

# ESTUDIO TEÓRICO COMPARATIVO DE ACETILACIÓN DE AMINAS CATALIZADA POR IONES $\text{Co}^{2+}$

Silvana Claudia Caglieri<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 comparativo de acetilación de etilamina y anilina catalizada por iones  $\text{Co}^{2+}$ , a través del análisis y comparación de los intermediarios de reacción correspondientes. El estudio de 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 para la protección de grupos amino en un proceso sintético. Para el diseño y optimización de las estructuras de todas las especies que intervienen en ambas reacciones, se utilizó el método DFT, y para el cálculo de las correspondientes energías se empleó el método UFF. La acetilación de etilamina catalizada con iones  $\text{Co}^{2+}$  reporta una energía de activación 6.78 kcal/mol menor en comparación con la acetilación de anilina.

## Introducción

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 usadas en síntesis orgánica, ya que proporciona un medio eficiente para la protección de grupos amino en un proceso sintético. La acetilación de aminas con anhídrido acético es una reacción de sustitución nucleofílica sobre carbono insaturado, siendo el nucleófilo la propia amina. Esta reacción puede ser catalizada por ácidos de Lewis, como por ejemplo iones metálicos. Se han llevado a cabo estudios experimentales de acetilación de aminas empleando ácidos de Lewis [1] y [2]. 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  $\text{Co}^{2+}$ , a través del análisis de los correspondientes intermediarios de reacción.

La Figura 1 muestra la reacción general de acetilación de etilamina ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ) y anilina ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ) con anhídrido acético, catalizada por iones  $\text{Co}^{2+}$ , cuyos productos de reacción son: ácido acético y las amidas N-etilacetamida y N-fenilacetamida respectivamente.

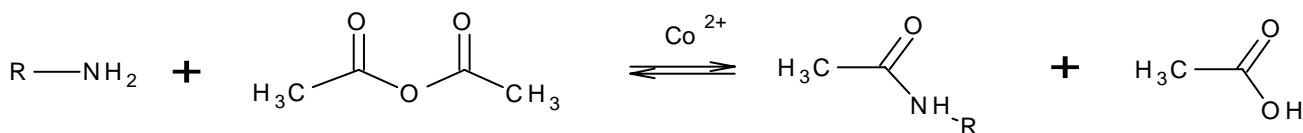


Figura 1. Esquema General de Acetilación de Aminas

## Metodología

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. 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.

## Resultados

En las Figuras 2 y 3 se muestran las estructuras de los intermediarios de reacción de acetilación de etilamina y anilina respectivamente. Se obtuvieron energías de activación de 14.85 kcal/mol y 21.63 kcal/mol para la reacción de acetilación de etilamina y anilina respectivamente. La mayor energía reportada en la acetilación de la anilina, se puede asociar al mayor impedimento estérico generado por el grupo fenilo que aumenta la inestabilidad y por ende la energía del intermediario de reacción correspondiente.

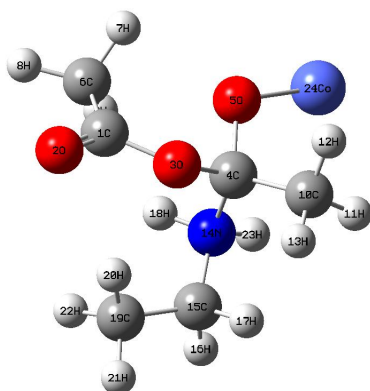


Figura 2. Intermediario Etilamina

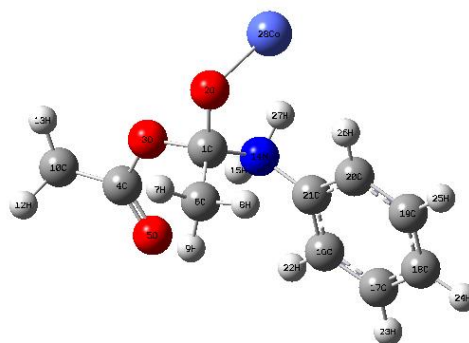


Figura 3. Intermediario Anilina

## Conclusiones

La anilina, amina aromática, resultó ser menos reactiva frente a la acetilación catalizada por iones  $\text{Co}^{2+}$ , en comparación con la etilamina, amina alifática.

La concordancia con datos de bibliografía valida el empleo de los métodos teóricos DFT y UFF como herramientas para el estudio del sistema químico planteado.

## Referencias

1. Farhadi, S. y S. Panahandehjoo, "Spinel-Type Zinc Aluminate ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) Nanoparticles Prepared by the Co-Precipitation Method: A Novel, Green and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the Acetylation of Amines, Alcohols and Phenols under Solvent-Free Conditions", *Applied Catalysis A. General*, Vol.382, p.293-302, 2010.
2. Jeyakumar, K. y D.K. Chand, "Copper perchlorate: Efficient acetylation catalyst under solvent free conditions", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 255, p.275-282, 2006.