

Mecanismo de reação de polimerização de lactonas utilizando organocatalisadores do tipo NHC: uma avaliação DFT

*Milena Diniz Lessa¹(PG); José Renato D. Fajardo³(IC); *José Walkimar de M. Carneiro²(PQ).

jose_walkimar@id.uff.br; mdlessa@id.uff.br

¹ Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

² Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

³ Graduação em Farmácia, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

Palavras Chave: Modelagem Molecular; Polímeros; Organocatalisadores; NHC; Carbenos N-Heterocíclicos.

Introdução

Parte expressiva dos plásticos produzidos tem como base matéria prima de origem fóssil e constituem um grande problema ambiental atual. Uma alternativa aos plásticos de origem fóssil é o uso de materiais biodegradáveis, como açúcares, carboidratos e outros como base para a produção de polímeros^{1,2}. Carbenos N-heterocíclicos (NHC) têm sido utilizados como organocatalisadores p.ex. em reações de polimerização de lactonas³. Neste trabalho empregamos métodos DFT para estudar o mecanismo de polimerização de lactonas, em reações catalisadas por NHCs, utilizando álcoois como iniciadores.

Para os cálculos de estrutura eletrônica, foi utilizado o funcional N12SX e o conjunto de funções de base 6-311+G(d,p). O funcional e a base foram escolhidos com base em trabalhos prévios do grupo. Foram calculados pontos estacionários relevantes conforme o mecanismo proposto³. Os NHCs mostrados na Fig. 1 foram avaliados como catalisadores. Metanol, etanol e glicerol foram empregados como álcoois iniciadores. Todos os cálculos foram realizados considerando solvente implícito água, usando o modelo IEFPCM.

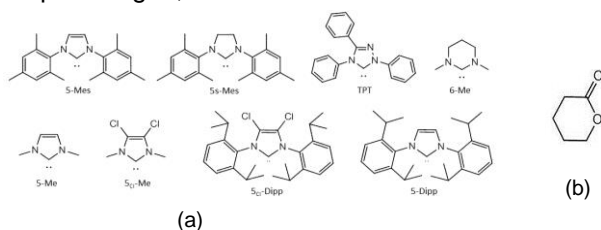


Figura 1 – (a) Estruturas dos NHC's³ e (b) Estrutura da lactona.

Resultados e Discussão

1) **Conformação:** Os NHCs calculados adotam conformação preferencial com os anéis aromáticos ortogonais ao anel do núcleo central.

2) **Basicidade:** A basicidade dos NHCs foi medida usando reações de transferência de próton entre os NHCs e os álcoois metanol, etanol e glicerol (Tab. 1). O NHC mais básico é aquele no qual o anel central contém apenas os grupos metila ligados aos nitrogênios. O NHC menos básico é aquele com três anéis aromáticos ligados ao anel central. Os dados da Tabela 1 também indicam que apenas o glicerol

é ácido o suficiente para transferir um próton aos NHCs de forma espontânea.

3) **Energia de Ativação:** A Fig. 2 mostra as energias de ativação para a reação concertada, de transferência de um próton do álcool para o NHC, com ataque simultâneo ao carbono carbonílico da lactona (TS1). Em comparação com os valores da tabela 1, a reação concertada para o etanol é mais favorável energeticamente que a desprotonação do álcool. O contrário ocorre com o glicerol.

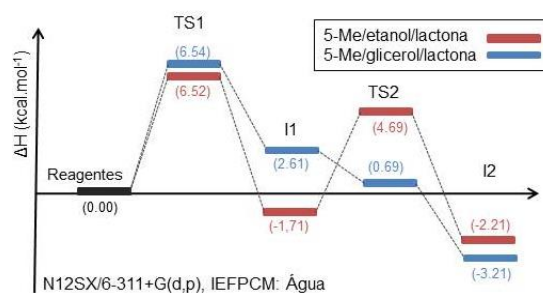


Figura 2 – Energias de ativação para a reação concertada.

Fig. 2 ainda mostra as energias de ativação para a abertura do anel da lactona após ataque do álcool (TS2). Esta etapa é favorável para o glicerol, devido à estabilização que os hidrogênios do próprio álcool e NHC-H causam ao oxigênio durante a abertura do anel.

Tabela 1 – Valores de ΔH em kcal/mol para desprotonação do álcool pelos diversos NHCs utilizados.

Estrutura do NHC	Metanol	Etanol	Glicerol
5-Me	10.54	10.74	-1.57
5-Mes	12.35	12.55	0.24
5s-mes	11.87	12.07	-0.24
TPT	57.66	57.85	45.55
5 _{Cl} -Dipp	19.63	19.82	7.52
5-Dipp	13.01	13.21	0.90
6-Me	3.16	3.36	-8.95
5 _{Cl} -Me	17.55	17.74	5.44

Conclusões

Os dados indicam que para os álcoois metanol e etanol a reação se passa preferencialmente por um processo concertado com abstração do próton pelo NHC e ataque do álcool à lactona. Para o glicerol a abstração do próton é o processo preferencial.

Agradecimentos



¹ Kobayashi, S. *Structural Chemistry*, p. 1-14, 2017.

² Gregory, G. L.; López-Vidal, E. M.; Buchar, A. *Chemical Communications*, v. 53, n. 14, p. 2198-2217, 2017.

³ Naumann, S.; Dove, A. P. *Polymer Chemistry*, v. 6, n.17 p. 3185-3200, 2015.