

ESTUDIO TEÓRICO COMPARATIVO DE ACETILACIÓN DE AMINAS CATALIZADA POR IONES Zn^{2+}

Silvana Caglieri, Héctor Macaño y Mariángeles Pagnan

CIQA-Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental.
Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba. Avenida Cruz Roja
Argentina esquina Maestro López. Córdoba, Argentina.

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 una base [1] o de un ácido de Brønsted [2]. El mecanismo de esta reacción consiste en un ataque de la amina al carbono del carbonilo del anhídrido acético, formando un intermediario tetraédrico, etapa determinante de la velocidad de reacción. Se han llevado a cabo estudios teóricos [3] y trabajos experimentales [4] sobre esta reacción y ambos coinciden en que la misma transcurre a través de la formación de un intermediario tetraédrico. También la velocidad de la reacción se puede aumentar con el agregado de un ácido de Lewis [5] como catalizador. Los iones metálicos actúan como ácidos de Lewis catalizando la acetilación, debido a la formación de un complejo con el oxígeno del carbonilo, facilitando la polarización del mismo y favoreciendo de esta manera el ataque del agente nucleofílico (amina) al carbono del carbonilo.

El objetivo de este trabajo consiste en efectuar un estudio teórico comparativo de la reacción de acetilación de anilina y etilamina, catalizada por iones Zn^{2+} , a través del análisis de los correspondientes intermediarios de reacción.

Para poder comparar dichas reacciones, se diseñaron, modelaron y optimizaron las estructuras de todas las especies que intervienen en ambas acilaciones, determinándose los parámetros geométricos óptimos correspondientes, calculando además las energías mínimas de todos los compuestos, reactivos y productos, que participan en las reacciones como así también los parámetros geométricos y energías de los respectivos intermediarios.

Para realizar los cálculos mencionados se emplearon los métodos DFT basado en la teoría de funcionales de densidad y dentro de este se utilizó el B3LYP y MP2, basado en la teoría perturbativa de Møller-Plesset. Se optó por la función de base 6-31G*. Para el cálculo de las correspondientes energías se empleó el método UFF - Universal Force Field, útil para sistemas inorgánicos. Todos los cálculos se realizaron empleando el programa Gaussian '09.

La anilina resultó ser menos reactiva frente a la acilación, reportándose valores de energía de activación de 19.26 kcal/mol y 9.59 kcal/mol para la acetilación de anilina y de etilamina respectivamente.

Referencias

- [1] V. K. Yadav, K.G. Babu y M. Mittal, *Tetrahedron*, Vol. 57, pp.7047-7051, (2001).
- [2] H.S.Prasad, G.R. Srinivasa y D. Channe Gowda, *Synthetic Communications*, Vol.35, pp.1189-1195, (2005).
- [3] H.G. Kruger, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, Vol. 577, pp. 281- 285, (2002).
- [4] S. Naik, G. Bhattacharjya, B. Talukdar y B.K. Patel, *European Journal Organic Chemistry*, Vol. 2004, No 6, pp. 1254-1260, (2004).
- [5] S. Farhadi y S. Panahandehjoo, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 382, No2, pp. 293-302, (2010).