

Estudo Computacional de [2.2] Ciclofanos Fluorados.

Luana Cristina Macedo (IC), Sergio Emanuel Galembeck (PQ)*. *segalemb@usp.br

Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto – SP.

Palavras Chave: Ciclofanos, aromaticidade, energias relativas.

Introdução

Os ciclofanos apresentam inúmeras aplicações importantes, e são úteis em síntese orgânica, química supramolecular e na construção de dispositivos para a ótica não linear.¹ A descrição computacional dos ciclofanos menores é dificultada pelas intensas interações transanulares.

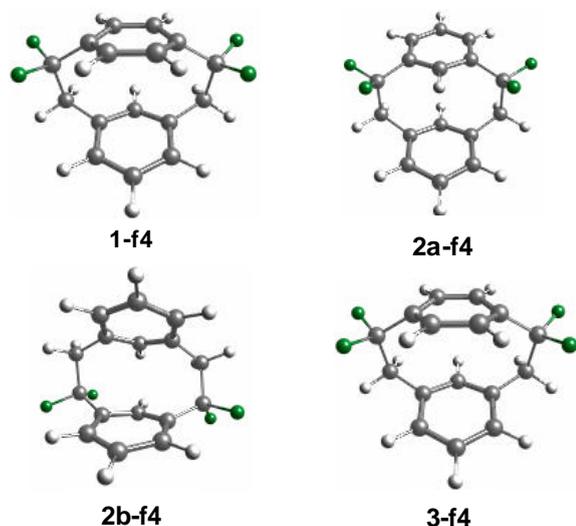


Figura 1 – Estruturas dos compostos estudados
O presente trabalho tem por objetivo analisar a estrutura eletrônica dos [2.2] ciclofanos difluorados em um dos carbonos de cada uma das pontes etilênicas, (figura 1). Analisaram-se as geometrias, estabilidades relativas e aromaticidades

Resultados e Discussão

GEOMETRIA

Os parâmetros geométricos dos conformêros foram calculados com o modelo B3LYP/6-31+G(d,p). Nota-se que os comprimentos de ligação C-C do anel diminuem no isômero **1-f4**, se comparados aos comprimentos de ligação do composto não substituído. Para os demais conformêros, os comprimentos de ligação GC do anel sofreram um pequeno acréscimo, e os das pontes etilênicas uma diminuição. Os valores das distâncias interanulares permaneceram praticamente constantes.

AROMATICIDADE

Os valores de HOMA são determinados principalmente pelo termo EN, uma vez que o termo GEO é aproximadamente zero. Isso indica que ocorre um alongamento ou encurtamento dos comprimentos

de ligação frente aos parâmetros padrão. Os [2.2] ciclofanos substituídos nas pontes apresentam valores de HOMA ligeiramente inferiores aos do benzeno. Isto indica que não apenas a presença de pontes etilênicas, mas também o empilhamento de anéis aromáticos faz com que a variação dos comprimentos de ligação GC frente ao padrão seja ligeiramente intensificada.

Tabela I. HOMA, EN, GEO para os sistemas aromáticos.

Compostos	Anel I			Anel II		
	HOMA	EN	GEO	HOMA	EN	GEO
(1-f4)	0.960	0.036	0,004	0,955	0,042	0,004
(2a-f4)	0.966	0.034	0,000	0,957	0,042	0,001
(2b-f4)	0.972	0,027	0,001	0,961	0,039	0,000
(3-f4)	0.956	0,043	0,001	0,967	0,030	0,002

REAÇÕES ISODÉSMICAS

De acordo com as energias relativas calculadas, a ordem de estabilidade segue a seqüência **2a-f4** > **3-f4** > **2b-f4** > **1-f4**. O conformêro **2a-f4**, possui maior estabilidade devido à disposição relativa de seus anéis aromáticos, que minimizam a repulsão eletrônica entre as nuvens π .

As energias de tensão SE(IR), foram obtidas através das reações isodésmicas. Os valores de SE(IR) indicam que as pontes no isômero **1-f4** são as mais tencionadas e as menos tencionadas são a de **2a-f4**. Por outro lado, **2b-f4** e **3-f4** apresentam tensões nas pontes etilênicas próximas. Este fato pode ser atribuído ao fato desses isômeros apresentarem similaridade nas disposições relativas de seus anéis aromáticos.

Conclusões

A aromaticidade é influenciada pela proximidade dos anéis aromáticos, devido à modificação da densidade eletrônica nos anéis.

De acordo com os dados obtidos através das reações isodésmicas, a molécula **1-f4** apresenta maiores tensões em suas pontes etilênicas, e **2a-f4** menor tensão.

São observadas variações significativas nos comprimentos de ligação do isômero *para*, que diminuem se comparados aos do composto não substituído.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES/PROAP.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

¹ *Modern Cyclophane Chemistry* Gleiter, R, Hopf, H., Ed.; Wiley-VCH, **2004**.