

Análise Conformacional e Interações Stereoeletrônicas em 2-Cloro-Acetona e 2-Cloro-Tioacetona

Jakelyne Viana Coelho (IC), Matheus Puggina de Freitas* (PQ)

e-mail: matheus@ufla.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-000, Lavras-MG.

Palavras Chave: Hiperconjugação, Análise Conformacional, Cetonas e Tioacetonas.

Introdução

A preferência conformacional de compostos orgânicos é, usualmente, atribuída a efeitos clássicos (estéricos e eletrostáticos). Porém, mais recentemente, interações atrativas entre orbitais (hiperconjugação) têm sido invocadas para explicar a estabilidade conformacional de uma variedade de compostos, mesmo dos mais simples, como a molécula de etano, o que vem causando grande discussão na literatura.^{1,2}

O objetivo deste trabalho é investigar, teoricamente, os efeitos que regem o equilíbrio conformacional da 2-cloro-acetona (**CA**) e 2-cloro-tioacetona (**CTA**), isto é, avaliar se efeitos clássicos e não-clássicos estão operando no sistema e em qual grau de importância.

Resultados e Discussão

Superfícies de energia potencial foram calculadas em nível HF/6-31g(d,p) para os compostos em estudo, com a finalidade de se determinar os rotâmeros estáveis (*cis* e *gauche*, Figura 1). Os mínimos de energia foram, então, otimizados em nível B3LYP/6-311++g(3df,3pd). Os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 03W.³

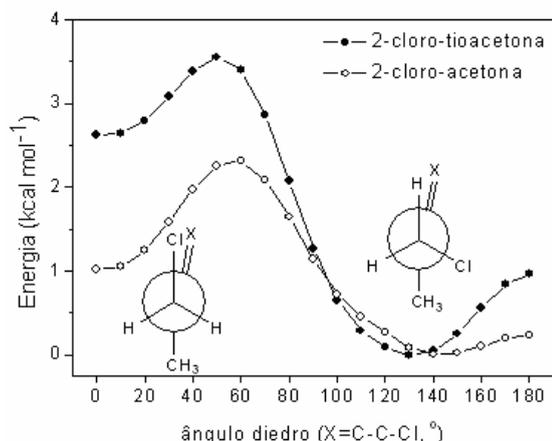


Figura 1. PES para **CA** e **CTA** ($X = O$ e S).

Para **CA**, o conformero *gauche* é mais estável que *cis* por 1,21 kcal mol⁻¹, enquanto para **CTA**, *gauche* é mais estável por 2,20 kcal mol⁻¹.

A racionalização desses resultados pode ser feita através de uma análise NBO⁴ (Natural Bond Orbital analysis). Essa análise permite deletar as interações hiperconjugativas e computar somente as interações localizadas, bem como obter as energias de deslocalização eletrônica entre orbitais vazios e cheios de elevada simetria.

Enquanto efeitos estéricos e eletrostáticos favorecem fortemente a forma *gauche* em **CA** e **CTA** (7,5 e 7,7 kcal mol⁻¹, respectivamente), deslocalização eletrônica favorece a conformação *cis* em relação à *gauche* por 6,3 e 5,5 kcal mol⁻¹, para **CA** e **CTA**, respectivamente. Grande parte dessa estabilização hiperconjugativa em *cis* se deve às duas interações vicinais $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi_{C=X}^*$ possíveis (4,5 kcal mol⁻¹ para **CA** e 4,6 kcal mol⁻¹ para **CTA**). Para a forma *gauche*, as interações correspondentes são menos importantes: uma $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi_{C=X}^*$ (5,6 kcal mol⁻¹ para **CA** e 4,0 kcal mol⁻¹ para **CTA**) e outra $\sigma_{C-Cl} \rightarrow \pi_{C=X}^*$ (1,1 kcal mol⁻¹ para **CA** e 2,9 kcal mol⁻¹ para **CTA**). $LP_{Cl} \rightarrow \pi_{C=X}^*$ também contribui, ainda que menos, para a estabilização da forma *gauche*.

A maior estabilidade da conformação *gauche* em **CTA** quando comparada a **CA** se deve ao melhor alinhamento entre os orbitais σ_{C-Cl} e $\pi_{C=S}^*$ ($\theta_{Cl-C-C=S} = 135,3^\circ$; $\theta_{Cl-C-C=O} = 153,2^\circ$) e, também, devido à maior repulsão S...Cl em *cis-CTA* do que a correspondente repulsão O...Cl em *cis-CA*.

Conclusões

A elevada estabilidade da conformação *gauche* em relação à *cis* para ambos os compostos em estudo deve-se, essencialmente, a interações clássicas, mas efeitos hiperconjugativos devem ser levados em consideração.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo suporte financeiro (auxílio CEX 415/06) e pela bolsa de IC.

¹ Pophristic, V.; Goodman, L. *Nature* **2001**, *411*, 565.

² Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4183.

³ Frisch, M. J. *et al. Gaussian 03W*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

⁴ Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO Version 3.1*.