

Análise conformacional e efeito da ligação de hidrogênio intramolecular em *endo* e *exo* 2-flúor-biciclo[2,2,1]heptan-7-óis.

Fátima M. P. de Rezende^{1*} (IC), Matheus P. Freitas¹ (PQ), Marilua A. Moreira¹ (IC), Felipe R. Souza¹ (PG), Josué M. Silla¹ (IC), Regis T. Santiago¹ (IC).

* fp.rezende@bol.com.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-000, Lavras-MG.

Palavras Chave: Ligações de hidrogênio, análise conformacional, estabilidade.

Introdução

As ligações de hidrogênio são entendidas como ligações mais fracas que uma ligação química comum e podem ser encontradas em fase sólida, líquida e gasosa.¹ As ligações de hidrogênio envolvendo átomos de uma mesma molécula são chamadas de intramoleculares, tendo papel fundamental na estabilização das mesmas e como forças determinantes do isomerismo conformacional.² O presente trabalho teve como objetivo analisar as conformações e efeitos que regem a estabilidade conformacional do *endo* e *exo* 2-flúor-biciclo[2.2.1]heptan-7-ol (com hidroxila *anti* e *syn*) (Figura 1), através de cálculos teóricos.

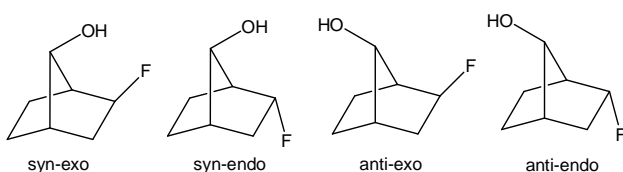


Figura 1. *Endo* e *exo* 2-flúor-biciclo[2.2.1]heptan-7-óis.

Resultados e Discussão

Construíram-se superfícies de energia potencial em nível HF/6-31g(d,p), para determinação dos confôrmeros mais estáveis (mínimos de energia), conforme Figura 2.

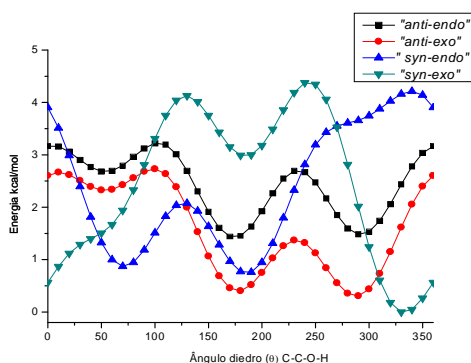


Figura 2. Superfície de energia potencial.

Os mínimos da PES foram otimizados em nível MP2/aug-cc-pvdz (Tabela 1), utilizando o programa Gaussian 03 W,³ encontrando-se destaque para um mínimo de energia no isômero “*syn-exo*”, que não se tem para os isômeros “*syn-endo*”, “*anti-endo*” e

“*anti-exo*”; isso ocorreu pelo fato de haver ligação de hidrogênio intramolecular OH...F, que contribui para a estabilização desse confôrmero por cerca de 2.9 kcal mol⁻¹; em contrapartida, o confôrmero “*syn-exo*” com ângulo diedro H-O-C-C igual a 181.0°, possui o maior valor de energia pelo fato dos pares de elétrons livres do oxigênio estarem voltados para o flúor, ocorrendo repulsão estérica e eletrostática. Para os demais compostos, o hidrogênio hidroxílico tem impedimento geométrico para estabelecer ligação de hidrogênio com F e, portanto, a estabilidade dos seus confôrmeros é regida, principalmente, por efeitos estéricos e eletrostáticos.

Tabela 1. Valores de energia otimizados com os respectivos ângulos diedro.

Isômero	θ	Energia (kcal/mol)
<i>anti-endo</i>	53.7°	2.26
<i>anti-endo</i>	178.0°	1.65
<i>anti-endo</i>	288.2°	1.60
<i>anti-exo</i>	283.2°	0.21
<i>anti-exo</i>	182.0°	0.31
<i>anti-exo</i>	55.5°	1.55
<i>syn-exo</i>	181.0°	2.92
<i>syn-exo</i>	330.0°	0.00
<i>syn-endo</i>	72.4°	1.40
<i>syn-endo</i>	183.7°	1.32

Conclusões

Modelos rígidos permitiram avaliar o efeito da ligação de hidrogênio intramolecular OH...F. Comparando-se as energias relativas do mínimo global “*syn-exo*” com os demais mínimos de energia, conclui-se que essa ligação de hidrogênio contribui para a estabilização conformacional do compostos modelo por cerca de 0,5 a 1,5 kcal mol⁻¹.

Agradecimentos

Ao CNPQ pela bolsa de IC e a FAPEMIG.

¹ Steiner, T.; Saenger, W. Acta Crystal. A, 49, 379, 1993.

² Filho, E. B. A. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

³ Frisch, M. J. et al. Gaussian 03W, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.