

## Interações de Orbitais e seu Efeito na Reatividade em Reações de Diels-Alder de 2-Ciclo-Enonas

Valdemar Lacerda Jr.<sup>1,2\*</sup> (PQ), Kleber T. de Oliveira<sup>1</sup> (PG), Cláudio F. Tormena<sup>1</sup> (PQ), Luiz C. da Silva F.<sup>1</sup> (PG), Sérgio E. Galembeck<sup>1</sup> (PQ), Gil V. J. da Silva<sup>1</sup> (PQ) e Mauricio G. Constantino<sup>1</sup> (PQ) \*E-mail=[vljunior@usp.br](mailto:vljunior@usp.br)

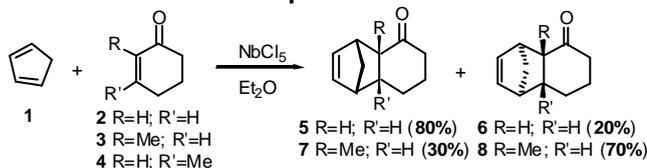
<sup>1</sup>Departamento de Química-FFCLRP-USP; <sup>2</sup>Departamento de Química-NUCT-UNIR

Palavras Chave: Reatividade, Reações de Diels-Alder, Interações estereoeletrônicas

### Introdução

A reação de Diels-Alder é uma das ferramentas mais importantes em síntese orgânica e freqüentemente utilizada na síntese de produtos naturais complexos. Nos últimos anos, o uso de catalise de ácido de Lewis em reações de Diels-Alder tem sido extensivamente estudado. Como parte de nossos estudos sobre as potencialidades de NbCl<sub>5</sub> em reações de Diels-Alder,<sup>1</sup> já demonstramos que dienófilos de baixa reatividade, como **2** e **3**, que não reagem com ciclopentadieno (**1**) na ausência de um ácido de Lewis forte, se mostraram mais reativos fornecendo os produtos de cicloadição **5**, **6** e **7**, **8** (*endo/exo*), respectivamente. Já quando a ciclo-enona **4** é utilizada como dienófilo nenhum aduto é formado, mesmo em refluxo e após várias horas de reação.

#### Esquema 1



No intuito de procurar entender e explicar a diferença de reatividade observada entre as ciclo-enonas **2** – **4**, alguns estudos teóricos (energias de HOMO/LUMO e propriedades globais foram recentemente realizados.<sup>2</sup> Contudo, não conseguimos identificar o efeito responsável pela diferença de reatividade encontrada. Estudos recentes mostram que interações estereoeletrônicas hiperconjugativas influenciam equilíbrios con-formacionais, reatividade e seletividade,<sup>3</sup> assim acreditamos que uma abordagem interessante seria verificar a influência destas interações na reatividade destas ciclo-enonas.

### Resultados e Discussão

As geometrias das ciclo-enonas **2** – **4** (considerando os complexos formados com NbCl<sub>5</sub>) foram otimizadas com o programa Gaussian 2003 aplicando o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de base cc-pVDZ (para os átomos C, H, O e Cl), já para o nióbio utilizou-se uma base LANL2DZ para a camada de valência e um pseudo potencial para os elétrons internos. As energias e as interações de orbitais (análise NBO)<sup>4</sup> foram calculadas no mesmo nível de teoria (Figura 1).

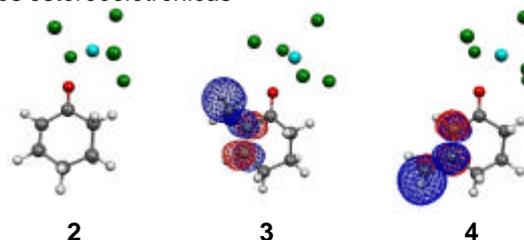


Figura 1. Interações de orbitais (NBO)  $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=C}$

Os cálculos de NBO (Natural Bond Orbital) mostraram que existe uma interação preferencial de doação (estabilização) entre as ligações  $\sigma_{C-H}$  do grupo metila e o orbital antiligante  $\pi^*_{C=C}$ , e esta interação provavelmente é a responsável pela diferença de reatividade obtida experimentalmente. Na ciclo-enona **2** não existe este efeito de estabilização, desta maneira, ela reage rapidamente. Já para a ciclo-enona **3**, com o grupo metila em  $\alpha$  a carbonila, a interação de orbitais  $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=C}$  possui uma energia de 7,9 kcal/mol, diminuindo consideravelmente sua reatividade. A ciclo-enona **3**, com o grupo metila na posição  $\beta$ , possui a mesma interação, contudo, com energia maior ( $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=C}$  é 9,7 kcal/mol). Esta diferença na energia de interação de orbitais entre **3** e **4** na ordem de 1,8 kcal/mol é a responsável pela não reatividade da ciclo-enona **4**. No momento encontram-se em andamento estudos sobre a cinética e diastereoseletividade destas reações, através de estudos de estado de transição.

### Conclusões

A diferença de reatividade observada experimentalmente para as ciclo-enonas **2** – **4** é explicada com o uso das energias de interações entre orbitais, através de cálculos de NBO. Verificou-se que o efeito responsável pela diferença na reatividade é a interação  $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=C}$ , encontrada para as ciclo-enonas **3** e **4**, sendo esta interação maior para **4**.

### Agradecimentos

FAPESP, CAPES, CNPq e FINEP

<sup>1</sup> Lacerda Jr., V. et al. *Beilstein J. Org. Chem.* **2005**, 1:14.

<sup>2</sup> Lacerda Jr., V. et al. *XII SBQT, Resumos*, P-298, **2003**.

<sup>3</sup> Ribeiro, D. S.; Rittner, R. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 6780.

<sup>4</sup> Glendening, E. D. et al. NBO, versão 3.1. Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998. (Incluído no programa Gaussian 03).