

Design de um catalisador baseado em éter-coroa e ligações de hidrogênio seletivas para promover reações de fluoração nucleofílica

Nathália F. Carvalho (PG), Josefredo R. Pliego Jr. (PQ)

Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Dom Bosco, CEP 36300-160, São João del Rei, MG, Brasil

Palavras-chave: catálise, fluoração, éter-coroa, DFT, solvatação

INTRODUÇÃO

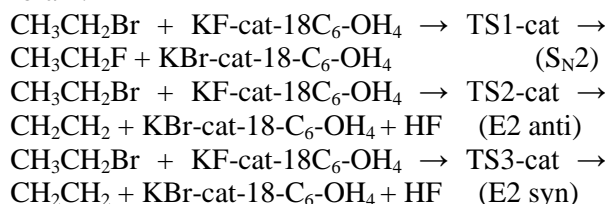
A química orgânica do flúor tem ganhado notoriedade nos últimos anos devido às muitas propriedades que este elemento acrescenta a compostos orgânicos bioativos. A dificuldade em se obter compostos organofluorados se deve em parte à competição com o caminho de eliminação. Uma alternativa viável para a fluoração de haletos de alquila com KF é usar catalisadores de transferência de fase (como um éter-coroa) para promover esta reação em solventes apolares. Neste trabalho, objetiva-se projetar um novo catalisador para este fim.

MÉTODOS

- Otimização e frequência: X3LYP/6-31+G(d)
- Cálculos no ponto: B3PW91/TZVPP (com correção para a dispersão de Grimme¹), MP2/TZVPP e ONIOM (MP4/TZVPP:MP2/TZVPP)
- Efeito do solvente: SMD/6-31+G(d)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 tem-se a estrutura geral do catalisador proposto. Na Tabela 1 tem-se os dados de ativação e as barreiras de reação para as reações estudadas neste trabalho. Os valores de energia livre incluem o efeito do solvente pelo modelo SMD. Observa-se um pronunciado efeito catalítico que favorece a reação S_N2 sobre os caminhos de eliminação. O estado padrão adotado foi de 1 mol/L para as fases gasosa e líquida, indicado pelo símbolo *. As reações estudadas foram:



Os resultados apontam um favorecimento do caminho S_N2 em relação aos demais. A barreira obtida, entretanto, ainda é alta.

Tabela 1. Barreiras de ativação das reações estudadas em kcal/mol.

Canal	X3LYP/6-31+G(d)	B3PW91/TZVPP	MP4 ^a	ΔG^*
S_N2 sem cat	11,75	11,27	14,24	25,53
E2 anti sem cat	27,82	19,42	23,30	28,56
E2 syn sem cat	4,47	3,04	9,28	19,94
S_N2 cat	4,30	6,57	6,34	21,71
E2 anti cat	14,16	12,46	14,02	23,85
E2 syn cat	10,75	13,61	16,09	26,85

^a valor obtido pelo método ONIOM (MP4/TZVPP:MP2/TZVPP)

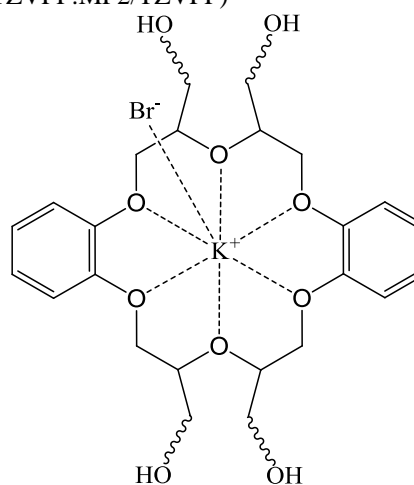


Figura 1. Estrutura geral do catalisador proposto.

CONCLUSÃO

O catalisador proposto é seletivo para reações S_N2 , o que é uma importante contribuição na área de fluoração. A análise da cinética global ainda requer um cálculo da energia livre de reação de troca de KBr por KF.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, FAPEMIG, CNPQ, UFSJ, e ao LQTC.

¹ S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, J.Chem.Phys. 132, 154104/1-19(2010)