

Aplicando a Teoria do Funcional da Densidade para o Desenvolvimento de Novos Organocatalisadores

Diego Pereira Sangi¹ (PG)*, Alejandro López Castillo (PQ), Márcio Weber Paixão¹ (PQ)

¹Laboratório de Síntese de Produtos Naturais "Prof. Dr. José Tércio B. Ferreira", Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

*diegopsangi@yahoo.com.br

Palavras-chaves: Tio-uréias, Seleno-uréias, Organocatalisador, Teoria do Funcional da Densidade

Introdução

A catálise assimétrica não covalente promovida por ligações de hidrogênio cresceu enormemente na última década. Dos vários organocatalisadores quirais já reportados na literatura para o método de ativação não covalente, os baseados nos núcleos tiouréia (A) e squaramídicos (B) são os mais importantes.^{1,2}

A habilidade destes compostos fazerem duas ligações de hidrogênio é essencial para o sucesso deste tipo de organocatalizador, pois a segunda ligação de hidrogênio não somente ativa melhor o reagente como também impõe uma conformação mais rígida, facilitando a seleção na face a ser atacada (Figura 1). Portanto, duas características muito importantes a ser consideradas ao planejar novos organocatalisadores com esse modo de ativação são a acidez e geometria dos hidrogênios do sítio ativo.

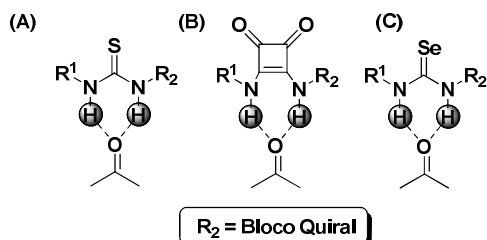


Figura 1. Mecanismo de ativação de carbonilas com organocatalisadores (A) tiouréia (B) squaramídicos e (C) Selenouréia.

Nós descrevemos neste resumo, um estudo comparativo da acidez e geometria dos hidrogênios de tiouréias e selenouréias quirais derivadas de alcalóides, empregando cálculos, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) B3-LYP. Estes estudos nos ajudarão a interpretar o mecanismo de ação, e dessa forma, planejar novos organocatalisadores. Ainda, será possível realizar um planejamento lógico de novas reações químicas as quais ainda não são mediadas por organocatalisadores quirais.

Resultados e Discussão

Utilizando o funcional B3-LYP e diferentes bases atômicas do tipo SVP e TZVPP podemos calcular e comparar os efeitos de polarização na acidez dos hidrogênios. Na Figura abaixo tem-se alguns

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

parâmetros relevantes (com a base SVP) como cargas parciais (dígitos maiores), distâncias e ângulos. Notamos que embora exista uma diferença na grandeza das cargas parciais entre os átomos de enxofre e selênio (-0,132 Vs -0,229) as cargas parciais (0,16 e 0,17) dos hidrogênios no sítio catalítico não sofrem influência dos substituintes.

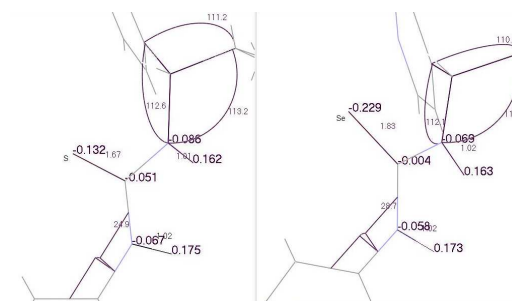


Figura 2

Conclusões

Os resultados obtidos até o presente momento, nos permite supor que não ocorre uma mudança significativa na grandeza da acidez dos hidrogênios dos sítios ativos da tiouréia e selenouréia (Figura 3).

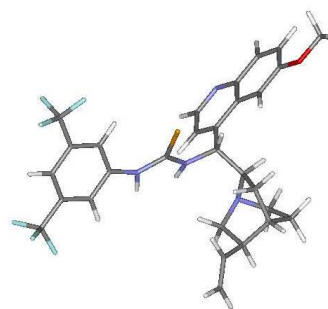


Figura 3 Selenouréia

Existe também, uma interação entre os átomos de S e de Se, com um átomo de hidrogênio do anel aromático, e este fenômeno, exerce um papel importante no aumento da acidez dos hidrogênios do sítio ativo do organocatalisador

Agradecimentos

FAPESP (09/07281-0), CAPES, CNPq.

¹ Doyle, A. G.; Jacobsen, E. N. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5713.

² Malerich, J. P.; Hagihara, K.; Rawal, V. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14416.