

Reações S_N2 e E2 entre os cloretos de etila e de isopropila e o íon nitrito em solução de Dimetilsulfóxido: Um estudo *ab initio*

Eduard Westphal (IC), Josefredo R. Pliego Jr. (PQ)*

josef@qmc.ufsc.br

Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina

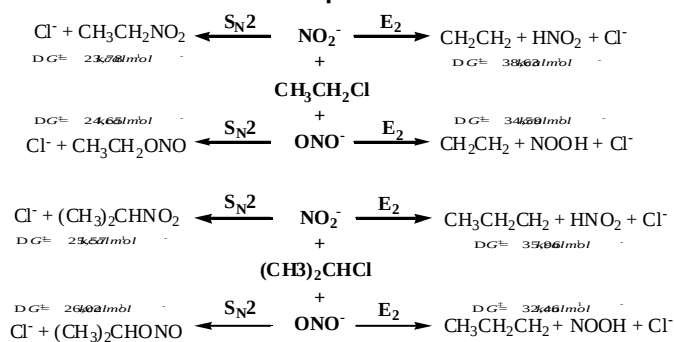
Palavras Chave: S_N2, nitração, *ab initio*.

Introdução

Uma reação química geralmente implica a travessia de uma barreira energética. Na tentativa de atravessá-la, as moléculas reagentes procuram o caminho mais fácil, ou seja, de menor energia. Em geral, esta barreira depende diretamente do estado de transição formado. Em muitas reações existem mais do que um estado de transição cujas energias são próximas. Isto leva a uma competição entre as reações, sendo mais bem sucedida aquela com menor energia livre de ativação.

Um bom exemplo disto são as reações de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2), as quais geralmente competem com reações de eliminação (E2). A primeira é largamente empregada em síntese orgânica, enquanto que a última pode ser um problema quando se deseja o produto oriundo do caminho S_N2. Apesar da importância destas reações, relativamente pouco é conhecido sobre as barreiras de energia livre de ativação e estrutura do estado de transição para certos nucleófilos.

Esquema 1



Recentemente, nosso grupo tem realizado estudos teóricos *ab initio* sobre reações S_N2 e competição com reações E2, envolvendo os íons cianeto¹ e acetato^{2,3}. Neste trabalho, nós reportamos um estudo inédito sobre as reações bimoleculares entre os cloretos de etila e isopropila e o íon nitrito, utilizando cálculos *ab initio* de alto nível (esquema 1). O íon nitrito é um nucleófilo ambidentado altamente simétrico, podendo se ligar pelo nitrogênio para formar nitrocompostos, ou pelo oxigênio para formar ésteres de nitrito. Os nitrocompostos são os produtos visados, pois são intermediários na rota sintética de diversos produtos de grande interesse econômico

como, por exemplo, explosivos, plásticos, corantes e fármacos.

Resultados e Discussão

Os cálculos *ab initio* foram todos realizados usando-se o software PC Gamess. A otimização das estruturas moleculares dos reagentes, produtos e estados de transição foram realizadas em nível MP2/6-31+G(d), seguido de análises das frequências harmônicas. Cálculos da energia no ponto foram feitos no nível MP4/6-311+G(2df,2p), e as estruturas foram então solvatadas pelo contínuo dielétrico, usando-se o modelo PCM/HF/6-31+G(d).

Os valores de $\Delta G^\ddagger$ informados no esquema 1 mostram que em ambos os casos, estados de transição mais estáveis são aqueles das reações S_N2, tanto quando o íon se liga pelo oxigênio quanto pelo nitrogênio. Podemos estimar que nas respectivas reações, haverá formação de aproximadamente 81% de nitroetano e 68% de nitro isopropila. Estes valores estão próximos de dados experimentais, cuja proporção de nitro derivado é de 60%. Os produtos de eliminação não serão formados devido ao seus $\Delta G^\ddagger$ muito altos. Futuros estudos envolverão o desenvolvimento de organocatalisadores para induzir regioseletividade na formação de nitro derivados².

Conclusões

Através do estudo teórico computacional, foi predito que na reação entre os cloretos de etila e de isopropila e o íon nitrito, a reação predominante é a S_N2 com formação predominante do nitro composto (81% e 68% respectivamente).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte através do programa Profix.

¹ Almerindo, G. I.; Pliego Jr., J. R. *Org. Lett.* **2005**, 7, 1821.

² Pliego Jr., J. R. *J. Mol. Catal. A* **2005**, 239, 228.

³ Tondo, D. W.; Pliego Jr., J. R. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 507.