

# Fluoração Nucleofílica Quimiosseletiva Promovida Por Organocatálise Supramolecular: Predições Teóricas

Josefredo R. Pliego Jr. (PQ)\* e Dorila Piló-Veloso (PQ)

\*josef@netuno.qui.ufmg.br

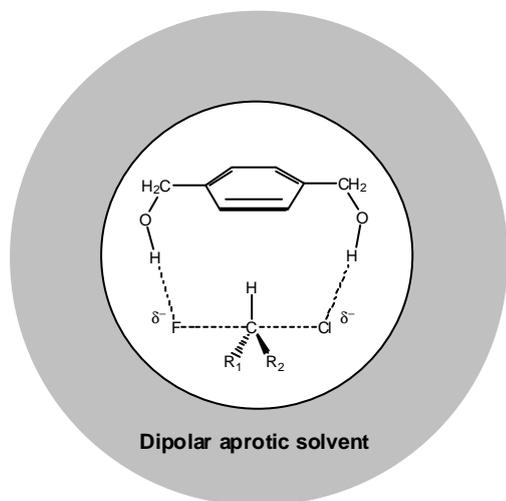
Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG

Palavras Chave: organocatálise, *ab initio*, efeito do solvente, fluoração,  $S_N2$ , química supramolecular.

## Introdução

Introdução de flúor em moléculas orgânicas é um importante procedimento sintético devido ao efeito marcante que o flúor tem sobre as propriedades moleculares. Entretanto, o procedimento mais simples, fluoração nucleofílica envolvendo o íon  $F^-$ , é bastante limitada e de aplicação restrita. Por exemplo, na fluoração de haletos secundários, somente 10 % do produto é resultante da fluoração, sendo os demais 90% alquenos resultantes de reações E2 competitivas.

Recentemente, Pliego<sup>1,2</sup> desenvolveu um novo conceito catalítico, onde o estado de transição de reações  $S_N2$  são estabilizados seletivamente por duas ligações de hidrogênio providas por um organocatalisador, conforme mostra a Figura I.



**Figura I.** Solvatação seletiva do estado de transição  $S_N2$  via organocatálise supramolecular.

Este novo conceito catalítico abre a possibilidade de controle sobre reações  $S_N2$ . Neste trabalho, mostramos através de cálculos *ab initio* de alto nível que o 1,4-benzenodimetanol, apresentado na Figura I, induz um importante grau de quimiosseletividade na reação do íon fluoreto com cloretos secundários em DMSO, aumentando consideravelmente a proporção do produto fluorado. Como sistema modelo, consideramos a reação do fluoreto com 2-clorobutano em DMSO.

## Resultados e Discussão

Os cálculos foram feitos em nível B3LYP/6-31+G(d) para geometria e frequências harmônicas, e cálculos da energia foram realizados em nível ONIOM[CCSD(T)/6-311+G(2df,2p): MP2/6-31+G(d)]. O efeito do solvente foi introduzido pelo método PCM.

A Tabela I mostra a proporção dos produtos predita pelos cálculos sem e com catálise, bem como a comparação com dados experimentais sem catálise. Podemos notar que no processo sem catálise, nossos cálculos predizem de forma acurada a proporção de produtos, enfatizando que somente 10% dos produtos é resultante da fluoração. No processo catalisado, a proporção do produto fluorado aumenta para 40%, um valor substancialmente superior ao processo não catalisado.

**Tabela I.** Proporção (%) de produtos na reação  $F^-$  + 2-clorobutano

produto	Sem Catálise (experimental)	Sem Catálise (teórico)	Catálise (teórico)
2-fluorobutano	10	10	40
Cis-2-buteno	12	21	18
Trans-2-buteno	69	55	40
1-buteno	9	14	2

## Conclusões

Cálculos *ab initio* de alto nível predizem que o 1,4-benzenodimetanol induz a fluoração nucleofílica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq.

<sup>1</sup> Pliego Jr., J. R. *J. Mol. Cat. A.* **2005**, 239, 228.

<sup>2</sup> Pliego Jr., J. R. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 1667.