Estudo teórico por DFT do equilíbrio ceto-enólico da tetracetona 3,4-diacetil-hexano-2,5-diona.

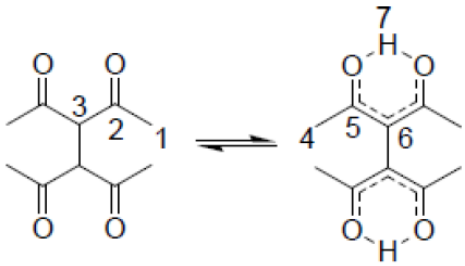
Rafaela T. P. Sant'Anna[1] (IC), Queli A. A. Passos[2] (PQ), Roberto B. Faria[1] (PQ), Sergio P. Machado[1] (PQ) (faria@iq.ufrj.br)

[1]Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ
[2]Fundação Técnico Educacional Souza Marques

Palavras Chave: *DFT, equilíbrio ceto-enólico, tetracetona, RMN*

Introdução

Durante a síntese de pirróis altamente substituídos empregando a síntese de Paal-Knorr[1], foram obtidas algumas tetracetonas através da dimerização de dicetonas empregando nitrato cérico amoniacal. Naturalmente, cada etapa da síntese exigia o isolamento e caracterização do produto. No caso específico da tetracetona 3,4-diacetil-hexano-2,5-diona (1), os espectros de RMN em $CDCl_3$ apresentaram picos em δ 2,01 (s, 6H), 2,35 (s, 6H), 4,75 (s, 1H), 16,79 (s, 1H) para o RMN H-1 (400 MHz) e δ 23,8; 31,0; 67,9; 108,3; 192,9; 201,2 no RMN C-13 (100 MHz). Estes resultados podem ser explicados considerando-se a presença simultânea das formas ceto e enólica desta tetracetona, sendo necessário atribuir o pico em δ 16,79 no RMN H-1 ao H enólico posicionado de maneira equidistante dos dois oxigênios, conforme mostrado na estrutura (2).



(1) (2)

Uma vez que enóis como em (2) não são comuns, o objetivo deste trabalho foi o de calcular este isômero para verificar se ele é estável, bem como calcular a constante de equilíbrio para este equilíbrio ceto-enólico.

Os cálculos foram realizados com o programa Spartam 10, empregando-se a teoria do funcional de densidade, DFT, com o funcional híbrido B3LYP e funções de base 6-31*. Na obtenção das geometrias de equilíbrio foram utilizados 23 confôrmeros diferentes como estruturas de partida. Os cálculos considerando o efeito dos solventes água, DMSO, DMF, Et_2O e tolueno empregaram o método contínuo SM8. Os valores das funções termodinâmicas também obtidos com o Spartam 10.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para energia no vácuo mostraram que o isômero (1) é mais estável que o (2). Entretanto, para todos os solventes considerados o isômero (2) foi o mais estável, sendo que em Et_2O, que tem uma constante dielétrica próxima do valor para o $CHCl_3$, o valor calculado para a constante de equilíbrio a 298 K (baseado nos valores calculados para as energias livres de Gibbs) foi de 30,8. O enol com o H mais próximo de um dos oxigênios também foi calculado, mas se mostrou menos estável que o isômero (2). A geometria optimizada, de menor energia do enol (2) apresentou os planos que contêm os dois oxigênios ligados a um mesmo H enólico de cada metade da molécula em planos perpendiculares, de forma que as metilas ficaram o mais afastadas possível.

Conclusões

Os resultados dos cálculos teóricos DFT sustentam a interpretação dada aos espectros de RMN de H-1 e C-13 da tetracetona 3,4-diacetil-hexano-2,5-diona que considera a presença das formas ceto e enólica, sendo esta com os H equidistantes dos oxigênios. Disso resultam apenas 4 picos no RMN H-1, dois para cada isômero, conforme observado experimentalmente.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ.

[1] Passos, Q.A.A., "Reações orgânicas em água: adições de Michael e formação de pirróis altamente substituídos", Tese de Doutorado, Instituto de Química-UFRJ, 2010.