Estrutura cristalina e estudos de RMN de 2-tricloroacetilcicloexanonas

Alex F. C. Flores (PQ), Leandro M. Frigo (PG), Juliana L. Malavolta (IC), Lucas Pizzuti (PG), Luciana Piovesan (PG), Marcos A. P. Martins (PQ) e Rubia M. S. da Silva (PG). **e-mail: alexflores@smail.ufsm.br*

Núcleo de Química de Heterociclos (NUQUIMHE), Departamento de Química, CCNE, Universidade Federal de Santa Maria, Campus de Camobi, Santa Maria, RS, CEP 97105-900.

Palavras Chave: *triclorometil-b-dicetonas, 2-tricloroacetilcicloalcanonas, RMN ^{1}H, ^{13}C e ^{17}O .*

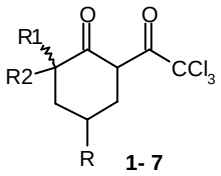
Introdução

Nosso grupo de trabalho tem grande interesse na síntese de dieletrófilos funcionalizados, potenciais precursores de heterociclos.[1] Dentre os sistemas em estudo as 2tricloroacetilcicloalcanonas despertaram atenção devido as suas peculiares características físico-químicas, contrastando completamente ao comportamento de compostos β-dicarbonílicos similares como as 2acetil cicloalcanonas ou as 2-trifluoracetilcicloalcanonas.[2] Por exemplo, a 2-acetilcicloexanona (**8**) e a 2-trifluoracetilcicloexanona (**9**) são líquidos nas condições ambientes e existem em grande concentração nas formas *cis* ceto-enol e/ou enol-enol.[3] Porém, nossos resultados demonstraram que a 2-tricloroacetilcicloexanona (**1**), um sólido cristalino nas condições ambientais, existe preferencialmente na forma ceto-ceto, tanto no arranjo cristalino, quanto nas soluções em diversos solventes.[2]

Nossos estudos também têm demonstrado que a acilação de 1,1-dimetoxicicloalcanos é o único método geral disponível para síntese de 2-tricloroacetilcicloalcanonas, podendo ser implementado para aplicação em larga escala.[3] Nesse trabalho apresentamos nossos resultados nas medidas de RMN ^{1}H, ^{13}C e ^{17}O para atribuição estrutural da série de β-dicetonas: 2-tricloroacetilcicloexanona (**1**), 4-*t*butil-2-tricloroacetilcicloexanona (**2**), 6-bromo-2-tricloroacetilcicloexanona (**3**), 6,6-dibromo-2-tricloroacetilcicloexanona (**4**), 6-bromo-4-*t*butil-2-tricloroacetilcicloexanona (**5**), 6,6-dibromo-4-*t*butil-2-tricloroacetilcicloexanona (**6**) e 6-tiociano-2-tricloroacetilcicloexanona (**7**) (Figura 1). Mostramos e discutimos também os dados de difração de raios-X dos compostos **2**, **4** e **7**.

Resultados e Discussão

Nos espectros de RMN ^{1}H de soluções em $CDCl_3$ a característica principal é o sinal do H-2 (metino entre as carbonilas) com δ 4,3 ppm nas β-dicetonas **1**, **2** e **7**, e δ 5,2 ppm nas β-dicetonas bromadas, na forma de dubleto de dubletos com valores de $^{2}J_{HH}$ que demonstram uma disposição axial desse hidrogênio (Figura 2). Os dados de RMN ^{13}C e ^{17}O, assim como os dados da difração de raios X confirmam a atribuição da estrutura ceto-ceto para a série de β-dicetonas **1– 7**.



1- 7

	1	2	3	4	5	6	7
R	H	*t*Bu	H	H	*t*Bu	*t*Bu	H
R1	H	H	Br	Br	Br	Br	SCN
R2	H	H	H	Br	H	Br	H

Figura 1. 2-tricloroacetilcicloexanonas estudadas.

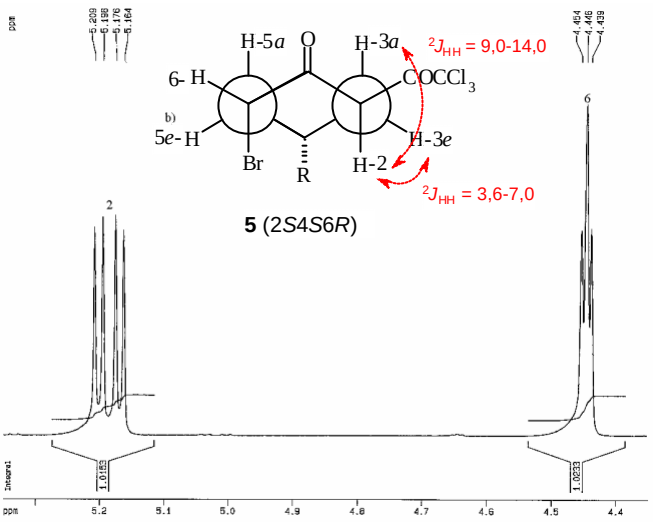


Figura 2. Forma característica do sinal para o H-2.

Conclusões

Os dados de RMN e da difração de raios-X demonstram que nas β-dicetonas **1– 7** as carbonilas ocupam planos ortogonais, sem a deslocalização ceto-enol comum em sistemas β-dicarbonílicos.

Agradecimentos

Aos financiamentos do CNPq, CAPES e FAPERGS.

[1] Martins, M. A. P.; Cunico, W.; Pereira, C. M. P.; Sinhorin, A. P.; Flores, A. F. C.; Bonacorso, H. G.; Zanata,, N. *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 391.

[2] Martins, M. A. P.; Brondani, S.; Leidens, V. L.; Flores, D. C.; Moura, S.; Zanatta, N.; Hörner, M. ; Flores, A. F. C. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1171.
[3] Rojas, A.; Perez-Encabo, A.; Herraiz-Sierra, I.; Blanco, C. A. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 448-454.