

Estudo do mecanismo da reação de redução do ácido etanóico utilizando borohidreto de sódio e um eletrófilo.

José Carlos Barreto de Lima^{1*} (PG), Nelson Henrique Morgon¹ (PQ)

*jlma@iqm.unicamp.br

¹DFQ-IQ-UNICAMP, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas, SP.

Palavras Chave: mecanismo de reação, redução de ácido carboxílico, método CBS-QB3.

Introdução

O conhecimento do mecanismo de uma reação é muito importante para a Química Orgânica. Uma maneira interessante de estudo do mecanismo de reações pode ser feita através de cálculos teóricos. Os cálculos podem ser realizados utilizando metodologias que permitam obter as frequências, a geometria otimizada e a energia correspondente.

Um método bem preciso para estes estudos é o CBS-QB3, um método composto que obtém a estrutura otimizada e as frequências com B3LYP. Posteriormente a energia é calculada em níveis superiores como MP2, MP4 e CCSD(T), além da inclusão de correções empíricas. Esta metodologia foi utilizada no estudo da primeira etapa da redução do ácido etanóico a etanol utilizando BH_4^- e o H_2SO_4 como eletrófilo. Todos os cálculos foram realizados utilizando-se o programa GAUSSIAN 98 (G98).

Resultados e Discussão

A energia CBS-QB3 é obtida através de algumas etapas de cálculos em diferentes níveis para a reação gasosa. A metodologia CBS-QB3 acoplada no programa G98 não permite o cálculo do estado de transição. Desta maneira, a estrutura otimizada do estado de transição (Figura 1), bem como as frequências, foram obtidas na metodologia Hartree-Fock (HF) com o método QST2 utilizando-se a função de base CBSB7.



Figura 1. Estrutura do estado de transição encontrada ($\nu_j = -195,53 \text{ cm}^{-1}$) através do método QST2.

Para corrigir o valor da energia HF realizou-se um novo cálculo na estrutura otimizada utilizando o método MP2 com a função de base CBSB3 e realizando a extrapolação CBS. Por fim, foram realizadas correções com os métodos MP4(SDQ) com a função de base CBSB4 e CCSD(T) com a função de base 6-31+G(d'). A energia CBS-QB3 ($E(\text{CBS-QB3})$) é obtida através da seguinte relação matemática:

$$E(\text{CBS-QB3}) = E(\text{MP2}) + \Delta E(\text{MP4}) + \Delta E(\text{CCD}) + \Delta E(\text{CBS}) + \Delta E(\text{ZPE}) + \Delta E(\text{EMP}) + \Delta E(\text{SPIN}).$$

Com o valor da variação das energias obtidas através do método CBS-QB3 construiu-se o perfil do potencial para a primeira etapa da reação (Figura 2).

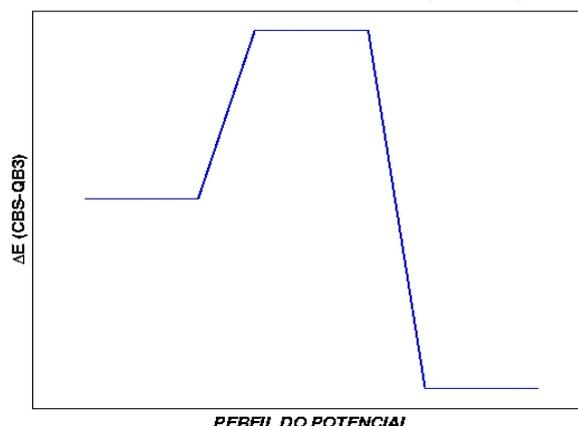


Figura 2. Perfil do potencial para a primeira etapa da reação.

Outra análise feita foi sobre o valor da variação da entalpia ($\Delta H = -110,27 \text{ kJ/mol}$), que está de acordo com observações experimentais¹ que mostram que esta reação é exotérmica. Portanto, estes resultados permitem um maior entendimento do mecanismo da reação.

Conclusões

Com o método CBS-QB3 foi possível confirmar a observação experimental de que a reação da primeira etapa é exotérmica. Através do método QST2 foi possível localizar uma estrutura para o estado de transição, esclarecendo melhor o mecanismo desta primeira etapa e possibilitando a construção da coordenada da reação. Trabalhos em andamento envolvem o estudo das outras etapas do mecanismo da reação estudada.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida e ao IQ/Unicamp pelos recursos computacionais.

¹Simek, J. W.; Tuck, T.; Bush, K. C. J. *Chem. Educ.* **1997**, 74, 107.