

CZU:547:54.057+544.77.051.5

STUDIUL TEORETIC AL REACȚIEI DE CONDENSARE DINTRE 4-PIRIDINCARBOXALDEHIDĂ ȘI ACIDUL p-AMINO BENZOIC

ARSENE Ion^{1,2}, PURCEL Viorica¹

¹Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău, Republica Moldova

²Institutul de Chimie, Chișinău, Republica Moldova

Rezumat. În această lucrare se va studia teoretic decurgerea reacției de condensare a 4-piridincarboxaldehidă cu acidul p-aminobenzoic, fiind efectuate calcule teoretice în două medii diferite, în vid și în solvent (metanol). Utilizarea setului complex de metode teoretice și experimentale permite determinarea unor proprietăți moleculare pentru sistemele studiate.

Cuvinte cheie: sinteză organică, condensare, calcule teoretice, vid, metanol.

THEORETICAL STUDY OF THE CONDENSATION REACTION BETWEEN 4-PYRIDINCARBOXALDEHYDE AND p-AMINO BENZOIC ACID

Abstract. In this paper we will theoretically study the decoupling of the condensation reaction of 4-pyridinecarboxaldehyde with p-aminobenzoic acid, being performed theoretical calculations, in two different media, in vacuum and in solvent. The use of the complex set of theoretical and experimental methods allows the determination of molecular properties for the studied systems.

Keywords: organic synthesis, condensation, theoretical calculations, vacuum, methanol.

Introducere

Sinteza organică este o ramură specială a sintezei chimice ce se preocupă de construcția intenționată a compușilor organici [1]. Sinteza totală poate fi realizată fie printr-o abordare liniară, fie printr-o abordare convergentă. Într-o sinteză liniară – adesea adecvată pentru structuri simple – se efectuează mai multe etape una după alta până când molecula este completă; compușii chimici obținuți în fiecare pas se numesc intermediari sintetici. Pentru molecule mai complexe, poate fi de preferat o abordare sintetică convergentă, una care implică prepararea individuală a mai multor „bucăți” (intermediari cheie), care sunt apoi combinate pentru a forma produsul dorit [2].

Reacțiile de condensare se caracterizează printr-o interacțiune dintre doi compuși în care unul dintre produși este apă. Acest tip de reacție mai este numită și reacție de deshidratare. Bazele Schiff sunt în mod obișnuit formate prin condensarea unei amine primare și a unei aldehide care implică utilizarea solvenților organici, cum ar fi metanol etc. [3].

Teoretic mecanismul reacției de condensare a fost studiat în lucrările [4, 5] unde autorii descriu mecanismul general și profilul energetic al reacțiilor. De asemenea se studiază parametrii termodinamici cu estimarea valorilor efectului termic. Optimizarea este un proces în care unul sau doi compuși inițiali sunt testați în reacție într-o mare varietate de condiții de temperatură, solvent, timp de reacție etc., până când sunt găsite condițiile optime pentru randamentul și puritatea produsului.

Programe utilizate

Pentru optimizarea structurilor geometrice a speciilor participante la reacția de condensare s-a folosit setul de programe moderne GAUSSIAN 09. La elaborarea procesului mecanismului de condensare s-a folosit funcționala hibridă de schimb-corelație B3LYP [6, 7] și seturile de bază standard 6-31G.

Rezultate și discuții

În ceea ce urmează a fost realizat studiul teoretic al mecanismului reacției de condensare a 4-piridincarboxaldehidă cu acidul p-aminobenzoic, atât în vid, cât și în solvent (metanol) obținându-se un produs organic nou acidul 4-piridin-4-ilmtilenaminobenzoic. Schema generală a mecanismului reacției de condensare este prezentată în Figura 1.

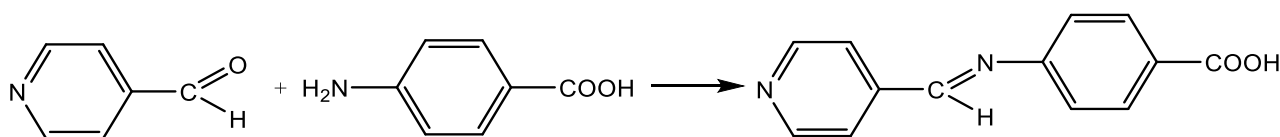


Fig. 1. Schema generală a procesului de condensare

Pentru toate speciile participante la reacția de condensare, a fost determinată structura geometrică cu calcularea parametrilor geometrici și energetici, comparabili cu cei din literatura de specialitate. De asemenea au fost efectuate calculele frecvenței vibraționale ce caracterizează natura acelor puncte de minime (frecvențe reale) și starea de tranziție (o singură frecvență imaginară). În baza energiilor obținute în urma optimizării s-a determinat efectul caloric al reacției în vid și în solvent folosind formula:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_p \Delta_f H_p^\circ - \sum_r \Delta_f H_r^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ(298K)_{\text{vid}} = \sum(\epsilon_0 + H_{\text{cor}})_p + \sum(\epsilon_0 + H_{\text{cor}})_r = [(-760,9180) + (-76,3627)] - [(-361,3922) + (-475,9070)] \times 627,5095 = (-837,2807) - (-837,2992) \times 627,5095 = 0,0185 \times 627,5095 = 11,60 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta_r H^\circ(298K)_{\text{solv.}} = \sum(\varepsilon_0 + H_{\text{cor}})_p + \sum(\varepsilon_0 + H_{\text{cor}})_r = [(-760,9324) + (-76,3708)] - [(361,4011) + (-475,9210)] = (-837,3092) - (-837,3221) \times 627,5095 = 0,0189,5 \times 627,5095 = 11,85 \text{ kcal/mol}$$

Scopul acestei cercetări a fost nu doar elaborarea mecanismului de condensare a 4-piridincarboxaldehidei cu acidul-o aminobenzoic, care decurge conform schemelor din Figura 2), ci și determinarea influenței mediului de reacție (vid, solvent) asupra vitezei de reacție.

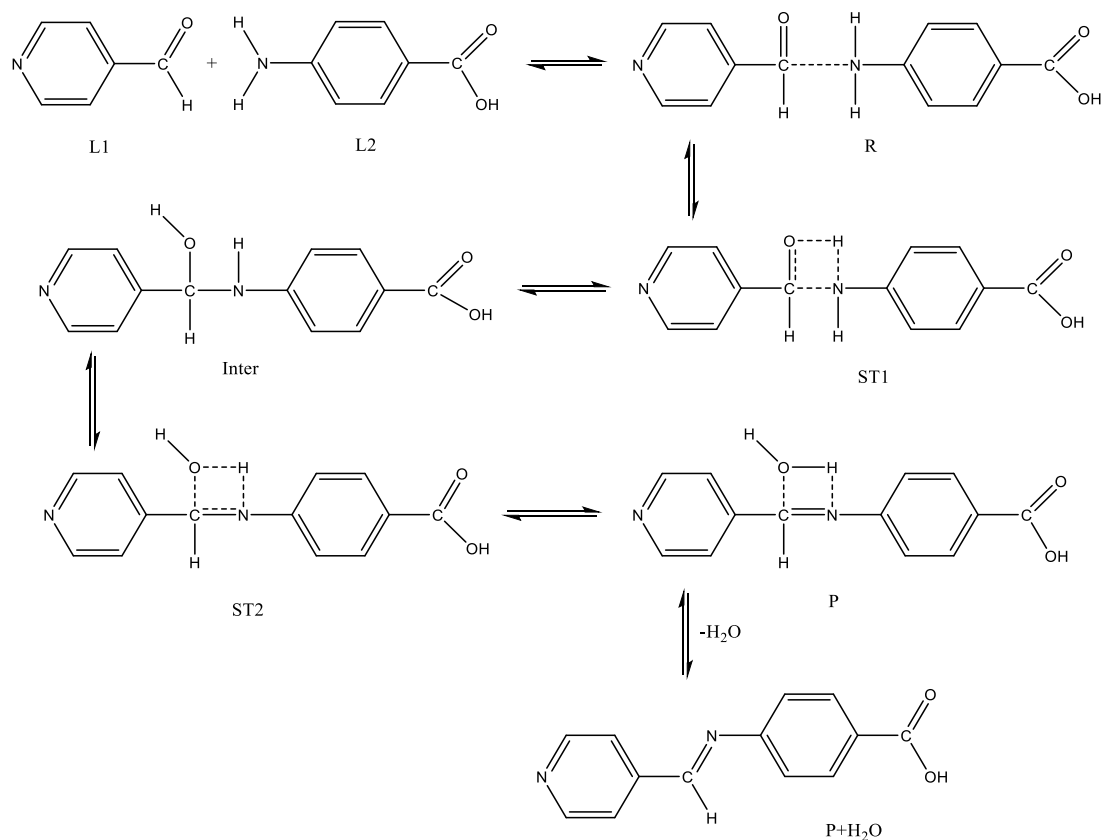


Fig. 2. Schema reacției de condensare

În primul rând are loc interacțiunea unei molecule de 4-piridincarboxaldehydă cu acidul p-aminobenzoic după mecanismul reacției de condensare. În rezultatul interacțiunii conform schemei din Figura 2, are loc transferul intermolecular a unui atom de hidrogen de la grupa funcțională amină (-NH₂) la atomul de oxigen de la grupa aldehydică (-COOH), cu obținerea unui compus intermediar nou (**Inter**).

De asemenea această etapă este însoțită și de o stare de tranziție (**ST1**), cu valorile energiei de activare 39,28 kcal/mol și 38,91 kcal/mol, cu frecvențele imaginare -

1609,4i și -1573,12i respective în vid și solvent. În baza energiilor relatate s-a construit profilul energetic total al reacției de condensare (Figura 3).

La etapa a doua are loc transferul celui de-al doilea atom de hidrogen de la grupa NH₂ la grupa OH, eliminarea unei molecule de apă și obținerea compusului final (P) stabil din punct de vedere energetic.

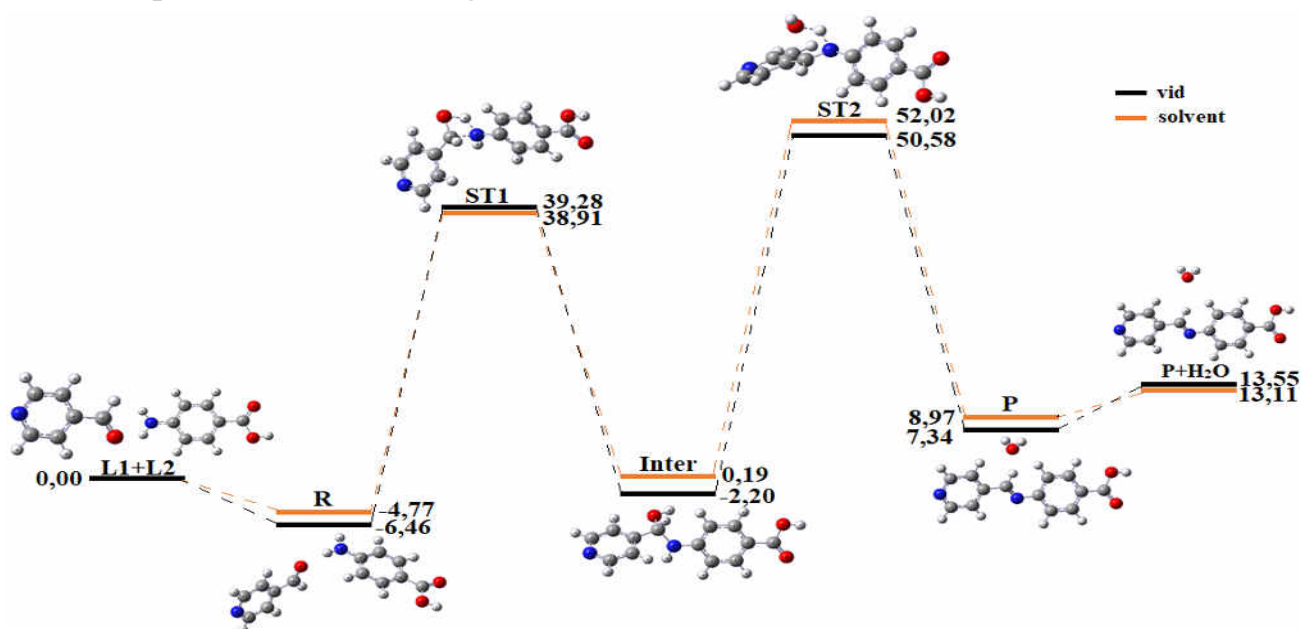


Fig. 3. Profilul energetic (kcal/mol) al reacției de condensare

De asemenea această etapă este însoțită de o stare de tranziție (ST2) cu energiile de activare de 50,58 kcal/mol și 52,02 kcal/mol, cu frecvențele imaginare -1596,1i și -1753,8i respective în vid și solvent. Analizând din punct de vedere termodinamic această reacție de condensare atât în vid cât și în solvent este endotermă, adică cu adsorbție de energie.

Concluzii

Calcululele chimice reprezintă o modalitate teoretică de a determina posibilitatea decurgerii unei reacții, anticipând unele procese putem obține sintetic compuși noi de puritate înaltă, economisind timp și reactivi necesari pentru o eventuală repetare a procesului de condensare în caz că nu am obținut produsul preconizat.

În această lucrare a fost cercetat mecanismul procesului de condensare a 4-piridincarboxalhidei cu acidul p-aminobenzoic în vid și în solvent (metanol), observându-se că solventul favorizează decurgerea mai rapidă a reacției, având o energie de activare mai mică față de vid. Bariera de reacție atât în gaz cât și în solvent au

valorile respectiv egale cu 13,55 kcal/mol și 13,11 kcal/mol. Efectul caloric al reacției studiate este endoterm.

Studiul a fost realizat cu suportul financiar al proiectelor 20.80009.5007.28 (Agenția Națională de Cercetare și Dezvoltare din Republica Moldova) și UST.PCSt.19.2022 (proiectului studentesc UST).

Bibliografie

1. CORNFORTH J. W. The Trouble With Synthesis, *Australian Journal of Chemistry* 1993, 46(2), p. 157–170.
2. NICOLAOU K. C., SORENSEN E. J. *Classics in Total Synthesis: Targets, Strategies, Methods*, 1996, p. 821.
3. SUNITA BHAGAT, NUTAN SHARMA, AND TEJPAL SINGH CHUNDAWAT, Synthesis of some Salicylaldehyde-Based Schiff Bases in Aqueous media, *Journal of Chemistry*, 2012, p. 1-4.
4. SERGIU CODREANU, ION ARSENE, EDUARD COROPCEANU. Theoretical study of some phenomena and processes in the course of organic chemistry. *Annales Universitatis Paedagogicae Cracoviensis Studia and Didacticam Biologiae Pertinentia*. 2018, 8, p. 151-159.
5. ABDULFATAI SIAKAA, ADAMU UZAIRUB, SULAIMAN IDRISB, HAMZA ABBAA. DFT (B3LYP) computational study on the mechanisms of formation of some semicarbazones. *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry*. 2016, 11(1), p. 74-85.
6. BECKE, A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: *J. Chem. Phys.* 1993, 98, p. 5648-5652.
7. STEPHENS, P. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, p. 11623-11627