

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

Instituto de química, UNICAMP – Caixa Postal 6154 CEP-13084-862. thais.unicamp@hotmail.com

## INTRODUÇÃO

Carenos são monoterpenos que apresentam extrema importância como esqueleto básico na síntese de novos compostos.<sup>1</sup> Além da sua importância na síntese de produtos naturais,<sup>1</sup> o que chamou a atenção para o estudo do comportamento conformacional das halodrinas e dialo-derivados do 3-careno, foi a possibilidade de se avaliar o efeito do anel de 3-membros, ligado diretamente ao anel de seis membros, formando um sistema biciclo[4.1.0].

## OBJETIVOS

Avaliar quais interações estereoeletrônicas são responsáveis pela estabilidade conformacional dos derivados do 3-careno. Com base em resultados prévios para sistemas semelhantes tais como: 2-halociclohexanóis<sup>2</sup>, espera-se que as halodrinas derivadas do 3-careno apresentem interações repulsivas (1,3-diaxiais), bem como, atrativas (ligação de hidrogênio). Enquanto que para os dialo-derivados espera-se apenas as interações repulsivas (1,3-diaxiais). Com o estudo desse tipo de sistema será possível verificar a preferência conformacional dos grupos CH<sub>3</sub>, OH e X (Cl e Br).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A formação da bromo- e da cloro-idrina derivadas do 3-careno se dão via formação do íon bromônio e clorônio, respectivamente (Figura 1).

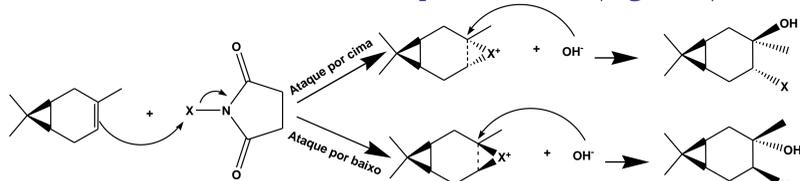


Figura 1. Mecanismo de formação das halodrinas a partir do 3-careno, onde X=Br ou Cl.

O mecanismo para obtenção dos dialo-derivados do 3-careno se dá do mesmo modo acima (Figura 1), porém a fonte de Br é o Br<sub>2</sub> e de cloro é o Cl<sub>2</sub>. Através dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, DEPT 135 e dos mapas de contorno HSQC e NOESY, foi possível a atribuição inequívoca da estrutura tanto das halodrinas, como dos dialo-derivados do 3-careno. Através dos valores de acoplamento <sup>3</sup>J<sub>H4H5e</sub> e <sup>3</sup>J<sub>H4H5a</sub> observados, que são de 7,0 Hz e 11,0 Hz respectivamente, concluí-se que os substituintes se encontram na orientação *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 estruturas apresentadas na Figura 2. Espectros de RMN de <sup>1</sup>H em diferentes solventes foram obtidos, porém nenhuma variação nos valores de <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> 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.

## ASPECTOS COMPUTACIONAIS

Para corroborar os resultados de RMN, realizaram-se cálculos teóricos em nível B3LYP/aug-cc-pVDZ através do programa Gaussian03. Através destes, pode-se observar que o ataque por baixo leva a um íon bromônio 2,5 Kcal mol<sup>-1</sup> 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 halodrinhas obtidas são provenientes da formação do íon bromônio/clorônio por baixo.

Através de cálculos teóricos em nível B3LYP/aug-cc-pVDZ observou-se que o conformero *diequatorial* é mais estável que o *diaxial* em fase isolada, para ambos os derivados, corroborado os dados experimentais que somente a forma *diequatorial* é estável (Figura 2).

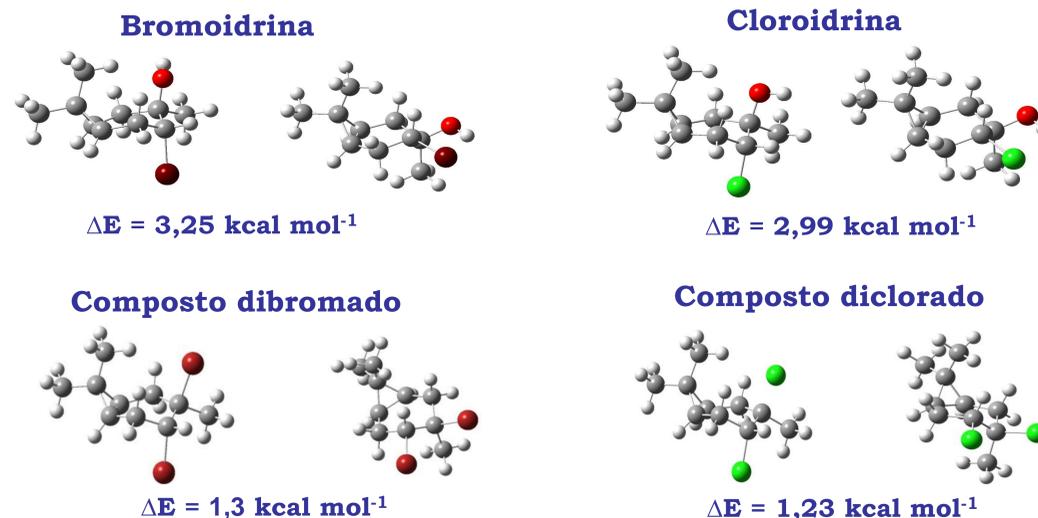


Figura 2. Estrutura das halodrina e dialo-derivados, respectivamente

Para avaliar se a estabilidade da forma *diequatorial* é devido às interações hiperconjugativas presentes nessa forma ou às interações estéreas presentes na forma *diaxial*, foi realizado uma análise NBO deletando (NBO-del) todas as interações hiperconjugativas nas duas conformações. Após a deleção a conformação *diaxial* passou a ser mais estável que a *diequatorial*, comprovando que a maior estabilidade da forma *diequatorial* é devido as interações hiperconjugativas.

A *priori* acredita-se que a ligação de hidrogênio é a interação responsável pela maior estabilização da forma *diequatorial* das halodrinhas, porém, resultados preliminares de QTAIM<sup>3</sup> mostraram que não há formação da ligação de hidrogênio X---H-O (X = Cl e Br), como esperado.

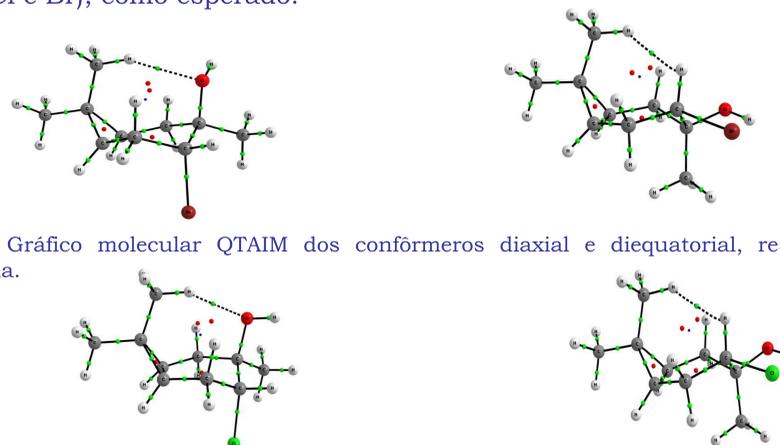


Figura 3. Gráfico molecular QTAIM dos conformeros diaxial e diequatorial, respectivamente, da bromoidrina.

Figura 4. Gráfico molecular QTAIM dos conformeros diaxial e diequatorial, respectivamente, da cloroidrina.

## CONCLUSÃO

A reação da N-cloro e N-bromosuccinimida com o 3-careno leva a formação de apenas um diastereoisômero, sendo este mais estável em sua forma *diequatorial*, proveniente do ataque por baixo. As interações hiperconjugativas são responsáveis pela estabilização desses conformeros. O mesmo ocorre para do dialo-derivados do 3-careno.

## REFERÊNCIAS

- 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*, **326**, 219 (2007); b) F.Z. Macaev, A.V. Malkov, *Tetrahedron*, **62**, 9 (2006)
- 2 M.P. Freitas, R. Rittner, C.F. Tormena, R.J. Abraham, *Spectrochim. Acta A*, **61**, 1771 (2005).
- 3 R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.