

Ligação de hidrogênio hiperconjugativa como principal mecanismo de transmissão de $^1J_{(O)H...F}$ em *syn-exo*-2-flúor-biciclo [2.2.1] heptan-7-ol

Fátima M. P. de Rezende^{1*} (IC), Marilua A. Moreira¹ (IC), Rodrigo A. Cormanich² (PG), Matheus P. Freitas¹ (PQ).

*fp.rezende@bol.com.br

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

2-Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970, Campinas-SP.

Palavras Chave : Ligação de hidrogênio, acoplamento $^1J_{F,H(O)}$, 2-flúor-norbornan-7-ol.

Introdução

Ligações de hidrogênio (L.H.) intra e intermoleculares desempenham um papel importante na determinação do arranjo molecular, propriedades e reatividade de uma grande diversidade de estruturas em sistemas químicos e biológicos.¹ Enquanto a estrutura I da Figura 1 apresenta L.H. intramolecular F...HO, as moléculas II, III e IV não exibem a referida interação atrativa.²⁻⁵ No entanto, o 2-flúor-fenol (IV) apresenta uma constante de acoplamento $^{1TS}J_{F,H(O)}$ de cerca de 5 Hz, a qual foi atribuída à sobreposição de nuvens eletrônicas do F e do H hidroxílico.⁵ Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo avaliar a existência de L.H. no composto *syn-exo*-2-flúor-biciclo [2.2.1] heptan-7-ol (2-flúor-norbornan-7-ol, Fig. 2), através de cálculos NBO e AIM, bem como verificar se o caminho de transmissão do provável acoplamento $^1J_{F,H(O)}$ para esse composto alifático é a L.H. F...HO.

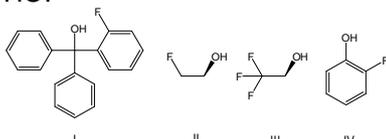


Figura 1. Compostos estudados na literatura quanto à existência de ligação de hidrogênio F...HO.

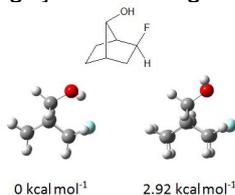


Figura 2. Composto estudado computacionalmente.

Resultados e Discussão

O *syn-exo*-2-flúor-biciclo [2.2.1] heptan-7-ol apresenta dois mínimos de energia (Figura 1), otimizados em nível B3LYP/aug-cc-pVDZ. Segundo os cálculos NBO (em nível B3LYP/aug-cc-pVDZ), uma importante contribuição hiperconjugativa correspondente à L.H. F...HO foi encontrada (4 kcal mol⁻¹ para $n_F \rightarrow \sigma^*_{OH}$) para o mínimo de energia global (conformero com a hidroxila voltada para o átomo de flúor). Cálculos AIM corroboram a formação da L.H., com base nos valores de ρ e $\nabla^2\rho$

estabelecidos por Popelier.⁶ As dependências angulares de $^1J_{F,H(O)}$ (calculados em nível B3LYP/EPR-III) e da interação $n_F \rightarrow \sigma^*_{OH}$ (Figura 3) são congruentes ($R^2 = 0,97$) e, portanto, a L.H. F...HO descreve bem o referido acoplamento. Para certificar que o mecanismo de transmissão do acoplamento $^1J_{F,H(O)}$ é, de fato, a L.H. F...HO, o caráter s dos orbitais não-ligantes do flúor (LP_F) foram analisados por NBO; interações atrativas (como L.H.) aumentam o caráter s, enquanto interações repulsivas (como sobreposição de nuvens eletrônicas) diminuem o caráter s. Os valores de caráter s dos orbitais $LP_F(1)$, $LP_F(2)$ e $LP_F(3)$ para o conformero que não exibe L.H. são 71,8%, 0,4% e 0,0%, enquanto os respectivos valores para o conformero que exibe L.H. são 71,8%, 0,0% e 1,0%. Portanto, interação atrativa predomina levemente sobre interação repulsiva.

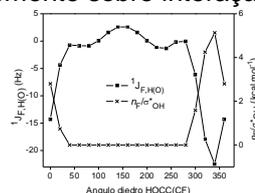


Figura 3. Dependência angular de $^1J_{(O)H,F}$ e $n_F \rightarrow \sigma^*_{OH}$.

Conclusões

A L.H. intramolecular F...HO é o principal mecanismo de transmissão do acoplamento no 2-flúor-norbornan-7-ol. Sugere-se que o mecanismo de transmissão de $^1J_{F,H(O)}$ no 2-flúor-fenol seja diferente porque L.H. formando anéis de 5 membros dificilmente ocorre; no 2-flúor-norbornan-7-ol, a L.H. forma anel de 6 membros.

Agradecimentos

À FAPEMIG e ao CNPQ.

- Nudelman, N. S.; Alvaro, C. E. S. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 1067.
- Takemura, H.; Kaneko, M.; Sako, K.; Iwanaga, T. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2004.
- Souza, F. R.; Freitas, M. P. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *964*, 155.
- Senent, M. L.; Niño, A.; Muñoz-Caro, C.; Smeyers, Y. G.; Domínguez Gomez, R. Orza, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10673.
- Cormanich, R. A.; Moreira, M. A.; Freitas, M. P.; Ramalho, T. C.; Anconi, C. P. A.; Rittner, R.; Contreras, R. H.; Tormena, C. F. *Magn. Reson. Chem.* **2011**, *49*, 763.
- Koch, U.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A* **1995**, *99*, 9747.