

Análise conformacional de 2-halo-metilenocicloexanos: Um estudo experimental e teórico.

Pedro R. Anizelli* (PG), Álvaro C. Neto (PQ) e Cláudio F. Tormena (PQ). *pranizelli@iqm.unicamp.br

Instituto de Química - UNICAMP, CP 6154, CEP 13084-971 Campinas - SP.

Palavras Chave: Metilenocicloexano, Análise conformacional, RMN

Introdução

A investigação de propriedades conformacionais é uma área muito importante da química fundamental experimental. Entre os sistemas estudados, os anéis de seis membros são de grande importância devido a sua abundância e como unidade estrutural de muitos produtos naturais.¹

Resultados e Discussão

No presente trabalho foi realizado um estudo experimental e teórico do comportamento conformacional dos 2-halo-metilenocicloexanos (Fig. 1).

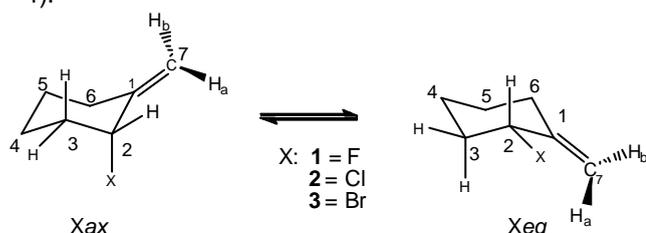


Figura 1. Equilíbrio conformacional para os 2-halo-metilenocicloexanos.

Os compostos estudados foram sintetizados conforme procedimentos descritos na literatura.²⁻⁵ Os espectros de RMN de ¹H foram obtidos em CDCl₃ e as constantes de acoplamento ³J_{H₂H₃ foram medidas diretamente dos espectros e estão listadas na Tabela 1.}

Todos os cálculos teóricos foram realizados empregando o funcional híbrido B3LYP com diferentes conjuntos de bases, para as geometrias e as energias dos conformêros mais estáveis foi empregado a base aug-cc-pVDZ, enquanto para a análise NBO a base cc-pVDZ foi empregada. Para as constantes de acoplamento ³J_{H₂H₃ foram empregadas as bases EPR-III para os átomos de C e H e cc-pVDZ para os átomos de F, Cl e Br, empregando o programa Gaussian03.}

As frações molares dos conformêros (n_{Xax} e n_{Xeq}), no equilíbrio mostrado na Figura 1, podem ser determinadas através da seguinte equação:⁶

$$J_{exp} = J_{Xax}n_{Xax} + J_{Xeq}n_{Xeq}$$

Onde J_{Xax} e a constante de acoplamento calculada (³J_{H₂eqH₃eq}) para o Xax; J_{Xeq} , a constante de acoplamento calculada (³J_{H₂axH₃ax}) para o conformêro Xeq. Para todos os 2-halo-metilenocicloexanos, podemos observar na Tabela 1 que existe uma

predominância do conformêro Xax em CDCl₃. O derivado **3** apresentou a maior energia relativa (1,9 kcal mol⁻¹) entre *Brax* e *Breq*, onde o conformêro com o bromo na posição *axial* é a única conformação encontrada. O derivado **2** (Fig. 1) de menor energia relativa (1,2 kcal mol⁻¹), o conformêro *axial* predomina com 90%. No caso do derivado **1**, o que apresentou a menor energia relativa (0,3 kcal mol⁻¹), o conformêro *axial* predomina com 55%.

Tabela 1. Constantes de acoplamento ³J_{H₂H₃ experimentais, calculadas (Hz) e fração molar n_{Xax} para os compostos 1-3.}

	1	2	3
³ J _{H₂H₃*}	7,33	3,82	2,89
³ J _{H₂eqH₃eq}	3,78	3,16	3,41
³ J _{H₂axH₃ax}	11,88	12,82	13,3
n_{Xax}	0,56	0,93	1

* Valores experimentais (Hz)

Para o conformêro Xax, estão presentes as interações hiperconjugativas $\pi(C_1-C_7) \rightarrow s^*(C_2-X_{ax})$ e $s(C_3-H_{ax}) \rightarrow s^*(C_2-X_{ax})$ as quais estabiliza e favorece a forma Xax no equilíbrio (Fig. 1), outro fator que favorece a forma Xax é a interação repulsiva $s(C_7-H_a) \rightarrow (LP_3X_{eq})$ encontrada somente no conformêro Xeq, a qual desestabiliza essa forma, favorecendo também o conformêro Xax.

Conclusões

A predominância do conformêro *axial* para os derivados 1-3 (Tabela 3) está de acordo com o valor de energia relativa a favor de Xax. Os fatores que favorecem essa conformação são as interações estereoeletrônicas hiperconjugativas atrativas para o Xax e as interações repulsivas para o Xeq.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹ Eiel, E. L.; Samuel, H. W.; Doyle, M. P. "Basic Organic Stereochemistry", Editado por Wiley-interscience, John Wiley & sons **2001**.

² Guss, C. O.; Rosenthal, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2549

³ Eisenbraun, E. J. *Org. Syntheses* **1973**, Coll. Vol. 5, 310

⁴ Gaoni, Y.; Tomazic, A.; Potigijeter, E. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2943

⁵ Allinger, J.; Allinger, N. L. *Tetrahedron* **1958**, *2*, 64

⁶ Abraham, R. J.; Bretschneider, E. em "*Internal rotation in molecules*". Editado por Orville-Thomas, W. J., John Wiley & sons **1974**.