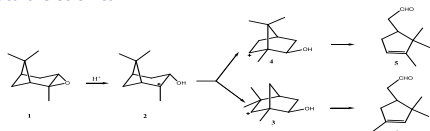


INTRODUÇÃO

Epóxidos são importantes intermediários em síntese orgânica,^{1,2} porém o mecanismo da formação do carbocátion em alguns epóxidos tem sido motivo de controvérsia na literatura.² Um exemplo é a abertura do óxido de α -pino, onde alguns autores^{1,3} sugerem que a abertura do epóxido (Esq. 1) em meio ácido (BF_3 e ácido p-toluenosulfônico), ocorre *via* formação de um carbocátion terciário (2) o qual isomeriza para dois possíveis carbocátions secundários (3 e 4), através da expansão do anel de 4 membros, sendo que, esses carbocátions (3 e 4) levam a formação dos aldeídos (5 e 6). Portanto, o objetivo desse trabalho é estudar a abertura do óxido de α -pino com ácido clorídrico, com o intuito de determinar a estabilidade dos possíveis carbocátions envolvidos, dos estados de transição e dos produtos formados, bem como a determinação da estereoquímica relativa dos produtos, através da espectroscopia de RMN e cálculos teóricos da estrutura eletrônica.



Esquema 1: Mecanismo proposto^{1,3} para a abertura do óxido de α -pino em meio ácido.

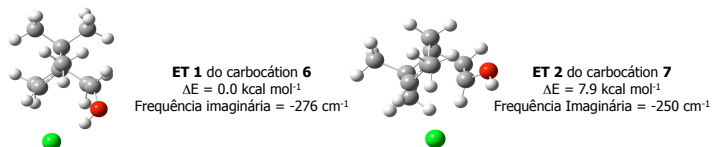
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A energia relativa dos carbocátions mais estáveis foram calculadas em nível CCSD/cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ (Tabela 1).

Tabela 1: Energia relativa (kcal mol^{-1}) dos carbocátions mais estáveis.

Carbocátion	Energia relativa (kcal mol^{-1})
(2)	18,8
(5)	2,9
(6)	1,9
(7)	1,9
(8)	0,0

As estruturas e estereoquímicas dos produtos foram atribuídas através dos espectros de RMN das **Haloidrinas 01** e **02**, sendo estas derivadas dos carbocátions **6** e **7**. A isomerização do carbocátion **6** para **8** não é possível devido a formação de um carbocátion não clássico, assim o produto derivado do carbocátion **8** não pode ser obtido. As estruturas e energias dos estados de transição (ET) da adição do nucleófilo Cl^- foram calculadas em nível CCSD/cc-pVDZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ.



A maior energia apresentada pelo **ET 2** não deveria levar a proporção dos produtos obtidas experimentalmente (Figura 1) acreditamos que a maior energia do **ET 2** leva somente ao decréscimo da velocidade de reação para a formação da **Haloidrina 02** e não a diferentes proporção entre os produtos. Com isso, a etapa limitante na proporção dos produtos é a formação dos carbocátions **6** e **7**, que possuem a mesma energia.

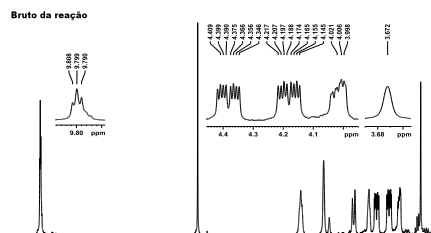
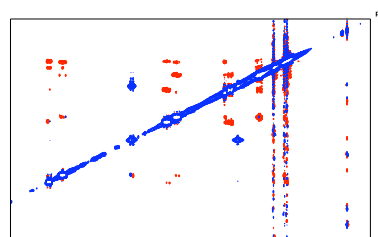


Figura 1: Região mais importante do espectro de RMN de ^1H para o bruto da reação.

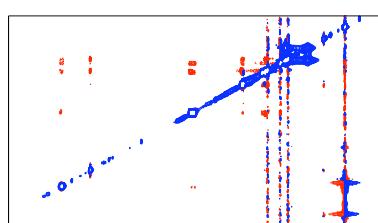
Haloidrina 01



	δ (ppm)
H_{2x}	4,19
H_{3x}	2,50
H_{3n}	1,29
H_4	1,80
H_{5x}	2,65
H_{6n}	1,72
H_{6x}	4,38
H_8 (CH3)	1,08
H_9 (CH3)	0,92
H_{10} (CH3)	0,88
OH	3,17

Figure 2 : Mapa de contorno do espectro de RMN NOESY em CDCl_3 a 300 MHz para **Haloidrina 01** e atribuição dos Hidrogênios.

Haloidrina 02

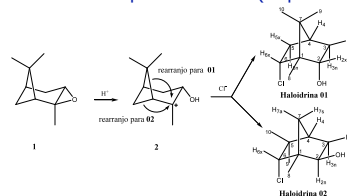


	δ (ppm)
H_{2x}	4,02
H_{3x}	1,23
H_{3n}	2,31
H_4	1,78
H_{6x}	3,68
H_{7a}	1,55
H_{7s}	1,45
H_8 (CH3)	1,16
H_9 (CH3)	1,08
H_{10} (CH3)	0,95
OH	1,48

Figure 3 : Mapa de contorno do espectro de RMN NOESY em CDCl_3 a 300 MHz para **Haloidrina 02** e atribuição dos Hidrogênios.

CONCLUSÃO

O mecanismo de abertura do epóxido, em meio ácido, envolve a formação de um carbocátion terciário, que sofre uma isomerização levando a dois carbocátions secundários devido a expansão do anel de quatro membros (Esquema 2).



Esquema 2: Mecanismo proposto para a abertura do óxido de α -pino em meio ácido.

Referência:

- Bartshorn, M. P.; Kirk, D. N.; Wallis, A. F. A. *J. Chem. Soc.* (1964), 5494-5496.
- Carr, G.; Dosanjh, G.; Millar, A. P.; Whittaker, D. J. *Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1994), 1419-1422.
- L. C. King, H. Faber, *J. Org. Chem.*, 26, 326 (1961)