

## Desidratação de álcool seguido de rearranjo do carbocátion: Mecanismo reacional que evita o caminho de mínima energia.

Miguel Angelo F. de Souza (PG)\*, Diego M. Carneiro (IC), Ricardo L. Longo (PQ). [migranthy@yahoo.com.br](mailto:migranthy@yahoo.com.br).

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

Palavras Chave: desidratação, álcool, rearranjo, mecanismo, BOMD

### Introdução

De acordo com a forma tradicional de caracterizar a reatividade em Química, a teoria do estado de transição (TST), as velocidades das reações e a seletividade dos produtos são governadas pela relação entre as energias dos estados de transição (TSs) [1]. Tal interpretação assume que dentre todos os caminhos possíveis em uma superfície de energia potencial, a reação segue por um caminho de mínima energia (IRC). Entretanto, alguns estudos recentes [2, 3], que incluem efeitos dinâmicos, têm mostrado que a caracterização de um mecanismo reacional em torno apenas das energias dos TSs pode não ser suficiente para interpretá-la.

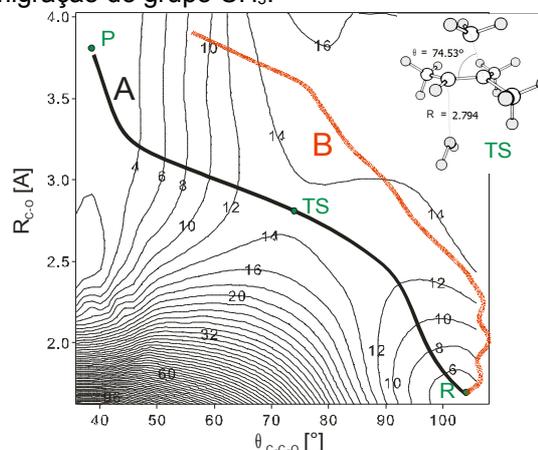
No presente trabalho, apresentamos um estudo computacional de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD), investigando o mecanismo reacional de desidratação dos alcoóis protonados: (i)  $[(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH}(\text{OH}_2)\text{-CH}_3]^+$ ; (ii)  $[(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_3\text{-CH}_2)\text{-C-CH}(\text{OH}_2)\text{-CH}_3]^+$  e (iii)  $[(\text{CH}_3)_3\text{-C-C}(\text{CN})\text{-(OH}_2)\text{-CH}_3]^+$ .

### Resultados e Discussão

Foram realizados cálculos com o método BOMD utilizando o programa Gaussian 09. O método de estrutura eletrônica B3LYP/6-31G(d) foi empregado 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 500 passos. O tamanho do passo ( $0,25 \text{ amu}^{1/2} \text{ ao}$ ) 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 da energia térmica de  $90 \text{ kcal mol}^{-1}$  mais a energia de ponto zero.

Na figura 1 é mostrado o mapa de contorno de energia potencial da reação de desidratação do álcool protonado  $[(\text{CH}_3)_3\text{-C-CH}(\text{OH}_2)\text{-CH}_3]^+$ , seguido de um rearranjo intramolecular (formação do carbocátion mais estável). Nesta figura, a linha **A** representa o caminho IRC (menor energia) conectando o TS ao reagente e ao produto. A linha **B** representa uma trajetória típica observada nas simulações, a qual evita o caminho IRC.

A partir do caminho **A**, a reação é interpretada como sendo por um mecanismo concertado envolvendo um único TS. Enquanto que, a partir de **B** o mecanismo é previsto em etapas: dissociação de  $\text{H}_2\text{O}$  e logo em seguida a migração do grupo  $\text{CH}_3$ .



**Figura 1.** O mapa de contorno do potencial de energia obtido com o método B3LYP/6-31G(d) e a estrutura do TS. Linha A: caminho IRC e B: trajetória observada. Os números são as diferenças de energias ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) com relação ao Reagente (R). P = produto.

Posteriormente serão apresentados resultados estatísticos baseados em centenas de trajetórias, além dos resultados para as outras reações (ii) e (iii).

### Conclusões

Os efeitos dinâmicos podem ser importantes e determinantes para os mecanismos reacionais. Em particular, no rearranjo intramolecular em estudo, a dinâmica descreve um mecanismo diferente do previsto pela TST.

### Agradecimentos

CNPq, UFPE, RENAMI, inct-INAMI, FACEPE

<sup>1</sup> Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry – Parte A: Structure and Mechanisms*, Cap. 3, 5 ed., New York USA, Springer, 2007;

<sup>2</sup> Ammal, S. C.; Yamataka, H.; Aida, M.; Dupuis, M. *Science*, **299**, 1555, 2003;

<sup>3</sup> Mikosch J., et. al., *Science*, **319**, 183, 2008.