

Evidência experimental e teórica da formação de ligação de hidrogênio intramolecular no 3-(*terc*-butildimetilsililo)-2-metilpropan-1-ol.

Marco A. B. Ferreira (PG)*, Luiz C. Dias (PQ), Cláudio F. Tormena (PQ).

Instituto de Química – UNICAMP – C.P. 6154 – CEP: 13084-971 – Campinas-SP. e-mail: mabferreira@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Metil silil éter, ligação de hidrogênio, NBO, RMN de ^1H .

Introdução

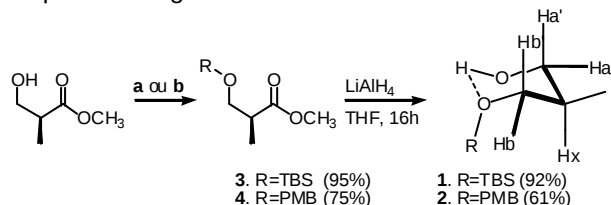
Éteres de silício apresentam grande importância, particularmente como grupos protetores em síntese orgânica. A menor basicidade do oxigênio ligado ao silício, quando comparado com alquil éteres, tem sido atribuída a diminuição da energia e menor coeficiente do oxigênio no HOMO dos dissiloxanos¹, bem como dos alquil silil éteres².

Esta baixa basicidade tem sido atribuída como uma das responsáveis pela fraca ligação de hidrogênio no mecanismo do estado de transição envolvendo indução assimétrica 1,5 na adição de enolatos de boro de metilcetonas β -oxigenadas a aldeídos³, com seletividade pronunciada para alquil éteres e baixas⁴ para alquil silil éteres, além do impedimento estérico exercido pelos éteres de silício.

Este trabalho tem como objetivo avaliar as ligações de hidrogênio intramoleculares do 4-(*terc*-butildimetilsilil)-2-metilbutan-1-ol (**1**) e do 3-(4-metoxibenziloxi)-2-metilpropan-1-ol (**2**), a partir de dados de RMN de ^1H e estudos teóricos, na tentativa de correlacionar a baixa basicidade dos éteres de silício com a ligação de hidrogênio observada experimentalmente.

Resultados e Discussão

Os compostos **1** e **2** foram preparados conforme o esquema a seguir:



a. TBSCl, CH_2Cl_2 , imidazol, 3h, rt (3)
b. CSA, CH_2Cl_2 , acetimidado, 18h, rt (4)

Figura 1. Preparação dos compostos **1** e **2**.

Foram obtidos espectros de RMN de ^1H para **1** e **2**. Foram observados acoplamentos a longa distância $^4J_{\text{HaHb}}$ com valores de 0,8 e 0,6 Hz para **1** e **2**, respectivamente. Este tipo de acoplamento ocorre em sistema rígidos, que no caso só é possível através da formação de ligação de hidrogênio entre a hidroxila e

o oxigênio do éter, formando um anel de 6 membros, evidência a favor da ligação de hidrogênio em **1**.

Foram realizadas otimizações de geometria para **1** e **2** em nível B3LYP/6-31+g(d,p) e uma análise eletrônica de orbitais de ligação (NBO).

Tabela 1. Energias de interações NBO (kcal mol^{-1}) para **1** e **2**.

	$LP_1(\text{O})? \sigma^*_{(\text{OH})}$	$E\sigma^*_{(\text{OH})}$	$E_{LP_1(\text{O})}$	ΔE^a	s (%)
1	6,4	15,3	-307,3	322,6	29%
2	5,2	15,6	-353,7	369,3	41%

$$^a \Delta E = E\sigma^*_{(\text{OH})} - E_{LP_1(\text{O})}$$

As distâncias para as ligações de hidrogênio formadas em **1** e **2** são 1,969 e 1,982 Å, respectivamente. Foi observado dos cálculos de NBO que a ligação de hidrogênio é mais intensa para **1**. Nesse caso a ligação de hidrogênio ocorre entre o orbital $LP_1(\text{O})$ e o orbital antiligante $\sigma^*_{\text{O-H}}$. Conforme pode ser visto na Tabela 1, o caráter s do $LP_1(\text{O})$ para a estrutura contendo silício é menor, comparado com o alquil éter, reforçando a diminuição da basicidade¹⁻² devido a delocalização eletrônica. Porém, a ligação de hidrogênio em **1** é mais forte que em **2**, isso ocorre por que a energia do orbital $LP_1(\text{O})$ para **1** é maior, diminuindo com isso o *gap* de energia entre os orbitais envolvidos na formação da ligação de hidrogênio.

Conclusões

Através dos resultados experimentais e da análise NBO, concluímos que a baixa basicidade do oxigênio no sililéter não reflete na sua capacidade de formação de ligação de hidrogênio.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro da FAPESP, CNPq e da CAPES.

¹ Shambayati, S.; Blake, J. F.; Wierschke, S. G.; Jorgensen, W. L.; Schreiber, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 697.

² Blake, J. F.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *56*, 6052.

³ Paton, R. S.; Goodman, J. M. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4299.

⁴ a) Dias, L. C.; Aguilár, A. M.; Salles Jr., A. G.; Steil, L. J.; Roush, W. R. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10461. b) Evans, D. A.; Côté, B.

Coleman, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10893. c) Paterson, I.; Gibson, K. R.; Oballa, R. M. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8585.