

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

Thiago C. Rozada* (PG), Thaís F. A. Pavani (IC), Ernani A. Basso (PQ), Gisele F. Gauze (PQ).

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

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

Introdução

O estudo conformacional de ciclohexanonas e de outros anéis de seis membros tem sido amplamente realizado. No entanto, cicloalcanos e cicloalcanonas superiores receberam menos atenção,^{1,2} sendo que, no caso específico da análise conformacional de α -halocicloalcanonas superiores não foram encontrados quaisquer estudos recentes. As dificuldades para o estudo desta classe de compostos surgem das inúmeras possibilidades conformacionais existentes, devido ao aumento da flexibilidade em relação a anéis de seis membros.

Para a ciclooctanona, cálculos de mecânica molecular³ indicaram a conformação barco-cadeira com simetria C_1 como conformação mais estável.

O objetivo deste trabalho é a síntese e o estudo, por meio da espectroscopia no infravermelho e de cálculos teóricos, do equilíbrio conformacional da 2-cloro (**1**), 2-bromo (**2**) e 2-iodociclooctanona (**3**) (Figura 1).



Figura 1. Principais conformações para 2-halociclooctanonas X = Cl (**1**), Br (**2**) e I (**3**).

Resultados e Discussão

Foram realizadas análises no IV na região do estiramento fundamental ($1800-1600\text{ cm}^{-1}$) e primeiro overtone ($3500-3300\text{ cm}^{-1}$) da carbonila em solventes de diferentes polaridades (CCl_4 , CHCl_3 e CH_3CN) de forma a observar o efeito do meio na preferência conformacional. A porcentagem dos conformêros foi determinada após a deconvolução destas bandas utilizando o programa GRAMS (Figura 2).

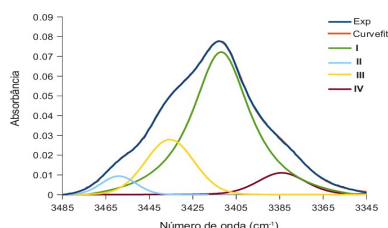


Figura 2. Deconvolução de **1** em CCl_4 no primeiro overtone.

Os cálculos teóricos foram realizados em B3LYP/aug-cc-pVDZ para as otimizações das estruturas, cálculos de frequência e cálculos de orbitais naturais de ligação (NBO) e MP2/6-311++G(3df,3dp) para o cálculo da energia relativa dos conformêros, utilizando o programa Gaussian03. Os resultados para **1** estão ilustrados na Figura 3.

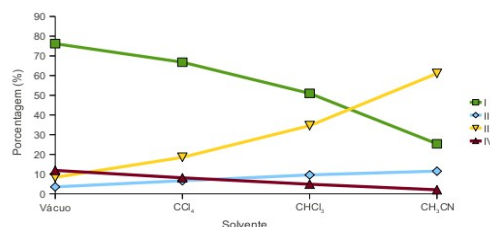


Figura 3. Porcentagem dos conformêros de **1** calculados em MP2/6-311++G(3df,3dp).

A análise de deconvolução de **1** mostrou uma preferência por I em todos os solventes, exceto em CH_3CN , onde III, que apresenta um grande momento de dipolo (4,39 D), passou a ser predominante, com 50% no equilíbrio contra 39% de I (3,52 D). Para **2**, o conformêro I (3,55 D) corresponde a 58, 65 e 54 % no equilíbrio em CCl_4 , CHCl_3 e CH_3CN respectivamente, enquanto que III (4,38 D) corresponde a 31, 35 e 46% respectivamente. Para **3**, o conformêro I representa 54, 69 e 70% no equilíbrio. Em todos os compostos, a população de dipolo, diminui conforme aumenta a polaridade do meio.

A mesma tendência foi observada nos cálculos de energia realizados, onde o aumento da polaridade do meio levou a um aumento da população dos conformêros com maior momento de dipolo (II e III), mas com predominância de I em todos os casos, com exceção de **1** em CH_3CN (Figura 3).

A preferência por I pode ser entendida através do efeito estabilizador ocasionado pelas interações entre os orbitais $\sigma_{\text{C-X}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$ e $\eta_{\text{X}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$ que são mais efetivas neste conformêro, devido ao ângulo diedro X-C-C=O favorável.

Conclusões

As análises de IV e cálculos teóricos indicaram a preferência por I nas 2-halociclooctanonas estudadas, com aumento da população dos conformêros com maior momento de dipolo de acordo com a polaridade do meio. A preferência por I pode ser atribuída as interações $\sigma_{\text{C-X}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$ e $\eta_{\text{X}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$ que são mais efetivas neste conformêro.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, PQU/UEM

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

² J. Dillen *THEOCHEM* 2010, 959, 62.

³ C. H. Langley, J. Lii, N. L. Allinger *J. Comp. Chem.* 2001, 22, 1451.