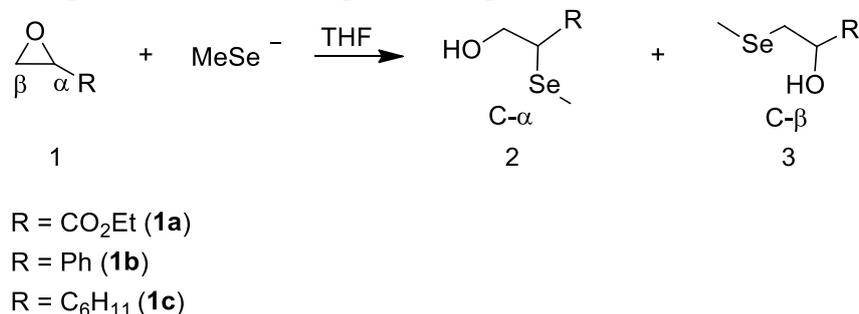


Abertura seletiva de epóxidos com Metil Selenolato de Lítio

Verônica M. Nascimento, Gizele Celante, Alcindo A. dos Santos, Atualpa A. C. Braga
 *veronica@iq.usp.br
 Instituto de Química –USP. Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Butantã - São Paulo - SP

A regioseletividade em reações de abertura de epóxidos com metil selenolato de lítio, foi estudada, experimentalmente (Esquema 1) e por cálculos teóricos.



Esquema 1: Reação entre epóxidos (**1a-1c**) e metil selenolato de lítio.

O álcool **2a** foi obtido majoritariamente quando **1a** foi submetido a reação com MeSeLi. Cálculos teóricos foram realizados e confirmaram os resultados experimentais. Na Figura 1 estão ilustradas as estruturas dos estados de transição (TS) relacionados aos conteúdos de energia obtidos para os ataques do MeSeLi aos C- α e C- β do 2,3-epoxipropanoato de etila (**1a**).

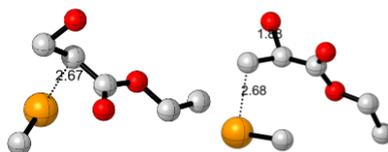


Figura 1: TS's obtidos da reação entre **1a** e MeSeLi. Cálculos realizados com GAUSSIAN 09[1], nível B3LYP-D3/6-31+G(d,p)[2], incluindo método de solvente contínuo SMD.[3]

Na Tabela 1 estão compilados os dados obtidos dos cálculos realizados para ambos os processos de abertura da reação de MeSeLi com **1a** via os C- α e C- β . Os valores de energia obtidos corroboram os resultados experimentais para a abertura pelo C- α (regioseletividade igual a 98%). A fim de melhor compreender a natureza eletrofílica desses compostos, experimentos com o epóxido **1b** (R = Ph) e estudos teóricos com **1b** e **1c** (R = C₆H₁₁) também foram realizados.



XIX SBOQT

Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

Tabela 1: Energia dos TSs obtidos para reação entre metil selenolato e epóxido (**1a**)

	ΔE /kcalmol ⁻¹	Barreira /kcalmol ⁻¹	ΔG /kcalmol ⁻¹
TS Ataque no C- α	10,6	4,8	20,7
TS Ataque no C- β	11,5	16,1	21,8

Na Tabela 2 estão apresentados os dados de energia obtidos para os ataques aos C- α e C- β de **1b** e **1c**.

Tabela 2: Energia dos TS's obtidos para reações de abertura dos epóxidos **1b** e **1c** com MeSeLi

TS/substituintes(posição)	ΔE /kcalmol ⁻¹	Barreira /kcalmol ⁻¹	ΔG /kcalmol ⁻¹
1b (C- α)	13,6	16,7	23,4
1b (C- β)	13,1	16,3	22,4
1c (C- α)	19,2	22,2	29,6
1c (C- β)	14,1	18,8	21,5

Os resultados obtidos (teóricos e experimentais) tanto para a reação de abertura da epóxido **1a** quanto com **1b** com MeSeLi são corroborativos. No caso do epóxido **1a** esperávamos haver abertura por C- β , fazendo um paralelo ao perfil eletrofílico de compostos α,β -insaturados. Contudo, os modelos e cálculos teóricos demonstraram maior preferência de aproximação do átomo de selênio por C- α que está de acordo com os experimentos realizados. No caso dos experimentos e cálculos com **1b** observou-se preferência para abertura por β , com um percentual de abertura de 80%. Por fim, os cálculos realizados para **1c**, com efeitos estéricos, a abertura se deu majoritariamente por C- β , o que está de acordo com resultados experimentais publicados em literatura[4]. A comparação, entre os dados experimentais e os obtidos por modelos teóricos, demonstra que os cálculos com DFT podem contribuir para a elucidação de mecanismos de reações de abertura de epóxidos.

Palavras-chave: regioseletividade, epóxido, selenolato, DFT.

Agradecimentos: CNPq, FAPESP, LCCA-USP.

Referência:

- [1] M.J. Frisch, et.al. Gaussian 09, revisão D01. Gaussian, Inc. 2009.
- [2] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [3] [2] Zaccaria, F. & Wolters, L. P. (2016).
- [4] Bach RD, Dmitrenko O. J. *Am. Chem. Soc.* 2006;128:4598.