

A reação de Diels-Alder é ou não sincronizada?

Miguel Angelo F. de Souza (PG)*, Eivson D. R. A. Silva (IC), Ricardo L. Longo (PQ).
migranthy@yahoo.com.br.

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, LQTC, Recife-PE.

Palavras Chave: Diels-Alder, BOMD, síncrono, assíncrono.

Introdução

A reação de Diels-Alder é uma excelente ferramenta sintética, visto que apresenta características estereo-específica, régio- e quimiosseletiva [1]. Desde a sua descoberta, a natureza do estado de transição e o mecanismo desta reação tem sido objeto de diversos estudos experimentais e computacionais [2]. Existem dois caminhos limites nesta reação, a saber: (i) o caminho síncrono, caracteriza-se pela formação simultânea e sincronizada das duas ligações; (ii) e o assíncrono, em que as duas ligações são formadas em tempos distintos, entretanto, numa única etapa cinética. Através de estudos dinâmicos experimentais (espectrometria de massa na escala temporal de femtossegundos), Zewail e colaboradores sugeriram uma competição entre o mecanismo síncrono e assíncrono para a reação de retro Diels-Alder [3].

Neste trabalho apresentamos um estudo computacional de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD), investigando o mecanismo reacional de Diels-Alder das seguintes reações: (i) eteno + butadieno \rightarrow ciclohexeno; (ii) eteno + ciclopentadieno \rightarrow norborneno; e (iii) eteno + ciclohexadieno \rightarrow biciclo-2,2,2-oct-2-eno.

Resultados e Discussão

Foram realizados cálculos com o método BOMD utilizando o programa Gaussian 09. Os métodos de estrutura eletrônica AM1, RHF/6-31G(d) e RB3LYP/6-31G(d) foram empregados para os cálculos de energia, gradiente e Hessiana durante a dinâmica. As trajetórias foram integradas com o algoritmo *predictor-corrector* e, propagadas por pelo menos 250 passos. O tamanho do passo ($0,25 \text{ amu}^{1/2} \text{ a}_0$) foi suficiente para garantir a conservação do momento e da energia total. As velocidades iniciais aleatórias ao longo dos modos normais foram obtidas a partir de uma energia térmica de $110 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais a energia de ponto zero.

Ilustrativamente, na figura 1 são apresentadas três trajetórias típicas observadas nas simulações para a reação eteno + butadieno \rightarrow ciclohexeno, sendo uma para cada método de estrutura

eletrônica estudado. Cada trajetória descreve as variações das distâncias R1 e R2 (ligações sendo formadas). As geometrias moleculares de partida foram as mesmas, (0 fs na figura 1). Nesta figura são mostrados três diferentes pontos das trajetórias (simbolizados pelas estruturas: 53, 51 e 55 fs), as quais caracterizam: uma adição sincronizada (RHF) e duas assíncronas (RB3LYP e AM1).

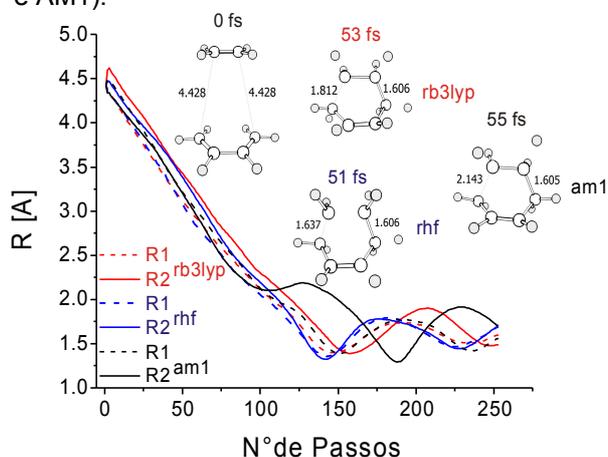


Figura 1. Para a reação (i) são apresentadas três diferentes trajetórias observadas nas simulações. 0 fs = 0 (n° do passo), 53 fs = 130, 51 fs = 126 e 55 fs = 128.

Posteriormente serão apresentados resultados estatísticos baseados em centenas de trajetórias para os diferentes métodos de estrutura eletrônica, além disso, os resultados para as outras reações estudadas serão exploradas.

Conclusões

As trajetórias apresentadas para a reação de Diels-Alder mostraram que o mecanismo assíncrono ocorre mesmo que a condição inicial favoreça um mecanismo síncrono.

Agradecimentos

CNPq, UFPE, RENAMI, inct-INAMI, FACEPE

¹ Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry – Parte B: Reactions and Synthesis*, Cap. 6, 5 ed., New York USA, Springer, 2007;

² Dewar, M. J. S.; Jie, C. *Acc. Chem Res.*, **25**, 537, 1992;

³ Diau, E. W.-G.; De Feyter, S.; Zewail, A. H. *Chem. Phys. Lett.*, **304**, 134, 1999.