

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

Silvana Claudia Caglieri

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

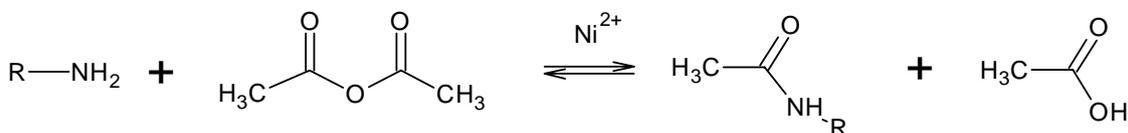
Introducción

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].

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

La Figura muestra la reacción general de acetilación de etilamina ($R=C_2H_5$) y anilina ($R=C_6H_5$) con anhídrido acético, catalizada por iones Ni^{2+} , cuyos productos de reacción son: ácido acético y las amidas N-etilacetamida y N-fenilacetamida respectivamente.



Resultados y Conclusiones

Para llevar a cabo el estudio teórico 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.

Se obtuvieron energías de activación de 14.18 kcal/mol y 21.34 kcal/mol para la reacción de acetilación de etilamina y anilina respectivamente. La menor reactividad de la anilina frente a la acetilación en comparación con la etilamina se asocia al reemplazo de un grupo etilo por un grupo fenilo, donde los electrones no enlazados del nitrógeno de la anilina pueden deslocalizarse en el anillo aromático, mientras que el nitrógeno de la etilamina dispone más los electrones no enlazados, gracias al efecto inductivo, por diferencia de electronegatividad, de cesión de electrones ejercido por el carbono del grupo etilo al nitrógeno de la amina, aumentando su nucleofilidad.

Referencias

1. Farhadi, S. y S. Panahandehjoo, "Spinel-Type Zinc Aluminate ($ZnAl_2O_4$) 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.