

Análise NBO dos Adutos de Diels-Alder de Ciclopentadieno e Benzoquinona: O Aduto *Exo* é de Fato o Produto Termodinâmico?

Cláudio Francisco Tormena^{1*} (PQ), Kleber Thiago de Oliveira² (PQ) e Valdemar Lacerda Jr.³ (PQ).

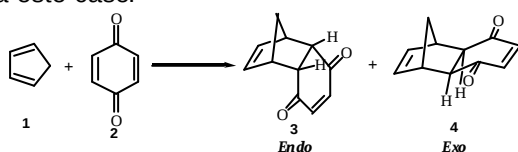
*E-mail: tormena@iqm.unicamp.br

¹Instituto de Química – UNICAMP-CP:6154 - CEP:13084-971 - Campinas-SP-Brasil; ²Departamento de Química – Universidade de Aveiro-Portugal; ³Departamento de Química-CCE-UFES-Brasil.

Palavras Chave: Diels-Alder, Estabilidade Termodinâmica, Endo/Exo, NBO.

Introdução

A reação de Diels-Alder continua a despertar o interesse de inúmeras áreas da ciência.¹ Desde sua descoberta em 1928 por Otto Diels e Kurt Alder² ela vem se destacando como uma das reações mais empregadas na química.³ Além da sua versatilidade do ponto de vista sintético, a reação de Diels-Alder é também um excelente modelo para muitos estudos de caráter teórico como a modelagem de estados de transição, curvas de reação (IRC) e interações orbitais.⁴ Há mais de 50 anos acredita-se que a teoria de FMO é capaz de explicar aspectos como régio e estereo-seletividade nestas reações.⁵ Há ainda alguns trabalhos que afirmam que a reação de Diels-Alder é relativamente sensível a efeitos estéricos⁶ no sentido de que as repulsões espaciais são responsáveis pela ausência de reatividade de algumas espécies, e, em geral, pela **menor** estabilidade termodinâmica dos adutos do tipo *endo*. Neste sentido, apresentamos um estudo bastante surpreendente de uma das reações de Diels-Alder mais antigas da literatura (Esquema 1)² e mostramos através de várias análises em alto nível de teoria que a idéia de maior estabilidade termodinâmica, geralmente conferida ao aduto *exo*,⁷ não está correta para este caso.



Esquema 1

Resultados e Discussão

Foram realizados cálculos teóricos para os adutos *endo* e *exo* em nível B3LYP/aug-cc-pVTZ, sendo obtido que o aduto *endo* é mais estável por uma diferença de energia de 0,3 kcal mol⁻¹ em relação ao *exo*. Para avaliar a estabilidade dos adutos foi feita uma análise da estrutura eletrônica através do método NBO, essa análise fornece todas as interações de orbitais presentes no sistema molecular, bem como suas energias. Em seguida, foram realizados novos cálculos de energia deletando (NBOdel) todas as interações de orbitais existentes nos adutos *endo* e *exo*. Com isso o aduto *exo* passou

a ser o mais estável, $\Delta E = 2,5$ kcal/mol em relação ao *endo*. Portanto, o aduto *endo* é estabilizado por interações de orbitais, e não desestabilizados como se acreditava,⁷ pois quando essas interações foram removidas, em ambos, sua energia passou a ser maior do que do *exo*.

Foram realizados também, cálculos para obtenção dos estados de transição, foi observado que o estado de transição para o aduto *endo* também é mais estável que o do *exo* por $\Delta E = 1,6$ kcal/mol, como sugerido para a formação de um produto (*endo*) cinético. A curva para o caminho da reação (IRC) foi calculada em nível B3LYP/6-31g(d,p) e está mostra claramente que a formação do aduto *endo* é favorecida em relação ao *exo*, sendo que a energia do *endo* é menor que do *exo*, ou seja, o produto termodinâmico não é o *exo* como relatado na literatura, mas sim o *endo*.

Conclusões

Através de uma análise teórica cuidadosa para reação estudada, concluímos que na reação de Diels-Alder apresentada, o aduto termodinamicamente favorecido é o *endo* e não o *exo*, como relatado na literatura.⁷ A maior estabilidade do *endo* se deve às interações de orbitais presentes nessa forma, pois quando as mesmas foram removidas o aduto *exo* passou a ser o mais estável.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹ a) Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A.; Montagnon, T.; Vassilikogiannakis, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1668. b) Auclair, K.; Sutherland, A.; Kennedy, J.; Witter, D. J.; Van den Heever, J. P.; Hutchinson, C. R.; Vederas, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11519. c) Pohnert, G. *ChemBio-Chem* **2001**, 2, 873.

² Diels, O.; Alder, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98.

³ Uma média de 3 publicações/dia nos últimos anos (Fonte: Web of Science).

⁴ de Oliveira, K. T. *Estudos Sintéticos e Teóricos sobre Anulenos e Baquenolidas* Tese de Doutorado, Departamento de Química da FFCLRP/USP **2006** (<http://artemis.ffclrp.usp.br/estudant.htm>)

⁵ Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, John Wiley & Sons, New York, 1998.

⁶ Fox, M. A.; Cardona, R.; Kiwiet, N. J. **J. Org. Chem.** **1987**, 52, 1469. b) Sauer, J.; Sustmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 779.

⁷ Carey, F.; Sudberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry, Part B*, 4th ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.