

ESTUDO TEÓRICO DE DERIVADOS DO CIANETO DE ISOPROPILA UTILIZANDO OS MÉTODOS B3LYP E W1CEP

Jéssica C. B. Santos*, Nelson H. Morgon

Resumo

O cianeto de isopropila foi a primeira molécula orgânica ramificada a ser encontrada no meio interestelar. Nesse estudo foram realizados cálculos de estabilidade utilizando os métodos B3LYP e W1CEP de reações envolvendo o cianeto de isopropila e o isocianeto de isopropila a partir de halogenetos de isopropila ($x = F, Cl$ e Br).

Palavras-chave:

B3LYP, W1CEP, Isopropila.

Introdução

Em 2014 o cianeto de isopropila foi encontrado na nuvem de gás Sagittarius B2. Esse tipo de molécula é de grande interesse por ser estruturalmente semelhante aos aminoácidos, uma parte importante das células que poderia auxiliar no surgimento de formas de vida.

O objetivo desse trabalho é estudar as estruturas eletrônicas e moleculares dos halogenetos de isopropila ($X = F, Cl$ e Br) através de diferentes métodos afim de verificar a estabilidade das possíveis reações de formação do cianeto e do isocianeto de isopropila, com base no comportamento dos grupos de saída no mecanismo S_N2 , e obter parâmetros termodinâmicos como $\Delta_f H^0$.

Resultados e Discussão

Foram efetuados cálculos teóricos de estrutura eletrônica e molecular das espécies envolvidas no mecanismo tipo S_N2 utilizando métodos diferentes para posterior comparação.

Os métodos usados foram o B3LYP com bases de Pople 6-31G(2d,p) e uma versão modificada da teoria W1CEP, onde os cálculos CC foram substituídos por cálculos MP2. Todos os cálculos foram realizados usando os programas Gamess V2013 ou Gaussian09. Na Fig. 1 observa-se os perfis do progresso de reação utilizando o método B3LYP, onde as reações do tipo S_N2 de menor energia são aquelas onde o reagente é o brometo de isopropila. A título de comparação tem-se na Fig. 2 o perfil reacional considerando-se o isocianeto de isopropila. Nesse caso também observa-se a maior estabilidade para o derivado contendo Br.

Conclusões

Para o método B3LYP o resultado mais exotérmico das reações com bromo deve-se ao caráter difuso da nuvem eletrônica desse, fazendo-se com que ocorra uma sobreposição não tão efetiva de seus orbitais, tornando-se mais fácil a quebra da ligação C-X (com $X=Br, Cl$ ou F), e resultando em produtos mais estáveis. Os cálculos teóricos usando W1CEP para a obtenção das entalpias de formação ($\Delta_f H^0$) estão em andamento.

Agradecimentos

Agradeço ao Instituto de Química pela infraestrutura computacional e ao SAE pela bolsa concedida.

Mecanismo S_N2

B3LYP/6-31G (2d,p)

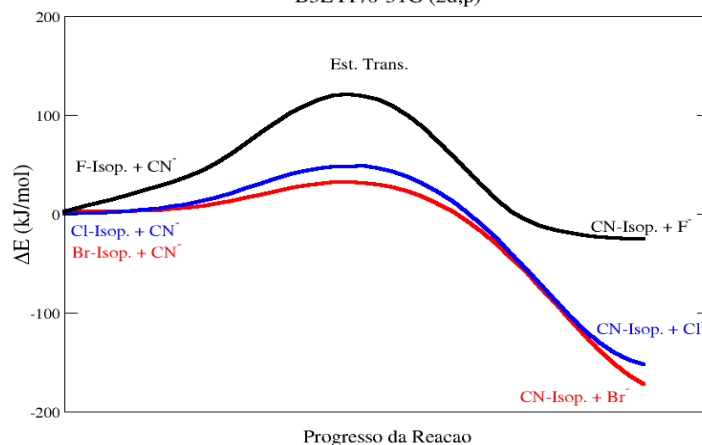


Figura 1. Mecanismo S_N2 utilizando B3LYP para o cianeto de isopropila.

Mecanismo S_N2

B3LYP/6-31G (2d,p)

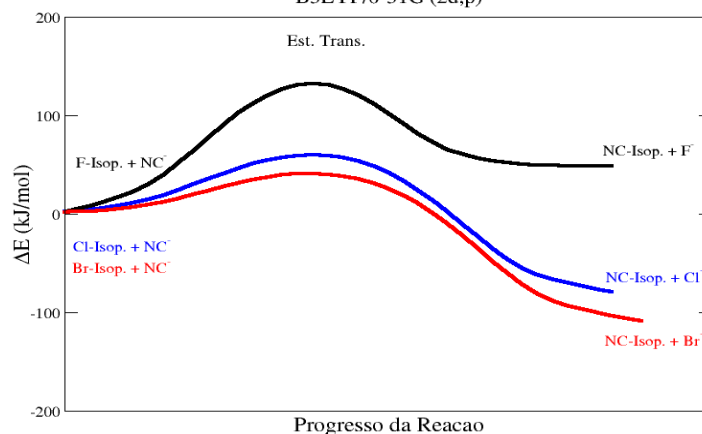


Figura 2. Mecanismo S_N2 utilizando B3LYP para o isocianeto de isopropila.

¹Belloche, A.; Garrod, R. T.; Müller, H. S. P.; Menten, K. M.; *Science Journal*, **2014**, 345, 1584-1587.

²Heerd, G.; Pereira, D. H.; Custódio, R.; Morgon, N. H.; *Computational and Theoretical Chemistry*, **2015**, 1067, 84-92.

³<http://www.msg.ameslab.gov/gamess/>

⁴<http://www.gaussian.com/>