

Mecanismos de Reações Nucleofílicas de Nitratos de Alquila.

Thiago C. Correra^{1*} (PG), José M. Riveros (PQ)¹ e-mail: tcorrera@iq.usp.br

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, São Paulo, SP, BRAZIL CEP 05513-970.

Palavras Chave: Nitratos de alquila, íon-molécula, ab initio, espectrometria de massas.

Introdução

Os nitratos de alquila são compostos altamente energéticos. Tal propriedade se reflete não somente nas suas características como explosivos, mas também na capacidade destes compostos serem utilizados com intermediários na síntese orgânica. Desta forma, há interesse em conhecer a reatividade destes sistemas, principalmente a reatividade relativa dos centros C e N perante possíveis caminhos de eliminação, já que estudos anteriores^{1,2} não foram suficientemente detalhados para esclarecer estas questões. Com o intuito de investigar estes aspectos, utilizamos a espectrometria de massas por transformada de Fourier (FT-MS) para o estudo de reações íon-molécula em fase gasosa, o que permite fácil controle das condições experimentais e comparação direta com cálculos teóricos. Dessa forma, estudaram-se as reações entre os nucleófilos OH⁻, SH⁻, NH₂⁻, F⁻, MeO⁻ e EtO⁻, e os nitratos de metila e etila.

Resultados e Discussão

Nas reações promovidas, observou-se a formação dos íons nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻). Para o sistema OH⁻/MeNO₃, observou-se uma formação cerca de 6 vezes maior do íon nitrito em relação ao nitrato (Figura 1).

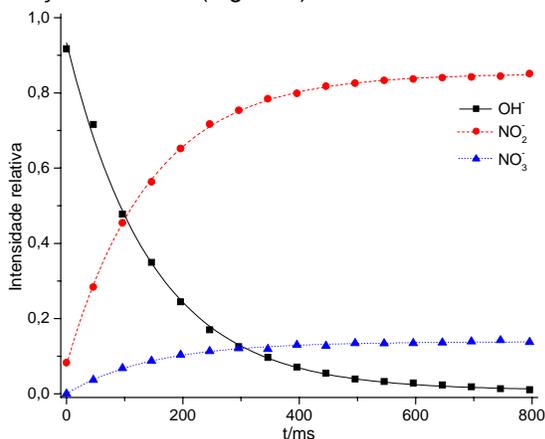


Figura 1. Cinética da reação OH⁻/MeNO₃.

Ao reagir o mesmo nucleófilo com nitrato de etila, a situação se inverte, e a formação de nitrato é 3 vezes maior em relação ao nitrito. Analisando esses dados podemos propor as seguintes rotas para as reações observadas no sistema (Figura 2). Sendo assim, como a troca do nitrato de metila pelo nitrato

de etila permite que ocorra o caminho E2, vemos que a grande formação de íon nitrato em relação a nitrito se deve a esta via, e que tanto o caminho Sn2@C quanto Sn2@N contribuem pouco para esta formação.

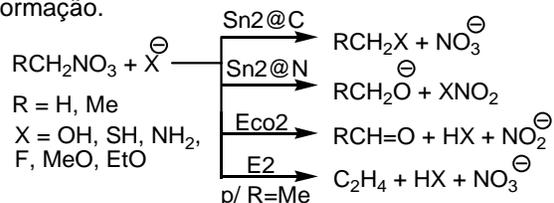


Figura 2. Vias de reação para os nitratos de alquila.

Esse fato está de acordo com a energia dos estados de transição, calculadas no nível MP2/6-311+G(3df,2p)//MP2-31+G(d), onde a via Sn2@C possui energia maior do que os processos de eliminação, tanto E2 quanto Eco2. Sendo assim, no caso do nitrato de metila, como a via E2 não é acessível, a via Eco2 se torna a única favorável, produzindo o íon nitrito.

Quanto ao caminho Sn2@N, apesar de possuir uma barreira energética mais baixa, experimentos com ¹⁸O indicaram que não há incorporação de ¹⁸O ao nitrato, ilustrando que o íon nitrato detectado não provem desta via. Cálculos preliminares indicam que esta via é controlada pela dinâmica reacional. Para o sistema F⁻/MeNO₃, onde os caminhos Sn2@N e E2 não são viáveis, não observamos formação preferencial de um dos produtos. Isso se deve ao fato da via Eco2 não ser tão favorável para o nucleófilo F⁻, devido sua baixa afinidade protônica. Cabe ressaltar que os cálculos teóricos indicam que o caminho Eco2 é mais favorável que o E2, exceto para o F⁻, o que é coerente com as observações experimentais.

Conclusões

Do estudo realizado foi possível identificar uma rota de reação (Sn2@N) controlada pela dinâmica reacional, e atribuir a reatividade dos nitratos às vias de eliminação, em detrimento a Sn2@C. Além disso, os cálculos teóricos não só confirmam as observações experimentais, como permitem prever o comportamento de outros nucleófilos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a AFOSR, CNPq, FAPESP e INOMAT pelo apoio concedido.

¹ Kriemler, P.; Buttrill, S. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1123-1128.

² Ricci, A. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, 164, 121-131.