

Estudo Teórico do Efeito da Água como Promotor de Cicloadição do Tipo Diels-Alder

Francisco das C. Silva (PG)^{1*}, Sara F. de A. Morais (PG)¹, Davi A. C. Ferreira (PQ)¹, Kleber C. Mundim (PQ)¹

*quim.fc@hotmail.com

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília-DF

Palavras Chave: Efeito hidrofóbico, Ligação de Hidrogênio, DFT, Diels-Alder, Efeito Cooperativo..

Introdução

Durante décadas na síntese orgânica, diversos estudos indicaram que reações orgânicas podem ser aceleradas em água devido ao efeito hidrofóbico, que tende a aglomerar os substratos orgânicos (em geral pouco polares) em uma dada região do sistema reacional, favorecendo assim a ocorrência da reação química. Porém, nos últimos anos o efeito hidrofóbico começou a ser questionado, principalmente em nível teórico, uma vez que forças intermoleculares envolvendo água e substratos orgânicos podem ser cruciais em reações de cicloadição do tipo Diels-Alder (DA)¹. Numa tentativa de explicar o nível de participação da água nestes processos de cicloadição, desenvolvemos um estudo de estrutura eletrônica deste processo.

Resultados e Discussão

Foram realizados cálculos PM6 para a otimização das geometrias dos sistemas envolvidos na reação de cicloadição de ciclopentadieno (Cp) e metil-vinil cetona (MVC) para formação dos produtos *endo* e *exo*, com e sem influência de moléculas de água, adicionadas explicitamente.

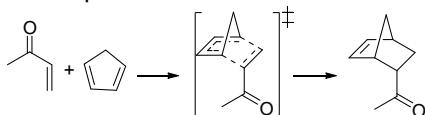


Figura 1. Passos representativos da reação de cicloadição do tipo Diels-Alder para formação do produto *endo*.

De acordo com esses estudos, houve um favorecimento cinético para a formação do produto *endo* (+27.76 kcal.mol⁻¹, +22.25 kcal.mol⁻¹) sobre o produto *exo* (+28.22 kcal.mol⁻¹, +25.25 kcal.mol⁻¹), sem ou com o efeito nivelador da água, respectivamente. Também foi observado o favorecimento termodinâmico do produto *endo* para as duas situações. Com o objetivo de melhor caracterizar a coordenada de reação energeticamente preferida (produto *endo*), bem como melhor compreender o efeito da provável solvatação do grupo carboxila da MVC, foram realizados cálculos B3LYP/6-31++G(d,p). Com isso, constatamos que a energia envolvida no processo de cicloadição para a formação do produto *endo*

sem água é +19.50 kcal.mol⁻¹ e quando a água é tratada de forma explícita a barreira energética é reduzida para +14.38 kcal.mol⁻¹, corroborando o favorecimento cinético e termodinâmico da reação em água, previamente observado. Tal comportamento não pode ser, *a priori*, explicado apenas pelo efeito hidrofóbico, como sugerido na literatura. Análises de orbitais de fragmentos dos sistemas com e sem influência da água, apontaram favorecimento de interações entre os orbitais de fronteira do Cp e do MVC em água, devido à polarização do dienófilo MVC via ligações de hidrogênio com a água, favorecendo o ataque nucleofílico do dieno ao dienófilo.

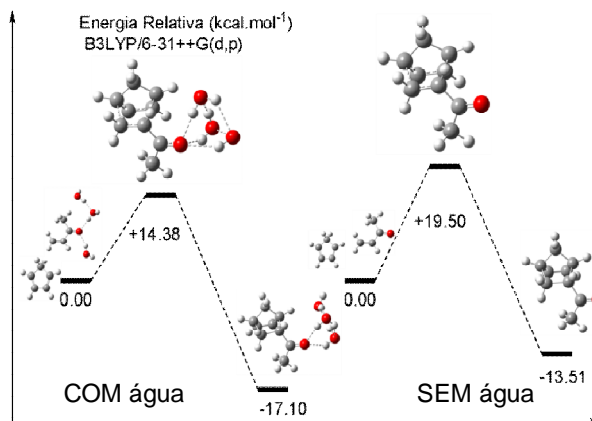


Figura 2. Coordenada de reação, descrita com o método DFT, para a reação de cicloadição do tipo Diels-Alder para a formação de produto *endo*, com e sem influência da água.

Conclusões

Verificamos que a reação de cicloadição do tipo Diels-Alder envolvendo o MVC é favorecida em água graças ao estabelecimento de ligações de hidrogênio entre a água e o substrato polar. Dessa forma a água atua como solvente/catalisador nessa classe de reações.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, UnB

¹ Butler, R. N.; Coyne, A. G. *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 6302.