

Análise conformacional do *cis*-2-OMe, 2-SMe e 2-SeMe-cicloexanol: uma investigação teórica e experimental

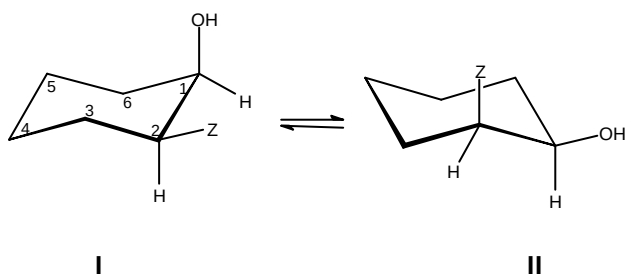
Ernani Abicht Bass (PQ), Cleverson Cassero Bocca* (PG) e Rafael Mosquetta (IC)

Universidade Estadual de Maringá. Avenida Colombo, 5790 CEP 87020-900 · Maringá · Paraná · Brasil (44) 3261-4332. *cleversoncbocca@yahoo.com.br

Palavras Chave: Análise conformacional, RMN, cálculos teóricos

Introdução

O termo análise conformacional usualmente abrange muitos aspectos, sendo que dois deles devem receber uma atenção especial: Determinação da geometria molecular incluindo a energia relativa dos conformeros e as forças que controlam a estabilidade conformacional. Um dos métodos mais utilizados para a determinação da constante conformacional são os experimentos de RMN à baixas temperaturas¹. Com o avanço da química computacional uma grande variedade de trabalhos foram desenvolvidos nesta área, focando principalmente efeitos clássicos (estéricos e eletrostáticos). O presente trabalho tem como objetivo a análise conformacional do *cis*-2-OMe (**1**), 2-SMe (**2**) e 2-SeMe-cicloexanol (**3**) aplicando experimentos de RMN e cálculos teóricos.



Z = OMe (**1**), SMe (**2**) e SeMe(**3**)

Resultados e Discussão

Após sintetizados, todos os compostos foram caracterizados através da RMN de ¹H e de ¹³C (uni e bidimensionais). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 300, operando a 300.06 MHz para o ¹H e 75.46 MHz para o ¹³C. Os espectros foram obtidos em soluções de ca. 20 mg cm⁻³. Os espectros de ¹³C à baixa temperatura foram obtidos em um Bruker DPX 300 operando a 75.47 MHz para o ¹³C em acetona-d₆ a 200-210 K, os deslocamentos químicos estão compilados na Tabela 1. Através da medida das integrais e da Equação 1 encontramos os valores de 63.0, 80.8 e 72.4% para o conformero (I), para (**1**), (**2**) e (**3**) respectivamente.

Tabela 1. Deslocamentos químicos (ppm) à baixa temperatura (200-210 K) para os compostos (**1**), (**2**) e (**3**).

Atom	d (ppm)					
	(1)		(2)		(3)	
	I	II	I	II	I	II
C ₁	64.9	71.7	72.6	66.0	68.6	72.3
C ₂	81.4	79.6	50.9	53.1	46.1	50.3
C ₃	25.9	27.0	27.0	29.5	28.6	29.2
C ₄	24.7	24.9	26.7	25.0	28.7	27.6
C ₅	19.6	19.4	19.5	20.7	19.5	21.7
C ₆	31.1	30.0	33.1	30.8	36.3	36.4
CH ₃	55.1	56.4	13.4	16.5	2.60	4.90

$$N_1/N_2 = e^{-\Delta E/RT}$$

Equação (1)

Utilizando o programa Gaussian² 03 (B3LYP/aug-ccpvdz) otimizamos as estruturas dos conformeros para todos os compostos. Os resultados teóricos foram concordantes com o experimental, sendo o conformero (I) energeticamente favorecido em todos os casos. A explicação desta preferência pode ser dada pela existência de uma ligação de hidrogênio intramolecular (O-H...Z), a qual foi comprovada por cálculos de NBO. A energia de interação entre o par de elétrons livre do heteroátomo (n_X) e o orbital σ* da ligação O-H é de 1,38, 3,14 e 4,56 kcal/mol para (**1**), (**2**) e (**3**) respectivamente. Esta interação não está presente no conformero (II).

Conclusões

O equilíbrio conformacional dos compostos (**1**), (**2**) e (**3**) foram investigados através de métodos teóricos e experimentais. As porcentagens dos conformeros foram obtidas através da RMN à baixa temperatura. Os dados teóricos foram concordantes com os experimentais. Os cálculos de NBO mostraram que a ligação de hidrogênio intramolecular é responsável pela preferência conformacional neste tipo de sistema.

Agradecimentos

CAPES

CENAPAD

1. Zefirov, N. S.; Subotin, O. A.; Sergeev, N. M.; Gurvich, L. G.; Org. Chem. USSR **1975**, 11, 2265.
2. Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch *et al.* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.

