

Análise Conformacional de 2-halocicloheptanonas por IV e Cálculos Computacionais.

Thiago de Castro Rozada* (PG), Ernani Abicht Basso (PQ), Gisele de Freitas Gauze (PQ).

Universidade Estadual de Maringá - Avenida Colombo, 5790, Zona 07, Maringá - PR CEP 87020-900, *thiagorozada@hotmail.com

Palavras Chave: 2-halocicloheptanonas, infravermelho, cálculos teóricos.

Introdução

O estudo conformacional de ciclohexanonas e de outros anéis de seis membros tem sido amplamente realizado. No entanto, cicloalcanos e cicloacetonas superiores não tem recebido a mesma atenção. A dificuldade para esta classe de compostos surge das inúmeras possibilidades conformacionais existentes, devido ao aumento da flexibilidade em relação a anéis de seis membros.

Para a cicloheptanona, cálculos de mecânica molecular² indicam que existem duas famílias de conformações, a cadeira/cadeira-torcida e a barco/barco-torcida, sendo que a primeira família é a mais estável.

O objetivo deste trabalho é a síntese e o estudo, por meio de espectroscopia de infravermelho e de cálculos teóricos, do equilíbrio conformacional da 2-cloro (**1**) e 2-bromocicloheptanona (**2**) (Figura 1).

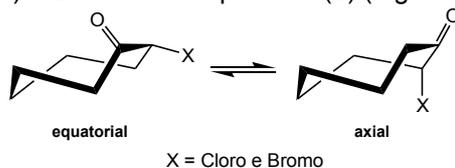


Figura 1. Equilíbrio conformacional 2-halocicloheptanona.

Resultados e Discussão

As análises de IV foram realizadas com soluções 0,03 mol.L⁻¹ utilizando uma cela de NaCl com caminho ótico de 0,5 mm para observar a banda da carbonila na região do estiramento fundamental (1800-1600 cm⁻¹) e cubeta de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm para a região do primeiro overtone (3500-3300 cm⁻¹). As soluções foram preparadas em solventes de diferentes polaridades de forma a observar o efeito do meio na preferência conformacional. A porcentagem dos confôrmeros foi determinada após a deconvolução das bandas na região do estiramento fundamental do grupo carbonila e no seu primeiro "overtone" (Figura 2), utilizando o programa WINSPEC.

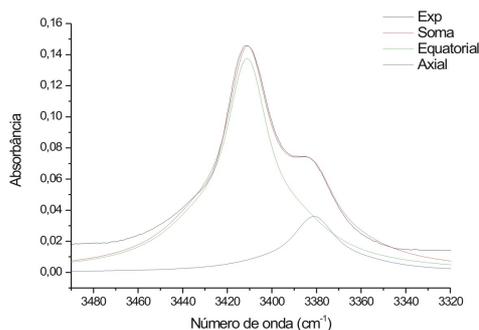


Figura 2. Deconvolução na região do primeiro overtone de **2** em CCl₄.

Os cálculos teóricos foram realizados utilizando a teoria DFT e o conjunto de base aug-cc-pVDZ, disponíveis no programa Gaussian03. Os resultados estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1. Porcentagem relativa para os confôrmeros das 2-halocicloheptanonas otimizadas no vácuo e em diferentes solventes.

Parâmetros	Cl		Br	
	eq	ax	eq	ax
Vácuo (%)	58	42	81	19
CCl ₄ (%)	68	32	87	13
CHCl ₃ (%)	77	23	91	9
CH ₃ CN (%)	85	15	94	6
Momento Dipolo ² (D)	3,8	2,7	3,8	2,8
Frequência ² (cm ⁻¹)	1772	1756	1765	1751

¹ B3LYP/aug-cc-pVDZ ² no vácuo

De acordo com estes dados, o confôrmero equatorial é majoritário no equilíbrio e absorve em uma frequência mais alta que o confôrmero axial. Utilizando os valores de frequência foi possível atribuir as bandas relativas a cada confôrmero no espectro de IV.

Os resultados obtidos a partir dos experimentos de IV mostraram que, para ambos os compostos, a porcentagem do confôrmero equatorial aumenta conforme aumenta a polaridade do solvente. Para **1**, o confôrmero equatorial corresponde a 54, 83 e 93% em CCl₄, CHCl₃ e CH₃CN respectivamente, e para **2** corresponde a 80, 88 e 95% do equilíbrio.

Esta tendência também é observada quando analisamos os dados obtidos a partir dos cálculos teóricos (Tabela 1). Ambas metodologias levam ao mesmo resultado, o aumento da polaridade do meio causa um aumento na preferência pelo confôrmero equatorial. Este resultado pode ser justificado comparando os momentos de dipolo dos confôrmeros equatorial e axial. O confôrmero equatorial apresenta um maior momento de dipolo (3,8 D) para ambos os compostos.

Conclusões

As análises de IV e os cálculos teóricos indicam que o confôrmero equatorial das 2-halocicloheptanonas estudadas é favorecido no equilíbrio, principalmente com o aumento da polaridade do solvente.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, DQI/UEM, ECO^{DM}.

¹ E. L. Eliel; S. H. Wilen; L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*. Wiley: New York, 1994.

² C. H. Langley; J. Lii; N. L. Allinger, *J. Comp. Chem.* 2001, 22, 1451.