% de acertos dos sítios de protonação. Em uma segunda etapa, validamos, por meio de um estudo computacional utilizando MOLPROJ, uma abordagem experimental sobre a reação de ortocianação de fenóis para obtenção de nitrilas aromáticas por meio de ácidos de Lewis. Observando os resultados, podemos ver que o caminho da reação depende de dois fatores: o tamanho do substituinte e sua posição.

PALAVRAS-CHAVE: Orbital Molecular, FERMO, FENÓIS, RMN

¹ UFLA, leticia13santos@hotmail.com

² UNIFEI, DSHLEAL@GMAIL.COM

³ UFLA, teo@ufla.br