

Estudo conformacional em *trans*-cicloexanos 1,2-dihalossustituídos, através de RMN e cálculos teóricos.

Raphael Bellis de Sousa* (IC), Thiago Pinheiro da Silva (IC), Álvaro Cunha Neto (PQ), Cláudio Francisco Tormena (PQ). * bellischemistry@gmail.com

Instituto de Química, UNICAMP, Caixa Postal 6154, 13084-971, Campinas – SP.

Palavras chaves: Conformação; RMN; DFT.

Introdução

O estudo conformacional em derivados do cicloexano, no qual dois substituintes podem ocupar as posições *axial* ou *equatorial*, é um dos mais importantes tópicos em stereoquímica relativa de compostos cíclicos. Nosso grupo de pesquisa tem reportado uma série de estudos a respeito do equilíbrio conformacional em cicloexanos *trans*-1,2-dissubstituídos utilizando dados de espectros de RMN a baixa temperatura e cálculos teóricos.^{1,2}

Resultados e Discussão

Neste trabalho, foi realizada a análise conformacional dos derivados *trans*-dihalogenados do cicloexano (Figura 1) através de RMN, cálculos teóricos de constante de acoplamento³ e análise NBO (*natural bond orbital*).

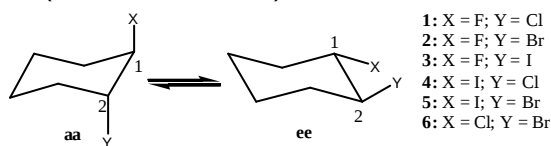


Figura 1. *trans*-1,2-dihalocicloexanos.

A Tabela 1 mostra a diferença de energia calculada entre os conformeros e também as constantes de acoplamento $^3J_{\text{H1H2}}$ calculadas e experimentais.

Tabela 1 Energia relativa (kcal mol⁻¹) e constantes de acoplamento $^3J_{\text{H1H2}}$ (Hz) para os compostos estudados.

	$^3J_{\text{H1H2}}(\text{exp.})^a$	diaxial		diequatorial	
		ΔE	$^3J_{\text{H1H2}}$	ΔE	$^3J_{\text{H1H2}}$
1	8,42	0,1	3,77	0,0	9,51
2	8,50	0,2	4,01	0,0	10,05
3	9,47	0,4	3,51	0,0	10,20
4	7,60	0,0	3,36	0,9	11,07
5	8,79	0,0	3,72	1,5	11,51
6	9,40	0,0	3,73	0,8	10,98

^a Obtido à 298 K.

Os compostos fluorados (**1-3**) apresentam uma energia ligeiramente menor (Tabela 1) para as conformações *diequatoriais* (**ee**) em relação à conformação *diaxial* (**aa**), enquanto que para os compostos (**4-6**), a estabilidade conformacional é maior para a conformação (**aa**).

Os valores experimentais de constante de acoplamento foram combinados com os valores calculados (J_{aa} e J_{ee}) a partir da Equação (1), podendo-se obter o equilíbrio conformacional para os compostos estudados.

$$J_{\text{exp}} = J_{\text{aa}}n_{\text{aa}} + J_{\text{ee}}n_{\text{ee}}; \text{ onde } n_{\text{aa}} + n_{\text{ee}} = 1. \quad (1)$$

A Tabela 2 mostra os dados obtidos pela equação acima para a conformação (**aa**) e os resultados obtidos pela integração dos sinais dos experimentos de RMN à baixa temperatura (183 K), utilizando CD₂Cl₂ como solvente.

Tabela 2. Relação (n_{aa}) entre os conformeros obtidos teoricamente e experimentalmente.

	calculado	experimental
1	0,19	0,19
2	0,25	0,13
3	0,89	*
4	0,55	0,62
5	0,65	0,76
6	0,78	0,93

* Experimento ainda não realizado.

Os cálculos de interações de orbitais (NBO) indicam que a conformação *diaxial* é estabilizada por uma doação de densidade eletrônica do par de elétron livre de um halogênio X_1 para o orbital antiligante da ligação C-Y ($n_{X_1} \rightarrow \sigma^*_{C_2Y_2}$). Esta interação aumenta do composto **1** (1,61 kcal mol⁻¹) para o composto **6** (2,04 kcal mol⁻¹). A estabilidade da conformação *diequatorial* presente nos compostos fluorados é explicada pela forte interação de doação do átomo de flúor para os orbitais antiligantes $s^*_{C_1H_1}$, $s^*_{C_1C_2}$ e $s^*_{C_1C_6}$. Estas mesmas interações se tornam mais fracas ao longo dos compostos **4-6**.

Conclusões

Através da metodologia descrita, foi possível determinar as interações que regem a preferência conformacional para os *trans*-cicloexanos 1,2-dihalossustituídos.

Agradecimentos

Agradecimentos à FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Tormena, C. F.; et. al.; *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 295.

² Freitas, M. P.; et. al. *Spectrochim. Acta A* **2005**, 61, 1771.

³ Tormena, C. F.; *Magn. Reson. Chem.* **2007**, 45, 590.