



Estudo Computacional sobre a Formação da Ligação Amídica Catalisada pela Superfície (100) da γ - Al_2O_3

Lethícia Ramos Santos (PG) e Fabrício R. Sensato (PQ)

*Universidade Federal de São Paulo, UNIFESP, Campus Diadema,
e-mail: lethicia.ramosdossantos@yahoo.com*

Palavras-chave: Cálculos de Estrutura Eletrônica, Amidação, Química Verde, Alumina

INTRODUÇÃO

A formação da ligação amídica é uma das mais importantes reações em síntese orgânica, uma vez que amidas são empregadas em uma ampla variedade de aplicações industriais. Correntemente, o mais popular método industrial de síntese de amidas baseia-se na ativação do ácido carboxílico e subsequente acoplamento com uma amina. No entanto, esse tipo de protocolo reacional exige muitos infortúnios, tais como emprego de reagentes de elevado custo e/ou toxicidade, baixa economia de átomos, formação de subprodutos não desejados, longo tempo reacional, baixo rendimento, condições severas de reação e o uso estequiométrico de reagentes de acoplamento. No entanto, muito recentemente um protocolo “verde” de formação da ligação amídica foi reportado, independentemente, por Das et al. e Mukhopadhyay et al., o qual se baseia na reação direta de ácidos carboxílicos e aminas catalisada por nanopartículas de γ - Al_2O_3 .^{1,2} Contudo, o mecanismo molecular associado à interveniência da γ - Al_2O_3 permanece ainda desconhecido. Neste estudo, cálculos de estrutura eletrônica e teoria do estado de transição foram empregados para a investigação do mecanismo molecular de formação da ligação amídica pela reação direta entre aminas e ácidos carboxílicos catalisada por γ - Al_2O_3 .

MÉTODOS

Os cálculos foram feitos em nível DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Neste estudo, foram empregados dois modelos de descrição para a superfície do óxido, a saber, modelo de aglomerados (cluster) e modelo híbrido ONIOM com o método semiempírico AM1 para a descrição do sistema real, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{34}$. Os cálculos foram feitos com o programa Gaussian09. Utilizou-se como modelo para o ácido carboxílico a molécula de ácido fórmico, enquanto a amina foi representada pela metilamina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o modelo mais sofisticado de representação do óxido (ONIOM B3LYP/6-31G(d,p):AM1) caracterizou-se o seguinte mecanismo de formação da ligação amídica: na primeira etapa, os reagentes se adsorvem na superfície (100) do óxido de alumínio. Observa-se que a superfície exerce um papel bastante relevante na orientação das moléculas interagentes. Na segunda etapa, o nitrogênio da amina ataca o carbono da carboxila do ácido fórmico com a simultânea transferência do hidrogênio ligado ao nitrogênio ao oxigênio da carbonila, via TS1, formando o intermediário dihidroxilado metilamino-metanodiol. A energia de ativação do processo é de 44 kcal/mol. A energia do intermediário adsorvido é 25 Kcal/mol maior que a energia dos reagentes adsorvidos. O intermediário, então, sofre um processo (etapa 3) de condensação das hidroxilas levando à sua desidratação, via TS2, resultando na formação dos produtos, adsorvidos (amida e água). A correspondente energia de ativação é 33 kcal/mol maior que a energia dos reagentes adsorvidos na superfície do óxido. A adsorção da água provoca o deslocamento do equilíbrio no sentido dos produtos.

CONCLUSÃO

As energias de ativação para os dois TS associados à formação da ligação amídica pela reação direta do ácido fórmico com a metilamina catalisada pela γ - Al_2O_3 são 44 kcal/mol e 33 kcal/mol, respectivamente.

¹ S. Ghosh, A. Bhaumik, Mondal, J., A. Mallik, S. Sengupta, and C. Mukhopadhyay, Green Chem. 14, 3220, (2012).

² V.K. Das, R.R. Devi, P.K. Raul and A. J. Thakur, Green Chem. 14, 847, (2012).