

## ESTUDIO TEÓRICO DE LA ACETILACIÓN DE METIL ANILINA

Silvana Caglieri<sup>a</sup>, Mariángeles Pagnan<sup>a</sup>, Pamela Zanel<sup>a</sup>

<sup>a</sup>CIQA - Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental. Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba. Avenida Cruz Roja Argentina esquina Maestro López. X5016ZAA. Córdoba, Argentina. scaglieri@quimica.frc.utn.edu.ar

### Resumen

Se llevó a cabo un estudio teórico de la acetilación de metil anilina catalizada por ácido, cuyos productos de reacción son ácido acético y N,N fenil metil acetamida, a través del análisis del intermediario correspondiente, cuya formación se considera la etapa determinante de la velocidad de reacción. Se modelaron y optimizaron las estructuras y geometrías de todas las especies involucradas en la reacción. Se emplearon el método de estructura electrónica DFT para determinar los parámetros geométricos de todos los compuestos y el método AM1 para calcular las energías de los reactivos y productos. El mismo procedimiento se llevó a cabo para identificar los parámetros geométricos y calcular la energía del intermediario. Se reportó una energía de activación para esta reacción de 14.39 kcal/mol.

### Introducción

El estudio de la acetilación de aminas es de gran interés por la utilidad de sus productos de reacción dentro de la industria química y porque constituye una de las transformaciones más frecuentemente usadas en síntesis orgánica ya que proporciona un medio eficiente y económico para la protección de grupos amino en un proceso sintético.

La acetilación de una amina es una reacción de sustitución nucleofílica sobre carbono insaturado, siendo el nucleófilo la propia amina. El aumento de la velocidad de reacción se puede conseguir con el agregado de un ácido de Brønsted como catalizador. Para que un catalizador aumente la velocidad de una reacción debe aumentar la velocidad del paso lento o paso determinante de la misma. El mecanismo de esta reacción consiste en una primera protonación del oxígeno del carbonilo del anhídrido acético generando una densidad de carga positiva en el carbono del carbonilo de dicho derivado de ácido, facilitando de esta manera el posterior ataque de la amina formando un intermediario tetraédrico, etapa determinante de la velocidad de reacción.

Se han llevado a cabo estudios teóricos [1] y trabajos experimentales [2-3] sobre esta reacción catalizada con ácidos y ambos coinciden en que la misma transcurre a través de la formación de un intermediario tetraédrico.

El esquema general de la acetilación ácida de metil anilina se muestra en la Figura 1.

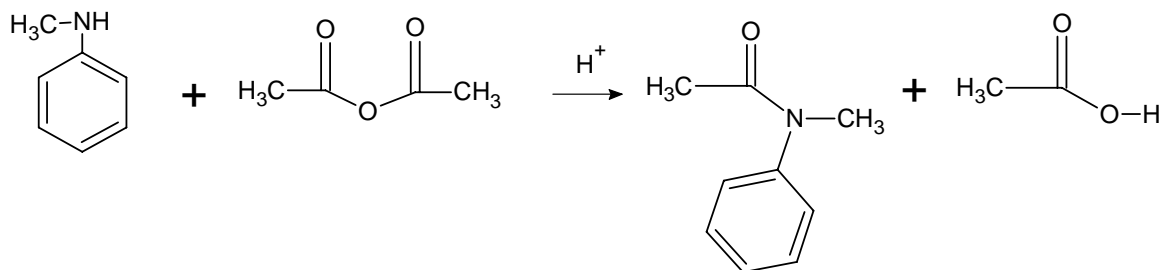


Figura 1.- Esquema General de la Acetilación Ácida de Metil Anilina

## Metodología

Para el diseño y optimización de las estructuras de todas las especies que intervienen en la reacción se empleó el método DFT basado en la teoría de funcionales de densidad, el cual incluye efectos de correlación electrónica y dentro de este se empleó el B3LYP. Este método denominado ab-initio, considera toda la estructura atómica sin introducir parámetros empíricos en la resolución de la ecuación de Schrödinger. Se optó por la función de base 3-21G\* que indica que se utilizan tres funciones gaussianas para representar los orbitales atómicos internos, mientras que los externos, capa de valencia, se representan mediante dos funciones para la parte contraída y una para la parte difusa, más una función de polarización para átomos pesados, indicada mediante el \*, que representa el efecto de los orbitales tipo d.

También para calcular las energías mínimas de todas las moléculas que intervienen en ambas reacciones se empleó el método semiempírico AM1, Austin Model 1, que utiliza parámetros derivados de resultados experimentales para simplificar los cálculos cuánticos y reducir su coste computacional. Este método omite los cálculos relativos a los electrones de capa interna, que los trata como si formasen parte del núcleo y se centra únicamente en los electrones externos, considerando a éstos electrones los responsables de la reactividad. Todos los cálculos se realizaron empleando el programa Gaussian09.

## Resultados y Conclusiones

En la Figura 2 se muestra la estructura del intermediario de la reacción y en la Tabla 1 se reportan algunos de sus parámetros geométricos. Para esta reacción se obtuvo una energía de activación de 14.39 kcal/mol.

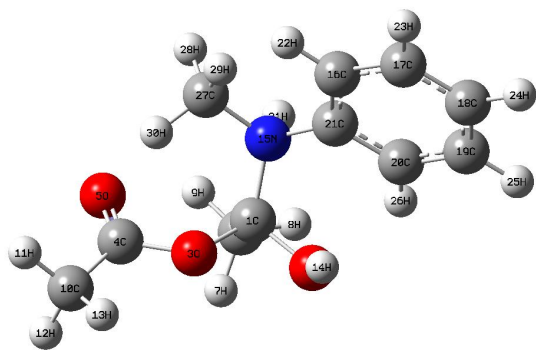


Figura 2.- Intermediario Tetraédrico

Tabla1.- Parámetros Geométricos

Longitud	Valor Å	Angulo	Valor °
r (C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> )	1.42	θ (C <sub>1</sub> -N-C <sub>21</sub> )	116.65
r (C <sub>1</sub> -N)	1.54	θ (C <sub>1</sub> -N-H)	100.36
r (C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	1.54	θ (O <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> )	112.46
r (N-H)	1.05	θ(O <sub>2</sub> - C <sub>1</sub> -N)	112.09
r (C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> )	1.45	θ (C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> )	107.31

## Referencias

1. Kruger H.G., "Ab initio mechanistic study of the protection of alcohols and amines with anhydrides", *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, Vol. 577, p. 281- 285, 2002.
2. Prasad H.S., Srinivasa G.R., Channe Gowda D., "Convenient, Cost-Effective, and Mild Method for the N-acetylation of Anilines and Secondary Amines, *Synthetic Communications*, Vol.35, p.1189-1195, 2005.
3. Naik S., Bhattacharjya G., Talukdar B., Patel B.K., "Chemoselective Acylation of Amines in Aqueous Media", *European Journal Organic Chemistry*, Vol. 2004, No. 6, p. 1254-1260, 2004.