

Estudo Teórico do Perfil do Potencial da Reação de Witting em Fase Gasosa utilizando Conjuntos de Bases Adaptados a ECP

Maurício C. Silva(PG)*, Nelson H. Morgon(PQ) mcsilva@iqm.unicamp.br.

IQ/UNICAMP;CP: 6154,Campinas,SP,CEP:13083-970.

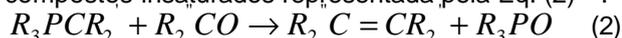
Palavras Chave: Mecanismo, Witting, QCISD(T), ECP.

Introdução

A reação de *Witting* envolve um ílideo fosforoso como fonte de carbono nucleofílico na preparação de compostos insaturados derivados do eteno. Um ílideo é um composto químico que apresenta uma separação de cargas em uma de suas estruturas de Lewis como mostra a Eq. (1).



G. Witting *et al.* sugerem originalmente o mecanismo de reação como diversas implementações de ílideos fosforosos em sínteses de compostos insaturados representada pela Eq. (2) [1].



Como mostra a Eq. (2), esta reação tem grande importância dentro da química e seus intermediários são bem caracterizados por meios experimentais. Assim, resolveu-se utilizá-la como base no estudo da influência de conjuntos de bases adaptados a ECP sobre o perfil do potencial da coordenada de reação.

Resultados e Discussão

As estruturas eletrônicas moleculares envolvidas numa reação modelo de Witting, Fig. (1), foram obtidas primeiramente no nível HF, assim como a análise vibracional. Posteriormente, as estruturas eletrônicas foram reotimizadas no nível MP2 e estas foram utilizadas na determinação da energia QCISD(T). Os conjuntos de bases utilizados neste estudo foram *cren1b*, *lan12dz*, *sbk1c*, *sddall* e *gbsmcs* (conjuntos de bases adaptados a ECP desenvolvido pelo autor segundo o *DIO-MCG* [2]).

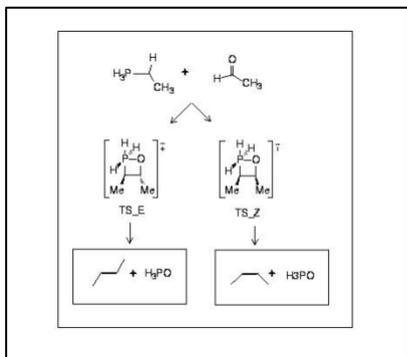


Figura 1. Estruturas caracterizadas na coordenada de reação

Observa-se, segundo a Tabela (1) uma certa influência dos conjuntos de base na determinação 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

energética absoluta tanto de reagentes como de produtos. Para o caminho de reação que leva ao produto E-2-buteno a variação de energia livre de reação vai de -130,0 até -194,0 kJ/mol.

Tabela 1. Valores das energias livre calculadas (kJ/mol) para as reações com formação de produtos E (E-2-buteno) e Z (Z-2-buteno) e as diferença energética entre os produtos E e Z (E-Z).

DG	BASES-ECP				
	CRENBL	LANL2DZ	SBK1C	SDDALL	GBSMCS
E	-141,0	-137,3	-129,5	-150,2	-193,5
Z	-135,3	-133,7	-123,5	-145,8	-189,25
(E-Z)	-5,7	-3,5	-6,0	-4,3	-4,3

Entretanto, observou-se que a variação energética entre os produtos E e Z não é afetada pelos conjuntos de base, permanecendo por volta de -5,0 kJ/mol. Isto mostra a preferência da formação do produto E que está de acordo com referências experimentais [1].

Conclusões

Observa-se uma certa influência dos conjuntos de base na determinação energética absoluta de reagentes e produtos. Contudo, a diferença energética entre os produtos sofre pouca influência dos conjuntos de bases. Isto mostra que a determinação da $\Delta_r G$ é bem afetada pela forma dos ECP e das bases de valência utilizadas, contudo as tendências reacionais não são afetadas. Desta forma pode-se propor mecanismo de reação de forma confiável utilizando-se conjuntos de bases adaptados a ECP.

Agradecimentos

Maurício C. Silva agradece ao IQ/UNICAMP pelo espaço físico e a CAPES pelo fomento concedido.

¹ Maercker, A.. *Org. React.* **1965**, *14*, 270.

² Custódio, R.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; Goddard, J. D., *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *70*, 580