

Análise conformacional de derivados da ciclopentanona (OMe, Me e N(Me)₂) por cálculos teóricos.

Fernanda C. Morelli (IC), Barbara C. Fiorin (PG), Gisele F. Gauze (PG) e Ernani A. Basso (PQ)*.

Universidade Estadual de Maringá – Av. Colombo, 5790 – Zona 7, Maringá – PR, CEP: 87020-900.

*eabasso@uem.br

Palavras Chave: análise conformacional, cálculos teóricos, anéis de cinco membros.

Introdução

Anéis de cinco membros são encontrados em muitos produtos naturais e derivados sintéticos de grande importância biológica. No entanto, existem poucos trabalhos sobre a análise conformacional de ciclopentanos e seus derivados, devido a rápida interconversão entre os conformêros que dificulta a interpretação dos dados experimentais.

Sabe-se que nos ciclopentanos existem duas conformações não planares de menor energia (envelope e meia cadeira), que se interconvertem rapidamente através de uma pseudo-rotação,¹ sendo a forma envelope mais estável que a meia-cadeira por 0,5 kcal/mol.² Por outro lado, resultados de cálculos teóricos³ juntamente com análises de difração de elétrons confirmam que para a ciclopentanona a forma mais estável é a meia cadeira (Fig. 1).

Este trabalho trata-se do estudo conformacional de alguns derivados da ciclopentanona através de cálculos teóricos.

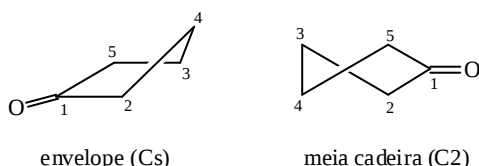


Figura 1. Conformêros da ciclopentanona

Resultados e Discussão

Todos os cálculos foram realizados partindo da conformação mais estável (C2) da ciclopentanona. As superfícies de energia potencial da 2-metilciclopentanona (**Me**), 2-metóxiciclopentanona (**OMe**) e 2-dimetilaminociclopentanona (**N(Me)₂**) foram obtidas em HF/6-31G, utilizando o programa Gaussian 03⁴. As geometrias de cada rotâmero foram otimizadas em B3LYP/6-311G++g(d,p) e caracterizadas como ponto de mínimo de energia por meio de cálculos de frequências vibracionais.

Os resultados dos cálculos realizados no vácuo mostram que o conformêro pseudo-equatorial é majoritário, representando 90%, 55% e 90% da população para **Me**, **OMe**, **N(Me)₂**, respectivamente.

A análise da curva de energia potencial do **OMe** mostra que existem dois pontos de mínimo, tanto para o conformêro pseudo-axial quanto para o

pseudo-equatorial. No entanto, a diferença de energia entre os rotâmeros é maior que 2,5 kcal.mol⁻¹, sendo que apenas um deles é representativo (Fig. 2a).

Para os conformêros pseudo-axial e pseudo-equatorial do **N(Me)₂**, a superfície de energia potencial apresentou três pontos de mínimo. Para o conformêro pseudo-axial as porcentagens de cada rotâmero e os ângulos diedros correspondentes são: 1,2% (194°), 27,7% (57°) e 71,1% (158°). No caso do conformêro pseudo-equatorial as populações dos rotâmeros são: 1%, 28,1% e 54,8% (Fin 2h).

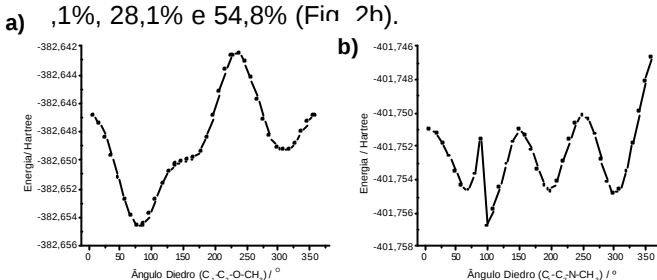


Figura 2. Curva de energia potencial para o conformêro pseudo-equatorial: a) OMe, b) N(Me)₂

Um estudo dos mapas de potenciais eletrostático (MPE), foi aplicado as formas mais estáveis do **N(Me)₂**, com o objetivo de investigarmos a densidade eletrônica bem como possíveis interações não covalentes existentes em cada rotâmero. Através destes mapas podemos observar regiões de potencial negativo que abrangem os átomos eletronegativos e suas vizinhanças. Os mapas mostram que quando o par de elétrons livre do nitrogênio esta direcionado ao oxigênio carbonílico, existe uma forte interação eletrostática repulsiva que ocasiona um aumento da energia desta conformação.

Conclusões

Os cálculos realizados no vácuo mostraram que o conformêro pseudo-equatorial é o mais estável para todos os compostos.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e CENAPAD

¹Aston, J. G.; Shumann, S.C.; Fink, H. L. e Doty, P. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2029.

²Kilpatrick, J. E.; Pitzer, K. S.; Spitzer, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2483.

³Pitzer, K. S.; Donath, W. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3213.

⁴Frisch, M. J. *et al.* GAUSSIAN 03, Revision 8.02. GAUSSIAN Inc. Pittsburgh, PA (2003).