

Estudo *ab initio* da Hidrólise Neutra do Acetato de Metila: o Fim de uma Persistente Controvérsia

Poliana L. da Silva (PG)*, Luciana Guimarães (PQ), Josefredo R. Pliego Jr. (PQ)

polislima@yahoo.com.br

Departamento de Ciências Naturais - Universidade Federal de São João del-Rei.

Palavras Chave: *hidrólise neutra, dinâmica de reação, ab initio*

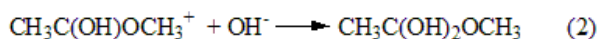
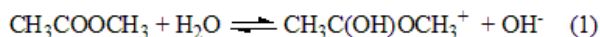
Introdução

A hidrólise de ésteres em solução aquosa está entre as reações mais importantes na química orgânica e na bioquímica. Apesar da hidrólise neutra ser um processo simples em nível experimental, reproduzir a cinética em nível teórico tem sido um desafio, sendo que vários autores tem reportado barreiras muito altas, incompatíveis com a cinética experimental. Recentemente, um estudo por Gunaydin e Houk¹, via cálculos CPMD, mostrou que o processo pode ser descrito como auto-ionização da água, seguida de protonação do éster e subsequente adição difusiva do hidróxido. Neste trabalho, nós reinvestigamos o problema, via cálculos *ab initio*, modelos contínuos e dinâmica molecular da reação. Nós mostramos que o processo pode ser descrito como um equilíbrio de protonação do éster, formando o éster protonado e o íon hidróxido. Em uma segunda etapa, o hidróxido se adicionaria, via reação difusiva, ao éster protonado.

Resultados e Discussão

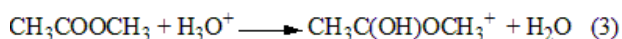
As geometrias de equilíbrio e as frequências vibracionais de todas as estruturas foram obtidas em nível CPCM/X3LYP/6-31(+)-G(d) (Gamess). A energia eletrônica foi obtida em nível MP4/TZVPP+diff (Firefly), e solvatação nos níveis SM8/B3LYP/6-31G* (Gamessplus) e SMD/X3LYP/6-31(+)-G(d) (Gamess). Para investigar a reação difusiva, utilizamos dinâmica molecular *ab initio*, através da rotina DRC (Dynamic Reaction Coordinate) disponível no programa Gamess. Neste cálculo, colocamos o OH⁻ a uma distância de 3,0 Å do carbono carbonílico, com uma energia cinética de 1/2KT, e executamos o cálculo da trajetória em nível CPCM/X3LYP/6-31(+)-G(d) a fim de introduzir, de forma simplificada, o efeito do meio.

O mecanismo investigado envolve o equilíbrio de protonação, seguido da reação difusiva do éster protonado com o íon hidróxido, conforme abaixo:



Para calcular o equilíbrio (1), decomparamos a equação química em duas:

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química



Soma de (3) e (4) leva a (1). O cálculo da reação (3) leva a $\Delta G_3 = 7,71$ kcal/mol, e no caso de (4), $\Delta G_4 = 23,86$ kcal/mol (experimental), resultando em $\Delta G_1 = 31,57$ kcal/mol. Sendo a etapa 2 difusiva, temos $\Delta G_2^\ddagger \sim 2,4$ kcal/mol, e sendo a reação de pseudo primeira ordem ($[\text{H}_2\text{O}] = 55,4$ mol/L) podemos estimar que $\Delta G^\ddagger \sim 31,6$ kcal/mol, em excelente proximidade com o dado experimental 30,4 kcal/mol.

Os cálculos DRC (Fig. 1) mostram que, quando hidróxido se aproxima da carbonila por cima, via encontro difusivo, o processo ocorre sem nenhuma barreira de ativação. Na trajetória, após a formação da ligação C-O, o excesso de energia cinética é dissipada entre os vários movimentos de vibração molecular.

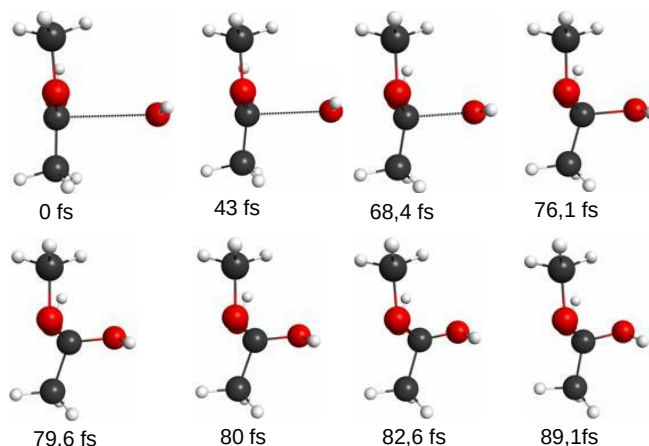


Figura 1. Cálculo DRC. Estruturas em tempos diferentes para a reação $\text{CH}_3\text{CO}(\text{H}^+)\text{OCH}_3 + \text{OH}^-$.

Conclusões

O presente estudo reforça a visão de Gunaydin e Houk, em que ocorre um equilíbrio de protonação do éster, seguido de reação difusiva entre o hidróxido e o éster protonado.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG e CAPES.

¹ Gunaydin, H; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 15232.