

Conformação e estabilidade das haloidrinas derivadas do 3-careno

Thaís M. Barbosa* (IC) e Roberto Rittner (PQ)

Instituto de química, UNICAMP – Caixa Postal 6154 CEP-13084-862. g073752@iqm.unicamp.brPalavras Chave: *Análise conformacional, RMN, Cálculos teóricos*

Introdução

Carenos são monoterpenos que apresentam extrema importância do ponto de vista sintético como esqueleto básico na síntese de novos compostos.¹ Além da importância como esqueleto básico na síntese de produtos naturais,¹ o que chamou a atenção para o estudo do comportamento conformacional dos derivados do careno, foi o fato da possibilidade de avaliar o efeito do anel de 3-membros, ligado diretamente ao anel de seis membros, formando um sistema biciclo[4.1.0]. Assim, avaliou-se quais interações estereoeletrônicas são responsáveis pela estabilidade conformacional dos derivados do 3-careno. Os derivados do careno em estudo apresentam interações repulsivas (1,3-diaxiais), bem como, atrativas (ligação de hidrogênio). Com o estudo desse tipo de sistema será possível verificar a preferência conformacional dos grupos CH₃, OH e X (Cl e Br).

Resultados e Discussão

A formação da bromo e da cloroidrina derivadas do 3-careno se dão via formação do íon bromônio e clorônio, respectivamente (Figura 01).

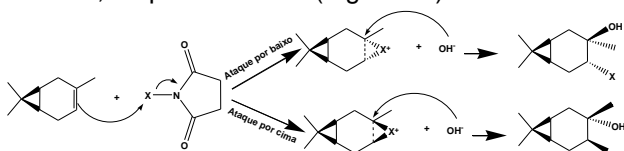


Figura 1. Representa o mecanismo de formação das haloidrinas a partir do 3-careno, onde X=Br ou Cl.

Através dos espectros de RMN de ¹H, ¹³C, DEPT 135 e dos mapas de contorno HSQC e NOESY, foi possível a atribuição inequívoca da estrutura das haloidrinas. Através dos valores de acoplamento ³J_{HH} observados para o hidrogênio ligado ao carbono contendo o halogênio, que são de 7,0 Hz e 11,0 Hz, concluí-se que os substituintes se encontram na posição *diequatorial*. Através das correlações obtidas do NOESY foi possível determinar a estereoquímica relativa dos compostos, a qual evidencia que a formação do íon bromônio/clorônio ocorre em posição oposta ao anel de três membros, levando as haloidrinas apresentadas na Figura 2. Espectros de RMN de ¹H em diferentes solventes foram obtidos, porém, nenhuma variação nos valores de ³J_{HH} foi observada, o que nos mostra que não há uma mudança conformacional. Assim, a forma *diequatorial* é a majoritária ou a única forma presente em solução.

Através de cálculos teóricos utilizando o funcional híbrido B3LYP e empregando as funções de base do tipo aug-cc-pVDZ disponíveis no pacote Gaussian03 obteve-se que o conformero *diequatorial* da bromoidrina é 0,5 Kcal mol⁻¹ mais estável que o conformero *diaxial* na fase isolada, enquanto que, o conformero *diequatorial* da cloroidrina é 0,2 Kcal mol⁻¹ mais estável. Como as diferenças de energia estão dentro do erro, cálculos mais sofisticados estão sendo realizados.

Para confirmar que o intermediário de menor energia é aquele no qual o íon bromônio/clorônio é formado em posição oposta ao anel de três membros, realizaram-se cálculos teóricos empregando as funções de base do tipo cc-pVDZ. Através deste, pode-se observar que o ataque por baixo leva a um íon bromônio 2,5 Kcal mol⁻¹ mais estável em relação ao ataque por cima. Já para a formação do íon clorônio, não foi possível otimizar a estrutura que representaria a formação do íon clorônio por cima, pois, sendo esta instável, houve quebra e formação de ligações que levaram a uma estrutura totalmente inesperada. Assim, comprova-se que ambas as haloidrinas obtidas são provenientes da formação do íon bromônio/clorônio por baixo. Por último, determinou-se através de cálculos de NBO-del, que as interações hiperconjugativas são as determinantes para a maior estabilização do conformero *diequatorial* em relação ao conformero *diaxial*, tanto para a cloroidrina, como para a bromoidrina.

Conclusões

A reação da *N*-cloro e *N*-bromosuccinimida com o careno leva a formação de apenas um diastereoisômero (Figura 2), sendo este mais estável em sua forma *diequatorial*. As interações hiperconjugativas são responsáveis pela estabilização desses conformeros.

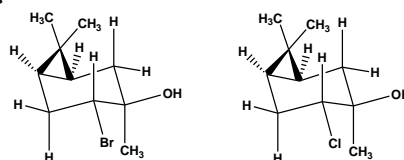


Figura 2. Bromoidrina e cloroidrina na sua forma mais estável.

Agradecimento



¹ a) J.G. da Silva, H.J.V. Barros, A. Balanta, A. Bolamos, M.L. Novoa, M. Reyes, R. Contreras, J. Carles Bayo'n, E.V. Gusevskaya, E.N. dos Santos, *Appl. Catal, A-General*, **2007**, 326, 219 ; b) F.Z. Macaev, A.V. Malkov, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 9.