

Estudo do equilíbrio conformacional para o Bromo-Silacicloexano através da RMN e cálculos teóricos.

Amanda Rossetti* (IC), Francisco Paulo dos Santos (PG), Cláudio Francisco Tormena (PQ)

¹Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154 CEP 13084-971 - Campinas-SP. *E-mail: amanda_ro7@yahoo.com.br

Palavras Chave: Análise conformacional, Cálculos Teóricos, RMN.

Introdução

O termo **Análise Conformacional** abrange dois aspectos amplos: determinação da estrutura molecular e energia relativa de cada conformero e tentar encontrar quais interações controlam a relativa estabilidade de uma conformação frente outra¹. O trabalho mais recente sobre equilíbrio conformacional em Silacicloexanos monosubstituídos foi realizado para o Fluor-Silacicloexano,² mostrando que a conformação *axial* é mais estável que a *equatorial*. Esse comportamento é diferente daquele observado para o seu análogo Fluorcicloexano.¹

O objetivo deste trabalho é estudar o equilíbrio conformacional para o Bromo-Silacicloexano através de RMN e cálculos teóricos. Para isto, o composto foi sintetizado e os espectros de RMN obtidos. Os cálculos teóricos foram realizados utilizando o programa Gaussian 03.³ A geometria de cada conformero foi otimizada na fase vapor em nível de teoria MP2/aug-cc-pVTZ.

Resultados e Discussão

Os cálculos de otimização mostraram que no equilíbrio conformacional do Bromo-Silacicloexano o conformero *axial* é 1,1 kcal mol⁻¹ mais estável que o conformero *equatorial* (Fig.1).

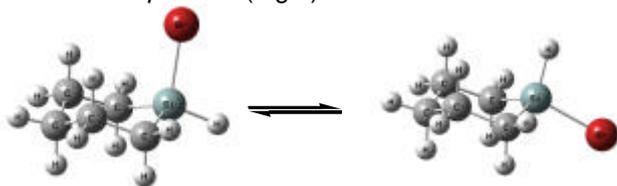


Figura 1. Equilíbrio conformacional do Bromo-Silacicloexano.

A diferença de energia obtida com os cálculos para a molécula isolada do Bromo-Silacicloexano forneceu uma população de 86,4% do conformero *axial*, comportamento inverso do Bromocicloexano¹.

A Figura **2A** mostra a expansão do sinal do espectro de RMN de ¹H para o hidrogênio ligado diretamente ao átomo de silício, onde é possível observar que a forma do sinal pode caracterizar uma conformação *axial*, na qual o hidrogênio adota a orientação *equatorial*. Em **2B**, foi realizada uma simulação do espectro obtida a partir dos valores calculados teoricamente das constantes de acoplamento e das frações molares dos conformeros. Os valores calculados de ³J_{HH} foram 1,35 e 2,12 Hz e ⁴J_{HH} de 0,49 e 1,19 Hz. A semelhança do sinal simulado com o experimental confirma que as populações obtidas teoricamente estão muito próximas do que realmente existe no equilíbrio conformacional, pois o sinal simulado é dependente da fração molar obtida no cálculo teórico.

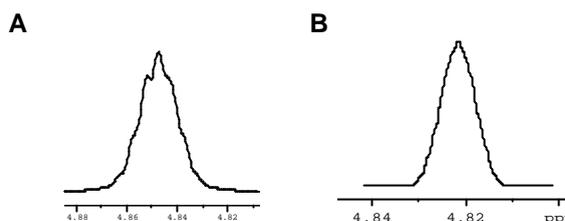


Figura 2. Comparação dos sinais do H ligado ao Si no Bromo-Silacicloexano.

Para tentar explicar o comportamento conformacional observado foram realizados cálculos de NBO⁴. A análise dos cálculos NBO para os dois conformeros mostrou que as interações hiperconjugativas exercem um pequeno efeito na estabilidade do conformero *axial*, pois as energias das interações dos conformeros são semelhantes. Após a realização de cálculos de energia com a remoção das interações hiperconjugativas observou-se que não houve variação do comportamento conformacional. Dessa forma, outros efeitos, tais como interações através do espaço encontradas em Metilcicloexanos,⁵ estão sendo analisados para tentar explicar o comportamento conformacional observado para este composto e outros derivados.

Conclusões

Podemos concluir com estes resultados que o Bromo-Silacicloexano apresenta comportamento conformacional inverso ao Bromocicloexano e que as interações hiperconjugativas não são a principal regra na estabilidade conformacional observada.

Agradecimentos

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

¹ E.L. Eliel, S.H. Wilen, L.N. Mander, Stereochemistry of organic compounds, 24-42, 743 (1994)

² L.B. Favero, B. Velino, W. Caminati, I. Arnason, A. Kvaran, J. Phys. Chem. A, 110, 9995-9999 (2006)

³ Frisch, M. J.; et al.; Gaussian 03, Revision D.02, Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2004.

⁴ Carpenter, J. E.; Weinhold, F.; J. Mol. Struct. THEOCHEM **1988**, 169, 41.

⁵ F. Cortes-Gusman, J. Hernandez-Trujillo, G. Cuevas, *J. Phys. Chem. A.*, *107*, 9253 (2003).