

Diferença entre a Ligação de Hidrogênio Intramolecular NH---O e OH---N no Equilíbrio Conformacional de alguns Cicloexanos 1,3 Dissubstituídos

*Paulo Roberto de Oliveira (PQ),¹ Lucas Gelain Martins (IC),² Michel Caldato (IC),² Ernani Abicht Basso (PQ)² e Roberto Rittner (PQ).¹ e-mail: pro@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, UNICAMP, Cidade Universitária Zeferino Vaz s/n, Campinas-SP, CEP: 13083-970.¹
Departamento de Química, UEM, Av Colombo 5790, Maringá-Pr CEP: 87020-900.²

Palavras Chave: Análise Conformacional, RMN de ¹H, Ligação de Hidrogênio Intramolecular

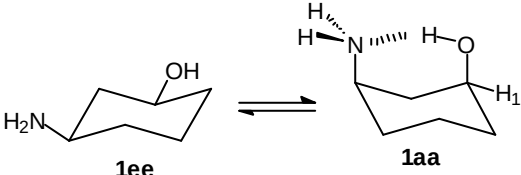
Introdução

Estudos recentes, relacionados aos cicloexanos 1,3-dissubstituídos, tem demonstrado que o equilíbrio conformacional é alterado com a mudança do solvente e concentração, quando ocorre a formação das ligações de hidrogênio intramoleculares (LHI).¹⁻³ Este estudo está sendo desenvolvido para verificar a influência das ligações NH---O e OH---N sobre o equilíbrio conformacional dos compostos **1** e **2**.

Resultados e Discussões

Observou-se através da Tabela 1, que o equilíbrio conformacional do composto *cis*-3-aminocicloexanol (**1**) é afetado pela LHI, visto que as constantes de acoplamento (³J_{HH}) do hidrogênio H1 variam com o solvente.

Tabela 1 Constantes de acoplamento (³J_{HH}, Hz) do hidrogênio H1, frações molares (X_{ee}) e energia livre (ΔG_{ee-aa}) do isômero *cis* do composto **1**, em solventes de diferentes constantes dielétricas (ε).

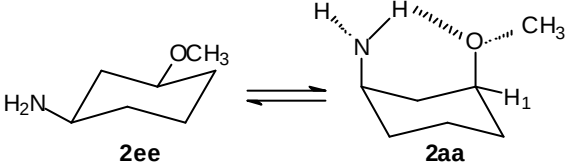


Solvente	ε	³ J _{H1/H2a} ou ³ J _{H1/H6a}	X _{ee}	ΔG
CCl ₄	2,24	7,46	0,47	0,06
CDCl ₃	4,81	8,32	0,60	-0,23
C ₂ D ₂ Cl ₄	8,50	8,47	0,62	-0,28
Acetona-d ₆	20,70	8,45	0,61	-0,28
CD ₃ CN	37,50	9,87	0,82	-0,89
Piridina-d ₅	12,40	10,29	0,88	-1,18
DMSO-d ₆	46,70	10,64	0,93	-1,53

Em solventes apolares (CCl₄) o conformêro diaxial (**1aa**) corresponde a 53% no equilíbrio, devido à

estabilização provocada pela LHI. Conforme ocorre a mudança de um solvente menos para um mais polar, o conformêro diequatorial (**1ee**) aumenta no equilíbrio, chegando a 93% em DMSO. Para o *cis*-3-amino-1-metoxicicloexano (**2**), os valores de ³J_{HH} não variam com a mudança do solvente menos para o mais polar. Consequentemente, a proporção do conformêro **2ee** é maior que 91%, em todos os casos.

Tabela 2 Constantes de acoplamento (³J_{HH}, Hz) do hidrogênio H1, frações molares (X_{ee}) e energia livre (ΔG_{ee-aa}) do isômero *cis* do composto **2**, em solventes de diferentes constantes dielétricas (ε).



Solvente	ε	³ J _{H1/H2a} ou ³ J _{H1/H6a}	X _{ee}	ΔG
CCl ₄	2,24	10,78	0,94	-1,66
CDCl ₃	4,81	11,04	0,98	-2,19
C ₂ D ₂ Cl ₄	8,50	10,85	0,95	-1,77
Piridina-d ₅	12,40	10,99	0,97	-2,05
Acetona-d ₆	20,70	11,12	0,99	-2,52
CD ₃ CN	37,50	11,15	0,99	-2,71
DMSO-d ₆	46,70	11,13	0,91	-1,39

Conclusões

Estes resultados mostram que a ligação de hidrogênio que determina a estabilização do conformêro diaxial **1aa** é a feita através do grupo hidroxila (OH---N). A LHI (NH---O) não é forte o suficiente para deslocar o equilíbrio em favor do conformêro **2aa** (menos estável), apesar do grupo OCH₃ deixar os pares de elétrons não ligantes mais disponíveis para fazer a LHI, do que o grupo OH.¹

Agradecimentos

A FAPESP e a CAPES, pelo apoio financeiro.

¹Oliveira, P. R. e Rittner, R. *Spectrochim. Acta A*, **2005**, 61, 1737.

² Oliveira, P. R.; Ribeiro, D. S. e Rittner, R. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 513.

³ Oliveira, P. R. e Rittner, R. *J. Mol. Struct.*, in press.