

CLORAÇÃO DO ANISOL, TOLUENO E NITROBENZENO COM ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO (ATCI): ASPECTOS COMPUTACIONAIS SOBRE A REATIVIDADE E REGIOSSELETIVIDADE

Mário L. A. A. Vasconcellos* e Cláudio G. Lima Junior

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba Campus I, 58059-900 João Pessoa - PB, Brasil

Recebido em 15/2/08; aceito em 1/7/08; publicado na web em 10/12/08

CHLORINATION OF ANISOLE, TOLUENE AND NITROBENZENE USING TRICHLOROISOCYANURIC ACID (TICA): COMPUTATIONAL ISSUES ON REACTIVITY AND REGIOSELECTIVITY. We present in this educational article a theoretical analysis based on DFT/B3LYP 6-311++G (d,p) and *ab initio* MP2/6-311++G(d,p) computational calculation about the reactivity and the regioselectivity on the chlorination reaction of anisole, toluene and nitrobenzene, using trichloroisocyanuric acid (TICA) as donor of Cl⁺. The H.O.M.O. / L.U.M.O. energy and N.B.O. atomic charges of various aromatic systems were calculated in *ab initio* level. The energies of the reagents and intermediaries were calculated using D.F.T. These results have been presented as a quantitative example for the S_EA mechanism, in the undergraduate organic chemistry disciplines.

Keywords: undergraduate organic chemistry teaching; chlorination of the aromatic compounds; computer education.

INTRODUÇÃO

As reações que ocorrem via o mecanismo da substituição eletrofílica aromática (S_EA) encontram-se entre os tópicos mais abordados nas disciplinas de química orgânica para diversos cursos de graduação.¹

Para explicarmos o efeito dos substituintes na ativação ou desativação do anel aromático, bem como nos efeitos da orientação *orto*, *meta* ou *para* a estes substituintes, normalmente utilizamos a Teoria da Ligação de Valência (VB - *valence bond theory*),² aproveitando o momento para reforçar a importância de escrevermos corretamente as estruturas canônicas. Aproveitamos também este assunto para consolidarmos a Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM),³ principalmente usando a Teoria dos Orbitais Moleculares de Fronteira (TOMF),⁴ normalmente já apresentada durante a explicação do fenômeno da aromaticidade.

Em nossa experiência didática observamos que ao apresentarmos exemplos reais e atuais, onde se encontrem condições experimentais, rendimentos químicos e as regioselectividades *orto*, *meta* e *para*, tornamos as explicações mecanísticas mais atraentes à exposição do tema, conduzindo a uma fixação mais efetiva, pelo aluno, do exemplo abordado. Em adição, a opção por exemplos de reações desenvolvidas no Brasil que mostram, por exemplo, a criatividade nacional em substituir reagentes caros por baratos, destaca a importância da pesquisa acadêmica e industrial aos estudantes, logo nos seus “primeiros passos científicos”.

Neste artigo didático, apresentamos um exemplo de uma abordagem teórica quantitativa onde usamos a Teoria do Funcional da Densidade (*Density functional theory*, DFT),⁵ para cálculos de otimização geométrica de reagentes e intermediários. Esta teoria que vem se destacando com grande intensidade nos últimos anos por apresentar, para estes objetivos, resultados tão bons ou até melhores que os baseados na TOM. Entretanto, como não se pode obter orbitais moleculares pela a teoria DFT (nesta teoria obtêm-se somente os orbitais do tipo Kohm-Sham),⁵ usamos a TOM para o cálculo das energias e formas tridimensionais dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO - *highest occupied molecular*

orbital e *lowest unoccupied molecular orbital*) e apresentação de cargas de atômicas dos reagentes (NBO - *natural bond orbitals*).⁶ Estes resultados computacionais apresentam uma abordagem semi-quantitativa sobre o porquê da maior ou menor facilidade de obtenção dos produtos e sobre as regioselectividades *orto*, *meta* e *para* obtidas (ou não obtidas) na reação de cloração das substâncias aromáticas ativadas ou desativadas anisol, tolueno e nitrobenzeno pelo ácido tricloroisocianúrico(ATCI).⁷

Este estudo está fundamentado nos resultados experimentais apresentados por Mattos e colaboradores,⁸ onde anéis aromáticos são clorados pelo ácido tricloroisocianúrico (ATCI) como “fonte de Cl⁺”, sendo este um “cloro orgânico” de baixo custo (ATCI (2) é comercialmente denominado Simclosene, cloreal ou ACL-85 podendo ser comprado em qualquer supermercado), usual no tratamento de águas de piscinas e também para o tratamento de águas para consumo humano.⁷

Estes resultados vêm sendo apresentados durante a disciplina de química orgânica I do DQ da UFPB para o curso de Química e Farmácia, demonstrando ser de fácil compreensão pelos estudantes. Assim, este texto destina-se a estudantes de graduação ou para professores, que poderão utilizá-lo como um exemplo em sala de aula.

PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL

Todos os cálculos foram efetuados usando Gaussian 98W⁹ em um computador com processador Pentium 4-HT (3.2GHz) com 3Gb/RAM. A otimização das geometrias e os cálculos das energias dos reagentes e intermediários foram feitas na Teoria do Funcional da Densidade⁵ usando o funcional B3LYP,¹⁰ com a base de cálculo 6-311G e implementando duas funções de polarização (d, p), que são fundamentais para aumentar a precisão dos cálculos para estruturas polares, como os complexos catiônicos (o termo **d** representa que “se permite” aos átomos do segundo período, que só usam orbitais p, que “polarizarem” suas ligações com orbitais d e o termo **p** representa que “se permite” aos átomos de hidrogênio, que só usam orbitais s, que possam “polarizar” suas ligações com orbitais p). Adicionaram-se também duas funções difusas (++) que permitem aos átomos se polarizarem no “campo”. Todas as estruturas otimizadas não apresentaram nenhuma frequência negativa, o que implica que não estamos obtendo estados de transições (máximos energéticos) e

*e-mail: mlaav@quimica.ufpb.br

sim intermediários ou reagentes (mínimos locais). Os cálculos das energias dos orbitais moleculares e as cargas atômicas NBO⁶ foram feitos usando o método *ab initio* MP2,¹¹ com a base de cálculo 6-311G e implementando duas funções de polarização (d, p) e duas funções difusas (++).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na reação entre o benzeno (entre outros compostos aromáticos) e uma espécie altamente deficiente de elétrons (um eletrófilo), o benzeno age como um nucleófilo, doando elétrons do seu sistema π . Entretanto, pela TOM,³ os seis elétrons π do anel aromático do benzeno estão alocados em orbitais ligantes, que são de mais baixa energia que os orbitais p antes da combinação linear de orbitais atômicos (CLOA),³ sendo desta forma um nucleófilo ruim. De acordo com a teoria dos orbitais moleculares de fronteira (TOMF),⁴ “um bom nucleófilo tem alta energia HOMO; um nucleófilo ruim tem baixa energia HOMO e um bom eletrófilo tem baixa energia LUMO; um eletrófilo ruim tem alta energia LUMO”.⁴ Por esta teoria, “quanto menor a diferença de energia entre o HOMO do nucleófilo e o LUMO do eletrófilo, mais eficiente será a reação”.⁴ Por esta razão, as reações entre eletrófilos com o benzeno ocorrem geralmente com o uso de catalisadores e/ou em temperaturas mais elevadas que a temperatura ambiente. Estas condições experimentais são necessárias para vencer a alta energia de ativação na primeira etapa do mecanismo (normalmente a etapa controladora da velocidade, *ecv*), onde acontece a “ruptura” da aromaticidade do anel, conduzindo à formação do complexo σ , sendo este um cátion não aromático, como pode ser visto na Figura 1.

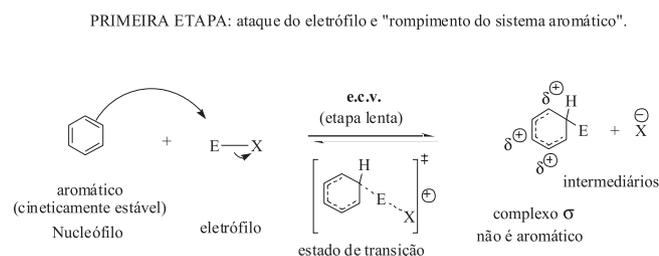


Figura 1. Representação esquemática da primeira etapa de uma S_EA no benzeno

De acordo com o postulado de Hammond-Leffer,¹² uma vez que a etapa controladora da velocidade (*ecv*) esquematizada na Figura 1 é altamente endergônica, a estrutura do estado de transição é semelhante à estrutura do intermediário (complexo σ) e podemos, desta maneira, fazer uma análise sobre a facilidade ou dificuldade na obtenção dos produtos e da regiosseletividade *orto*, *meta*, *para* aos substituintes do anel aromático, baseados nas energias relativas das estruturas dos complexos σ intermediários. Entretanto, baseado na TOMF, uma análise relativa sobre a reatividade dos compostos aromáticos substituídos pode ser aproximadamente feita, analisando-se a energia HOMO dos compostos aromáticos. Na Figura 2, mostramos os valores calculados das energias HOMO de alguns sistemas aromáticos monossustituídos.

Em geral, quanto mais alto (menos negativo) o valor da energia HOMO dos nucleófilos (os sistemas aromáticos), maior é a reatividade deste aromático frente aos eletrófilos. Sendo assim, a anilina é a substância mais reativa da série calculada (Figura 2) e o cátion anilínium o menos reativo, coerentes com valores experimentais.¹³ É normal que pequenas alterações na relação entre a energia HOMO *versus* a reatividade na S_EA apareçam, uma vez que as diferenças de energias

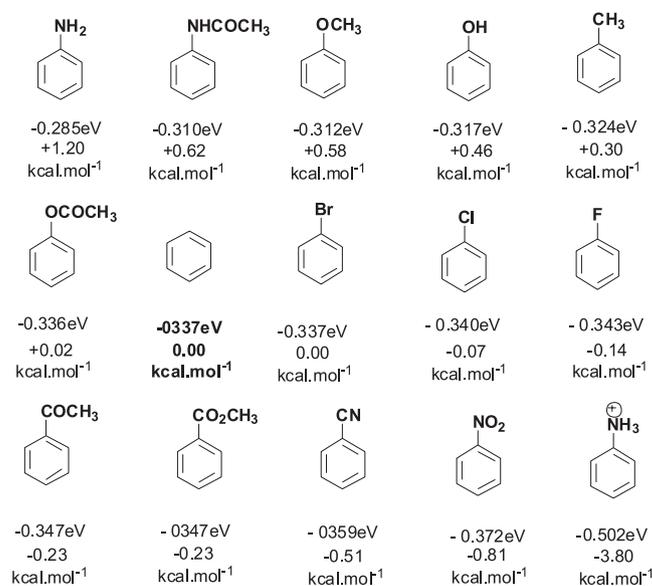


Figura 2. Valores calculados no nível de cálculo B3LYP 6-311++G(d,p)//MP2 6-311++G(d,p) para a energia HOMO (em eV; 1 eV = 96,5 kJ mol⁻¹ ou 1 eV = 23,06 kcal mol⁻¹). Os valores das energias expressos em kcal mol⁻¹ são relativos à energia HOMO do benzeno

entre os reagentes e o estado de transição são mais condizentes com os fatos. Devemos também considerar que os cálculos teóricos foram efetuados considerando-se na fase gasosa, diferentemente do meio usual em que estas reações são manipuladas.

Uma análise aproximada sobre a reatividade e a regiosseletividade pode também ser feita observando as maiores ou menores “concentrações de elétrons” nos átomos do HOMO, visto que é este orbital que reagirá na reação de S_EA com o eletrófilo.⁴ Note, por exemplo, que no HOMO do nitrobenzeno (Figura 3a) se observa que não há

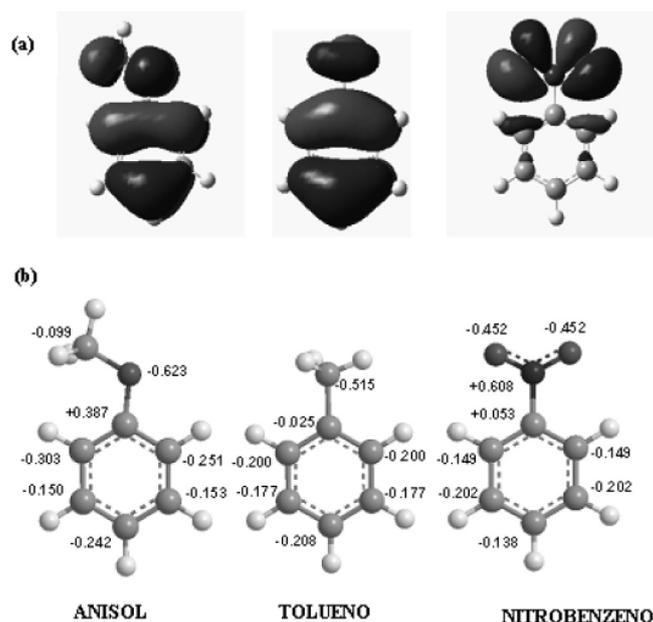


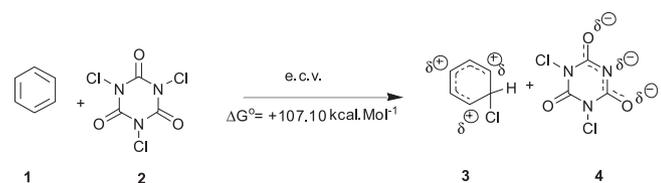
Figura 3. (a) Formas geométricas visualizadas pelo programa GaussView3.0 e calculadas no programa Gaussian98W dos HOMOs do anisol, tolueno e nitrobenzeno. (b) Cargas atômicas (orbitais naturais ligantes, NBO) calculadas no nível de cálculo B3LYP 6-311++G(d,p)//MP2 6-311++G(d,p)

alta densidade eletrônica no anel aromático, explicando pela TOMF a pouca reatividade deste sistema aromático. Por outro lado, no anisol e no tolueno (Figura 3a), observamos considerável densidade eletrônica no anel aromático nos correspondentes HOMOs. Nesta figura, observamos também que no anisol há maior concentração de elétrons nos carbonos *orto* e *para* ao grupo metoxila (observe que conseguimos visualizar neste HOMO, o carbono meta, por este ser mais “desprovido” de densidade eletrônica). Esta observação é coerente com o tipo de orientação *orto/para* do grupo CH₃O explicada também pela teoria VB e baseados nos dados experimentais. No caso do HOMO do tolueno, também observamos grande densidade eletrônica no anel aromático, coerente ao fato deste ser um sistema aromático ativado (mais reativo que o benzeno). Entretanto, a distribuição eletrônica nos carbonos *orto/meta/para* no HOMO do tolueno é menos destacada que no anisol, coerente com a menor regioselectividade encontrada nas reações com o tolueno, quando comparadas com o anisol. Na Figura 3b mostramos os valores calculados das cargas atômicas NBO em cada átomo diferente do hidrogênio (como o carbono é mais eletronegativo que o hidrogênio, as cargas dos átomos de hidrogênios são positivas e não estão mostrados para facilitar a visualização da figura). Estes valores não devem ser comparados entre uma molécula e outra. Estes valores expressam relativamente as densidades eletrônicas dos orbitais ligantes, nos átomos em uma mesma molécula. Assim, as maiores densidades de carga dentro do anel aromático, encontram-se nas posições *orto* e *para* no caso do anisol e do tolueno, sendo que no anisol estas diferenças são mais acentuadas, coerentes com as melhores regioselectividades obtidas pelo anisol e novamente coerentes com as estruturas canônicas da teoria VB. Diferentemente, no nitrobenzeno as posições *meta* ficam com a maior concentração de carga que as posições *orto* e *para*, corroborando dados experimentais onde o grupo nitro é *meta* orientador. Cabe destacar, que na Figura 3a temos a densidade eletrônica em um único orbital molecular (HOMO) e na Figura 3b, as cargas atômicas consideram todos os orbitais ligantes naturais.

O valor calculado do LUMO do agente de cloração ATCI (2), usado neste estudo, é de +0,039 eV. Note que ATCI é um eletrofílico um pouco menos reativo que o agente de cloração convencional (importado e bem mais caro) N-clorosuccinimida,¹⁴ comparando-se com o valor calculado de energia LUMO = 0,019 eV.

No Esquema 1, mostramos a primeira etapa da reação de cloração do benzeno pelo ácido tricloisocianúrico (ATCI). Os valores da ΔG° entre o benzeno (1) + ATCI (2) e o cátion clorobenzeno (complexo σ , 3) + ânion (4) foram calculados e estão mostrados nas Tabelas 1 e 2. O valor calculado de $\Delta G^\circ = +107,10$ kcal mol⁻¹ (Tabela 2) será o valor de referência nas análises sobre o efeito de ativação ou desativação de anel aromático pelo substituinte, desenvolvidas durante este trabalho.

Em relação aos dados mostrados nas Tabelas 1 e 2 e nas subseqüentes, cabe explicar que a energia eletrônica (ϵ) é uma energia pontual (“no fundo do poço” energético da molécula), que desconsidera completamente as energias vibracionais, rotacionais e translacionais desta molécula. Esta unidade *per se* é irreal, mesmo na temperatura de zero absoluto. A correção fundamental para esta energia é a adição da energia ZPE (energia de equilíbrio no ponto zero - *zero-point energy*) que representa a adição das existentes vibrações, rotações e



Esquema 1. Etapa lenta (ecv) na cloração do benzeno com ATCI

Tabela 1. Energias calculadas para 1, 2, 3 e 4 no nível DFT/B3LYP 6-311 ++ G(d,p)

	$\epsilon + \text{ZPE}$ (u.a)	$\epsilon + \text{H}^\circ$ (u.a)	$\epsilon + \text{G}^\circ$ (u.a)
1	-232.211201	-232.205851	-232.238669
2	-1884.920102	-1884.908171	-1884.958961
3	-692.110222	-692.103222	-692.140919
4	-1424.848419	-1424.837712	-1424.886027

Unidade atômica = u.a. = 627,503 kcal mol⁻¹.

Tabela 2. $\epsilon + \text{G}^\circ$ e ΔG° (u.a. e kcal mol⁻¹) entre 1-4

	Hartree (u.a) kcal mol ⁻¹	
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (1+2)	-2117.197630	-1328547.864418
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (3+4)	-2117.026946	-1328440.759696
ΔG° (3+4)-(1+2)	+0.170684	+107,10

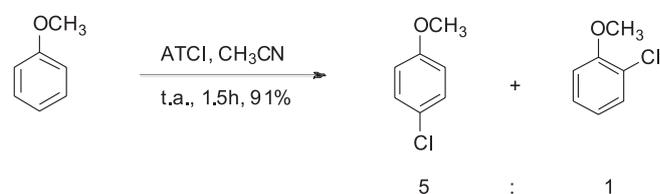
Unidade atômica = u.a. = 627,503 kcal mol⁻¹.

translações, não sendo desta forma, uma energia pontual e sim uma “faixa de energia”, tendo agora, um significado físico.

As outras correções apresentadas na Tabela 1 são a adição da entalpia molar padrão (H° , 25 °C e 1 atm) e a energia livre de Gibbs molar padrão (G° , 25 °C e 1 atm). Os dados da última coluna ($\epsilon + \text{G}^\circ$ (u.a)) são os que usaremos durante as nossas análises neste artigo, por serem as mais completas para avaliarmos fatos experimentais, pois já consideram a correção ZPE, a entalpia e a entropia, na condição normal de temperatura e pressão, CNTP.

Cloração do anisol com ATCI em meio neutro

No Esquema 2, mostramos a reação de cloração do anisol (ou metoxibenzeno) pelo ácido tricloisocianúrico (ATCI, 2). Note que, além de fornecer um ótimo rendimento químico (91%), esta reação produz regioselectivamente o produto *p*-cloroanisol e como co-produto o *o*-cloroanisol. O produto *m*-cloroanisol não é detectado.



Esquema 2. Reação de cloração do anisol (5) com ATCI (2) em meio neutro

Para avaliarmos em níveis semiquantitativos este efeito de ativação e de orientação do substituinte OCH₃ no anel aromático, as energias das estruturas dos reagentes e dos intermediários formados durante a reação foram calculadas computacionalmente e os resultados dos cálculos estão apresentados na Figura 4.

Podemos notar comparando os dados calculados, que os ΔG° para conduzir os reagentes, na reação do anisol com ATCI, aos correspondentes complexos σ na posição *orto*, *para* ou *meta*, são sempre menores que o valor correspondente para a mesma reação padrão com o benzeno ($\Delta G^\circ = +107,10$ kcal mol⁻¹, Figura 1 e Tabela 2). Assim, podemos concluir que o grupo metoxila (OCH₃) ativa todas as posições do anel aromático, tornando-as mais reativas que os carbonos do benzeno. Entretanto, notamos também na Figura 4 que as posições *orto* e *para* são alcançadas com menor valor de ΔG° , sendo a posição *para* 3.64

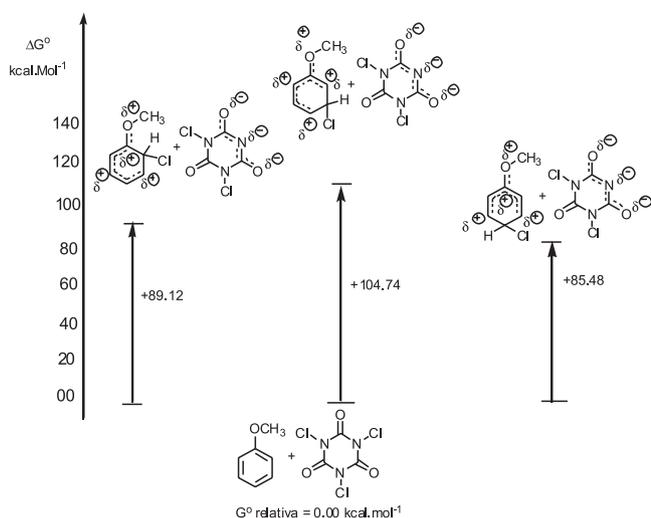
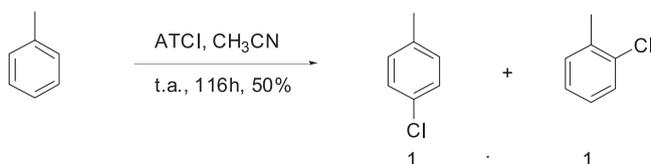


Figura 4. ΔG° entre o reagente e os complexos σ intermediários *orto*, *meta*, para na cloração do anisol (5) com ATCI (2)

kcal mol⁻¹, mais facilmente obtida que a posição *orto*. Esta diferença de energia seria a explicação para a obtenção preferencial do produto *p*-cloroanisol. Por outro lado, a obtenção do complexo σ na posição *meta* tem um $\Delta G^\circ = 19.26$ kcal mol⁻¹ maior que a correspondente posição *para* e 15.62 kcal mol⁻¹ maior que a correspondente posição *orto*. Isto explica a inexistência de produto *m*-cloroanisol ao término da reação. Em resumo, o grupo metoxila ativa todas as posições, mas ativa mais a posição *para*, conduzindo ao produto *p*-cloroanisol regioselectivamente. Cabe destacar que, mesmo sendo estatisticamente desfavorável (existem duas posições *orto*, duas *meta* e uma *para*), a posição *para* reage preferencialmente à *orto*, devido ao fator eletrônico favorável.

Cloração do tolueno com ATCI em meio neutro

No Esquema 3, mostramos a reação de cloração do tolueno pelo ácido tricloroisocianúrico (ATCI, 2). Diferente do exemplo anterior, esta reação apresenta um rendimento químico moderado (50%), de uma mistura em iguais proporções entre o produto *p*-clorotolueno e o *o*-clorotolueno. O produto *m*-clorotolueno não é detectado ao final do tempo de reação.



Esquema 3. Cloração do tolueno com ATCI em meio neutro

De maneira semelhante ao exemplo anterior, para avaliarmos este resultado em nível semiquantitativo, as energias das estruturas dos reagentes e dos intermediários formados durante a reação foram calculadas computacionalmente. Na Figura 5, mostramos as diferenças entre as energias dos reagentes e os intermediários *orto*, *meta* e *para*, na cloração do tolueno.

De forma semelhante à metoxila (OCH₃), o grupo metila (CH₃) ativa todas as posições (*orto*, *meta* e *para*), diminuindo o ΔG° para as obtenções dos correspondentes complexos σ ($\Delta G^\circ = +99,40$; $+103,64$ e $+97,60$ kcal mol⁻¹, respectivamente) em relação ao benzeno ($\Delta G^\circ = +107,10$ kcal mol⁻¹). Pela teoria VB, considera-se o efeito da hiperconjugação¹⁵ a origem desta *orto-para* orientação (Figura 5). Entretanto, a diferença entre a ΔG° *para* e a ΔG° *orto* é muito pequena (ΔG° *orto*- ΔG° *para* =

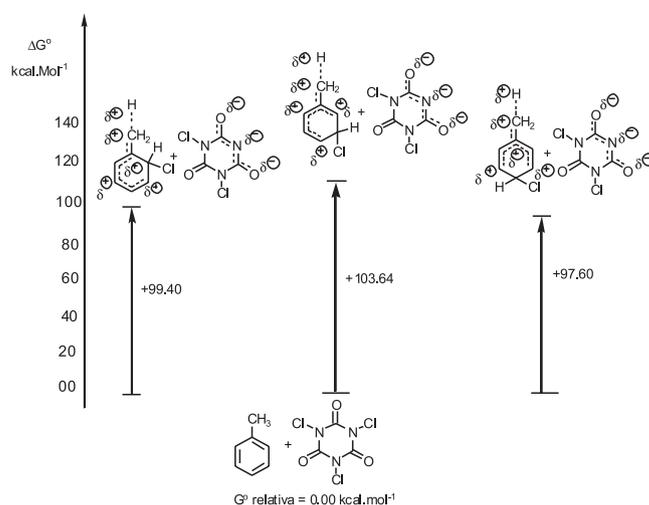
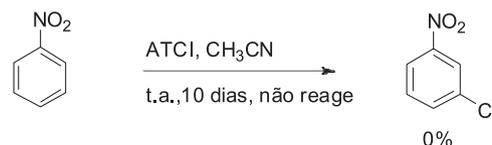


Figura 5. ΔG° entre o reagente e os complexos σ intermediários *orto*, *meta*, para na cloração do tolueno (9) com ATCI (2)

1,80 kcal mol⁻¹). Esta pequena diferença de energias de obtenção dos complexos σ , sinergicamente ao efeito estatístico favorável da posição *orto* (existem duas posições *orto* e uma posição *para*) explicam a falta de regioselectividade desta reação, obtendo-se assim, 1:1 entre os produtos *p*-clorotolueno e *o*-clorotolueno. Novamente o produto *m*-clorotolueno não foi obtido nesta reação devido a maior ΔG° *meta* ($+6,04$ kcal mol⁻¹).

Cloração do nitrobenzeno com ATCI em meio neutro



Esquema 4. Cloração do nitrobenzeno com ATCI em meio neutro

A reação entre o nitrobenzeno e ATCI (2) em meio neutro e a temperatura ambiente não ocorre.⁸ Vejamos o que os resultados dos cálculos computacionais podem nos informar sobre este fato.

Seguindo o mesmo raciocínio anterior, as energias das estruturas dos reagentes e intermediários foram calculadas e os resultados destes cálculos estão mostrados na Figura 6.

De maneira diferente aos dois exemplos anteriores, o grupo nitro (NO₂) aumenta muito as ΔG° *orto*, *meta* e *para* ($\Delta G^\circ = +126,88$; $+124,39$ e $+125,37$ kcal mol⁻¹, respectivamente) em relação ao ΔG° do benzeno ($\Delta G^\circ = +107,10$ kcal mol⁻¹). Estas altas ΔG° para os correspondentes complexos σ , são *per se*, a explicação da ineficiência desta condição experimental para o nitrobenzeno. Na Figura 6, mostramos as diferenças entre as energias dos reagentes e os intermediários *orto*, *meta* e *para* na cloração do nitrobenzeno. Cabe destacar que os resultados dos cálculos usando a teoria DFT apontam que a posição “menos desativada” seja a posição *meta*, da mesma maneira que as formas canônicas (teoria VB) e as cargas atômicas mostradas na Figura 3b, reforçando o sinergismo de todas estas teorias quânticas.

Cloração do nitrobenzeno com ATCI em meio ácido (H₂SO₄): a catálise ácida

A condição experimental usando ATCI em meio neutro a temperatura ambiente foi ineficiente para a cloração do nitrobenzeno, provavelmente pela baixa energia HOMO deste sistema aromático. A estratégia mais adequada para acelerarmos a reação é a melhora

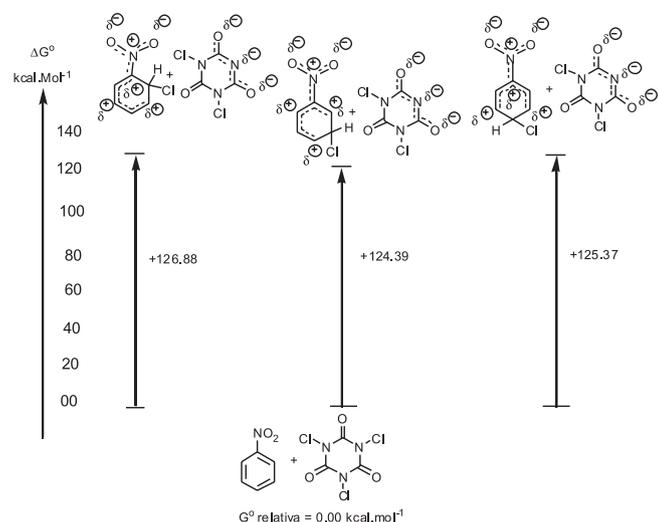
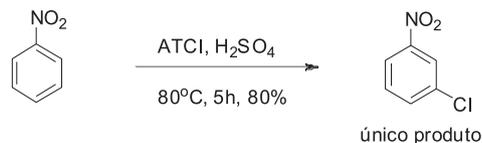


Figura 6. ΔG° entre o reagente e os complexos σ intermediários orto, meta, para na cloração do nitrobenzeno (13) com ATCI (2)

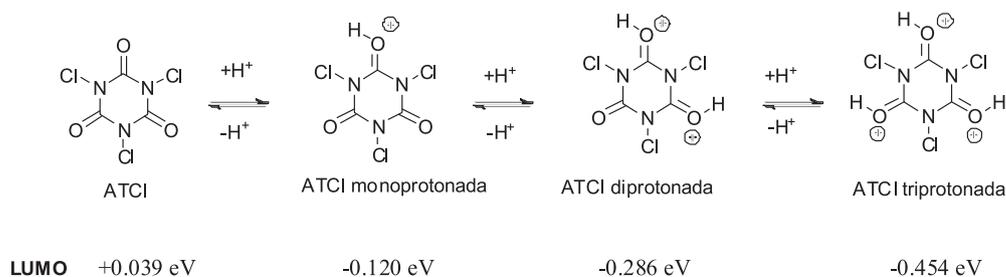
da eficiência do eletrófilo, abaixando a sua energia LUMO, aproximando mais a energia HOMO/LUMO que reagirão na ecv. Isto foi conseguido por Mattos e colaboradores,⁸ pela adição de ácido sulfúrico concentrado no meio reacional. Esta modificação experimental conduziu ao sucesso desta reação, mostrada no Esquema 4.



Esquema 5. Cloração do nitrobenzeno com ATCI em meio fortemente ácido

Os equilíbrios ácido-base formados entre ATCI e grande excesso de ácido sulfúrico estão mostrados no Esquema 6. Note que a protonação da ATCI diminui consideravelmente a energia LUMO deste eletrófilo. A diprotonação e a triprotonação de ATCI obedecem esta mesma tendência, diminuindo sucessivamente suas energias LUMO, aproximando estas energias LUMOs dos eletrófilos da energia HOMO do nitrobenzeno (nucleófilo), como representado na Figura 7.

Até o presente momento, ainda não foi estabelecido exatamente qual dentre as espécies protonadas mostradas na Figura 7 é a verdadeira espécie eletrófilica nesta reação, e este é mais um ponto intrigante para discussão e a pesquisa científica.



Esquema 6. Equilíbrio em meio fortemente ácido das formas protonadas de ATCI. Valor calculado (B3LYP 6-311++G(d,p)/MP2 6-311++G(d,p)) para a energia LUMO (em eV; 1 eV = 96,5 kJ mol⁻¹ ou 1 eV = 23,06 kcal mol⁻¹)

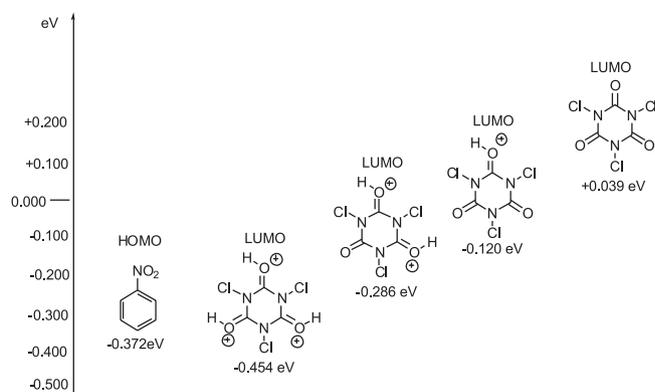


Figura 7. Energia HOMO do nitrobenzeno e energias LUMOs de ATCI, ATCI monoprotonada, ATCI diprotonada e ATCI triprotonada em eV

CONCLUSÃO

Neste artigo, reforçamos um exemplo de cloração de anéis aromáticos, desenvolvido em laboratório brasileiro, onde o uso do reagente barato ácido tricloroisocianúrico (ATCI) substituiu o reagente importado NCS. Apresentamos cálculos baseados nas teorias DFT e/ou TOM, ambas baseadas na mecânica quântica, para otimizar geometrias, calcular energias, orbitais moleculares e cargas atômicas, objetivando interpretações semiquantitativas sobre reatividade e regioselectividade em reação de cloração via o mecanismo S_EA. Estes cálculos realçam o sinergismo entre estas teorias DFT e MO com a teoria VB, que faz uso de formas de ressonância e de hiperconjugação. A interpretação semiquantitativa da ativação, desativação de anéis aromáticos, bem como a regioselectividade, foi mostrada na reação de cloração do anisol, tolueno e do nitrobenzeno com o ácido tricloroisocianúrico (ATCI), em meio neutro. Destacamos a importância do uso de catalise ácida para possibilitar a reação entre nitrobenzeno com o ATCI protonado, devido à diminuição da energia LUMO deste agente eletrofílico de cloração.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponibilizado gratuitamente em <http://quimicanova.sbj.org.br>, na forma de arquivo PDF.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à CAPES e Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba (FAPESQ) pelo apoio financeiro. Ao LQQC/UFPB, pelo suporte computacional.

REFERÊNCIAS E NOTA

1. Solomons, T.W.G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica 1*, 8ª ed., LCT: Rio de Janeiro, 2005; Pine, S. H.; *Organic Chemistry*, 5ª ed., McGraw-Hill: Singapore, 1987; Streitwiser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M.; *Introduction to Organic Chemistry*, 4ª ed., Macmillan: Singapore, 1992; Queiroz, J. F.; Carneiro, J. W. M.; Sabino, A. A.; Sparrapan, R.; Erbelin, M. N.; Esteves, P. M.; *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6192.
2. Heitler, W.; London, F.; *Z. Phys.* **1927**, *44*, 455; Pauling, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367; Cooper, D. L.; *Valence Bond Theory*, Elsevier: Amsterdam, 2002; Gallup, G. A.; *Valence Bond Methods: Theory and Applications*, Cambridge University Press: Cambridge 2002.
3. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1966/mulliken.lecture.pdf, acessada em Fevereiro 2008; Cramer, C. J.; *Essential of Computational Chemistry: Theory and Models*, 2ª ed., Wiley: New York, 2004, cap. 4.
4. Fukui, K.; *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57; Fleming, I.; *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley: New York, 1976.
5. Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev. A* **1964**, *136*, 864; Levy, M.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1979**, *76*, 6062; Parr, R. G.; Yang, W.; *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press: Oxford, 1989; Kohn, W.; Becke, A. D., Parr R. G.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974.
6. Foster, J. P.; Weinhold, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211; Carpenter, J. E.; Weinhold, F.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41; Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
7. Cunha, A. C.; da Paixão, F. M.; de Souza, M. C. B. V.; Ferreira, V. F.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 520.
8. Mendonça, G. F.; Magalhães, R. R.; Mattos, M. C. S.; Esteves, P. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 695.
9. Frisch, M. J.; *GAUSSIAN 98W*, Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
10. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.; Lee, C. T.; Yang, R. G.; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; Zhao, Y.; Truhlar, D. G.; *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.
11. Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J.; *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503; Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275; Head-Gordon, M.; Head-Gordon, T.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 122.
12. Leffler, J. E.; *Science* **1952**, *117*, 340; Hammond, G. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334; <http://www.iupac.org/goldbook/H02734.pdf>, acessada em Fevereiro 2008.
13. Stock, L. M.; *Reações de Substituição Aromática*, Edgard Blucher: São Paulo, 1969; Carey, F. A.; Sundberg, R. J.; *Advanced Organic Chemistry Part B: reactions and Synthesis*, 5ª ed., Springer: New York, 2007.
14. N-clorosuccinimida é disponível pela empresa ACROS organics® por 55.20 dólares americanos por 500 g.
15. Mulliken, R. S.; *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 339.; Kirby, A. J.; *Stereoelectronic Effects*, Oxford: New York, 1996, cap.2; Pophristic, V.; Goodman, L.; *Nature* **2001**, *411*, 565; Weinhold, F.; *Nature* **2001**, *411*, 539; Cunha, S.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 948; <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/Carey/Useful/hyperconjugation.html>, acessada em Fevereiro 2008.

CLORAÇÃO DO ANISOL, TOLUENO E NITROBENZENO COM ÁCIDO TRICLOROISOCIANÚRICO (ATCI): ASPECTOS COMPUTACIONAIS SOBRE A REATIVIDADE E REGIOSSELETIVIDADE

Mário L. A. A. Vasconcellos* e Cláudio G. Lima Junior

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba Campus I, 58059-900 João Pessoa - PB, Brasil

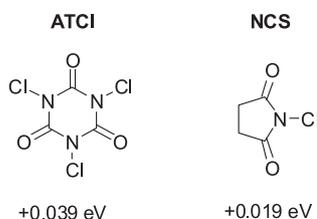


Figura 1S. Valor calculado (B3LYP 6-311++G(d,p)/MP2 6-311++G(d,p)) para a energia L.U.M.O. (em eV; 1 eV = 96,5 kJ mol⁻¹ ou 1 eV = 23,06 kcal mol⁻¹)

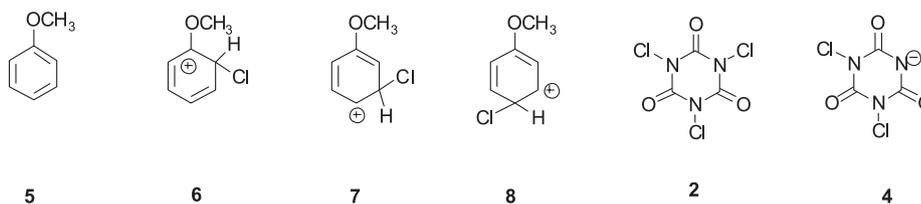


Figura 2S. Estruturas otimizadas em nível computacional DFT/B3LYP6-311++G(d,p) no estudo da cloração do anisol. Representamos somente uma das formas canônicas para cada estrutura

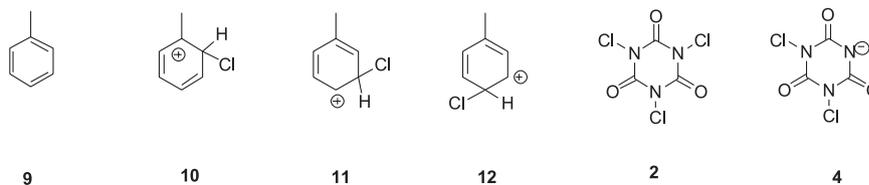


Figura 3S. Estruturas otimizadas por DFT/B3LYP6-311++G(d,p) no estudo da cloração do tolueno com ATCI. Representamos somente uma das formas canônicas para cada estrutura

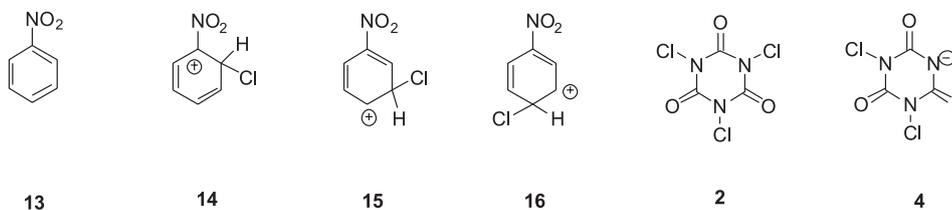


Figura 4S. Estruturas otimizadas por DFT/B3LYP6-311++G(d,p) no estudo da cloração do nitrobenzeno com ATCI. Representamos somente uma das formas canônicas para cada estrutura

Tabela 1S. Energias calculadas para **2,4, 5-8** no nível de cálculo DFT/B3LYP 6-311 ++ G(d,p). Unidade atômica = u.a. = 627,503 kcal mol⁻¹

	$\epsilon + \text{ZPE}$ (u.a)	$\epsilon + \text{H}^\circ$ (u.a)	$\epsilon + \text{G}^\circ$ (u.a)
5	-346.735248	-346.727390	-346.766360
6	-806.662850	-806.653245	-806.697274
7	-806.638169	-806.628555	-806.672370
8	-806.668826	-806.659292	-806.703069
2	-1884.920102	-1884.908171	-1884.958961
4	-1424.848419	-1424.837712	-1424.886027

Tabela 2S. $\epsilon + \text{G}^\circ$ e ΔG° (u.a. e kcal mol⁻¹) entre **2,4, 5-8**. Unidade atômica = u.a. = 627,503 kcal mol⁻¹

	Hartree (u.a)	kcal mol ⁻¹
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (5+2)	-2231.725321	-1400414.33
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (6+4)	-2231.583301	-1400325.22
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (7+4)	-2231.558397	-1400309.59
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (8+4)	-2231.589096	-1400328.85
$\Delta \text{G}^\circ_{\text{orto}}$ (6+4)-(5+2)	+0.142020	+89.12
$\Delta \text{G}^\circ_{\text{meta}}$ (7+4)-(5+2)	+0.166924	+104.74
$\Delta \text{G}^\circ_{\text{para}}$ (8+4)-(5+2)	+0.136225	+85.48

Tabela 3S. Energias calculadas para **9-12, 2 e 4** no nível DFT/B3LYP 6-311 ++ G(d,p). Unidade atômica = u.a. = 627.503 kcal.mol⁻¹

	$\epsilon + \text{ZPE}$ (u.a)	$\epsilon + \text{H}^\circ$ (u.a)	$\epsilon + \text{G}^\circ$ (u.a)
9	-271.511611	-271.504439	-271.542251
10	-731.424151	-731.415568	-731.456783
11	-731.417050	-731.408319	-731.450030
12	-731.426305	-731.417517	-731.459754
2	-1884.920102	-1884.908171	-1884.958961
4	-1424.848419	-1424.837712	-1424.886027

Tabela 4S. $\epsilon + \text{G}^\circ$ e ΔG° (u.a. e kcal mol⁻¹) entre **9-12, 2 e 4**. Unidade atômica = u.a. = 627,503 kcal mol⁻¹

	Hartree (u.a)	kcal mol ⁻¹
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (9+2)	-2156.501212	-1353210.980033
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (10+4)	-2156.342810	-1353115.894989
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (11+4)	-2156.336057	-1353107.344775
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (12+4)	-2156.345781	-1353113.446614
$\Delta \text{G}^\circ_{\text{orto}}$ (10+4)-(9+2)	+0.158402	+99.40
$\Delta \text{G}^\circ_{\text{meta}}$ (11+4)-(9+2)	+0.165155	+103,64
$\Delta \text{G}^\circ_{\text{para}}$ (12+4)-(9+2)	+0.155431	+ 97.60

Tabela 5S. Energias calculadas para **7-10, 5 e 6** no nível DFT/B3LYP 6-311 ++ G(d,p). Unidade atômica = u.a. = 627,503 kcal mol⁻¹

	$\epsilon + \text{ZPE}$ (u.a)	$\epsilon + \text{H}^\circ$ (u.a)	$\epsilon + \text{G}^\circ$ (u.a)
13	-436.772203	-436.764397	-436.804273
14	-896.639409	-896.629645	-896.675013
15	-896.643571	-896.633946	-896.678978
16	-896.641533	-896.631763	-896.677427
2	-1884.920102	-1884.908171	-1884.958961
4	-1424.848419	-1424.837712	-1424.886027

Tabela 6S. $\epsilon + \text{G}^\circ$ e ΔG° (u.a. e kcal mol⁻¹) entre **1-6**. Unidade atômica = u.a. = 627,503 kcal mol⁻¹

	Hartree (u.a)	kcal mol ⁻¹
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (13+2)	-2321.763234	-1456913.394625
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (14+4)	-2321.561040	-1456786.517283
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (15+4)	-2321.565005	-1456789.005332
$\epsilon + \text{G}^\circ$ (16+4)	-2321.563454	-1456788.032075
$\Delta \text{G}^\circ_{\text{orto}}$ (14+4)-(13+2)	+0.202194	+126.88
$\Delta \text{G}^\circ_{\text{meta}}$ (15+4)-(13+2)	+0.198229	+124.39
$\Delta \text{G}^\circ_{\text{para}}$ (16+4)-(13+2)	+0.199780	+125.37