

Estudo Experimental e Teórico do Equilíbrio Ceto-Enólico do Etil-2-oxociclohexano carboxilato

Karoline Belomo

Prof. Dr. Francisco Paulo dos Santos

Introdução

Equilíbrios ceto-enólicos têm sido extensivamente estudados através de diferentes técnicas espectroscópicas. Dentre tais técnicas podemos destacar a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A espectroscopia de RMN é uma importante ferramenta para estudos de equilíbrios ceto-enólicos, pois pode fornecer informações da transferência de prótons entre as espécies presentes. Não obstante, a partir da intensidade relativa dos sinais das formas ceto e enólica no espectro de RMN de ^1H , é possível observar qual das formas é predominante em uma dada temperatura. Podemos destacar também, que os deslocamentos químicos dos ^1H na forma enólica fornecem importantes informações com respeito à formação de ligações de hidrogênio inter e intramolecular.¹

Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar o equilíbrio ceto-enólico do 2-ciclohexanocarboxilato de etila (Figura 1), através da espectroscopia de RMN e cálculos teóricos. Através dos cálculos e da espectroscopia de RMN, entenderemos os fatores que ditam a estabilidade de cada uma das formas existente no equilíbrio ceto-enólico, e as proporções destas formas em diferentes solventes.

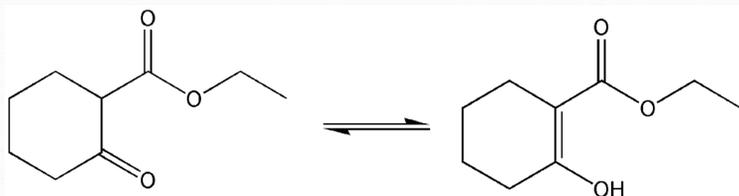


Figura 1. Formas ceto-enólico do 2-ciclohexanocarboxilato de etila.

Cálculos teóricos e experimentos de RMN

Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian09. As geometrias dos compostos foram otimizadas com a molécula isolada, com o método MP2²/aug-cc-pVTZ.³ A forma enólica e os conformeros da forma ceto tiveram as suas superfícies de energia potencial (PES) calculadas utilizando o método teórico MP2 com função de base aug-cc-pVTZ. As geometrias mais estáveis obtidas com a PES foram otimizadas aplicando o método MP2, e utilizando as funções de bases de aug-cc-pVTZ. Os cálculos de solvatação foram realizados considerando o solvente implícito, utilizando o método de PCM.

Os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro Bruker Avance-IIHD operando em uma frequência de 400MHz para Hidrogênio, utilizando uma sonda BBFO com gradiente de campo em z. Todos os espectros foram obtidos na temperatura de 298K. Os deslocamentos químicos foram referenciados em ppm com relação aos sinais dos solventes CDCl_3 (δ 7,26 no ^1H), D_2O (δ 4,79 no ^1H), CD_3CN (δ 1,94 no ^1H) $\text{DMSO}-d_6$ (δ 2,50 no ^1H), Acetona (δ 2.05 no ^1H) e Diclorometano (δ 5,3 no ^1H)

Resultados e Discussão

Os experimentos de RMN mostraram que o percentual das formas ceto e enólica variam conforme o solvente utilizado. Na Tabela 1 podemos observar os resultados experimentais observados através dos espectros de RMN de Hidrogênio.

Tabela 1: Percentuais, obtidos experimentalmente, das formas ceto e enólica em diferentes solventes.

Solvente	% Ceto	%Enol
DMSO	37,74	62,26
Acetonitrila	22,54	77,46
Acetona	30,69	69,30
Diclorometano	22,07	77,92
Clorofórmio	21,70	78,30

Em seguida foram feitos cálculos teóricos para entender a estabilidade e o efeito do solvente nas formas ceto e enólica. Os cálculos teóricos de solvatação mostraram a mesma tendência observada nos resultados experimentais, corroborando que as geometrias encontradas estão descrevendo adequadamente o sistema químico. A Tabela 2 apresenta os resultados teóricos.

Tabela 2: Percentuais teóricos para as formas ceto e enólica em diferentes solventes.

Solvente	% Ceto	%Enol
DMSO	38,31	61,68
Acetonitrila	30,36	69,95
Acetona	30,32	69,67
Diclorometano	13,08	89,92
Clorofórmio	4,97	95,08

A Figura 2 mostra as geometrias otimizadas para as formas ceto e enólica. Os cálculos de solvatação foram realizados considerando a acetonitrila como solvente.

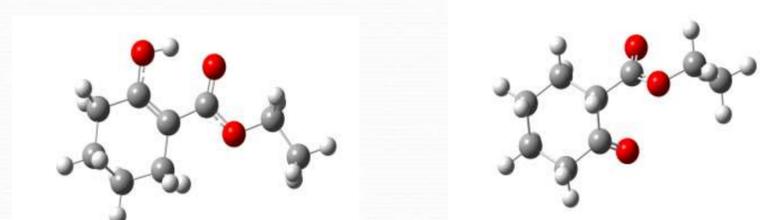


Figura 2. Formas ceto e enólica otimizadas em acetonitrila do 2-ciclohexanocarboxilato de etila.

Conclusão

Podemos concluir que o solvente afeta a proporção das formas ceto e enólicas. Porém, este efeito não está relacionado com a polaridade do solvente. E também, os cálculos teóricos podem ser uma importante ferramenta para o entendimento dos fatores que governam o equilíbrio ceto-enólico.

Referências bibliográficas

- 1 - R. M. Claramunt, C. Lopez, M. D. Santa María, D. Sanz, J. Elguero, Prog. NMR Spectrosc. 49 (2006) 169-206.
- 2 - S. Saebo and J. Almlöf, Chem. Phys. Lett., 154 (1989) 83-89.
- 3 - T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys., 90 (1989) 1007-23.