

Estudo teórico das reações de hidrólise de acetil haletos.

Gabriel Heerdt (PG)*, Nelson H. Morgon (PQ). *gabheerdt@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP; CEP 13083-970, Sala H-306.

Palavras Chave: mecanismo de reação, haletos de ácidos orgânicos, G4(MP2).

Introdução

A compreensão dos mecanismos pelos quais ocorrem as reações químicas nem sempre é possível utilizando-se apenas dados experimentais. Com o avanço dos *hardwares* e *softwares* a química computacional passou a auxiliar e até indicar novos caminhos para os processos reacionais¹.

Os haletos de ácidos orgânicos são compostos derivados de ácidos carboxílicos, e são utilizados em larga escala em síntese orgânica devido a instabilidade e consequentemente alta reatividade².

O método composto G4(MP2)³ é o quarto de uma série de métodos Gx(MP2) para o cálculo de energias moleculares. É uma técnica mista em que uma sequência de cálculos *ab initio* e DFT são realizados para se chegar a energia de alto nível de uma determinada espécie molecular.

Esse trabalho tem por objetivo realizar o estudo de mecanismos da hidrólise de acetil haletos com o método G4(MP2), comparando-se os dados obtidos com valores experimentais e assim podendo avaliar o desempenho do método.

Resultados e Discussão

Todos os cálculos foram realizados e o método G4(MP2) foi implementado no programa *Gaussian03*⁴.

Iniciamente foram otimizadas as geometrias dos produtos e reagentes, Fig. 1, com o método B3LYP/6-31G*, e então calculadas as energias com o método G4(MP2) dos mesmos.

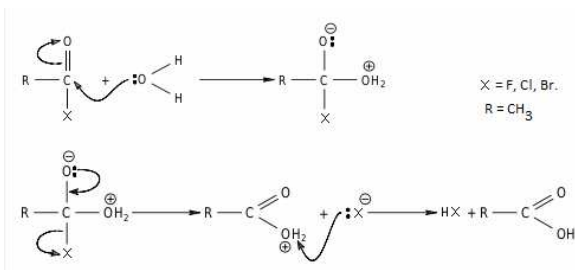


Figura 1: Esquema para a reação em estudo.

Com as energias obtidas foi possível calcular a variação de entalpia para as reações. Na Tabela 1 são apresentados os valores obtidos comparando-os com valores experimentais.

Tabela 1: Valores de ΔH em kJ/mol para as reações de hidrólise.

X	ΔH_{exp}^5	ΔH_{G2}^5	$\Delta H_{\text{G4(MP2)}}$	$\Delta H_{\text{G4(MP2)}} - \Delta H_{\text{exp}}$
F	-21,67	-21,85	-22,66	-0,99
Cl	-39,98	-38,13	-39,24	0,74
Br	-	-	-42,48	-

Para obtenção da estrutura otimizada dos estados de transição será utilizado o método QST3, que irá partir com as geometrias otimizadas com o método B3LYP/6-31G* e uma estimativa da geometria do estado de transição. Após obtidas as estruturas otimizadas dos estados de transição serão realizados os cálculos com o método G4(MP2) e assim teremos o perfil da superfície de energia potencial.

Conclusões

Os resultados obtidos para variação de entalpia de reação a partir do método G4(MP2) forneceram desvios muito baixos quando comparados com o experimental, o que sugere que o método é adequado para tal estudo e portanto será utilizado nas etapas subseqüentes.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ e FAPESP pelo financiamento e ao IQ/UNICAMP pela infra-estrutura

¹ Mariano, A.; Ventura, E.; Monte, S. A.; Braga, C. F.; Carvalho, A. B.; Araújo, R. C., *Quim. Nova*, **2008**, 31, 1243.

² Solomons, T. W. G., *Química Orgânica*, Editora LTC, 1982.

³ Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K., *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127, 124105.

⁴ GAUSSIAN – <http://www.gaussian.com/>

⁵ NIST WEBBASE – <http://cccbdb.nist.gov/default/>