

Interações Intermoleculares em *trans*-2-azido-cicloexanol: Análise Conformacional por RMN, FTIR e Cálculos Teóricos

Ulisses Zonta de Melo^{1*} (IC), Kelly Cristina Ribeiro¹ (IC), Rodrigo Meneguetti Pontes¹ (PQ), Gisele de Freitas Gauze¹ (PQ) e Ernani Abicht Basso¹ (PQ) *ulissesmelzotan@hotmail.com

¹ Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá. Av. Colombo, 5790 – Maringá, PR.

Palavras Chave: 2-azido-cicloexanol, efeito do solvente, cálculos teóricos.

Introdução

Muito do que se conhece hoje sobre análise conformacional veio do estudo de cicloexanos substituídos.⁽¹⁾ Análises espectroscópicas e cálculos teóricos têm sido usados nos estudos das interações presentes nesse sistema, como ligações de hidrogênio e formação de dímeros.

O grupo azida está presente em uma série de compostos e reações com relevância bioquímica, por exemplo, em reações de ciclização da cadeia lateral para restrição estrutural de peptídeos.⁽²⁾ Algumas glicosilazidas agem como doadoras em reações de transglicosilação.⁽³⁾ A preferência conformacional e as interações intermoleculares podem influenciar a reatividade desses compostos, sendo a avaliação dessas propriedades necessária para a elucidação de mecanismos reacionais e para o aprimoramento de métodos sintéticos.

Neste trabalho realizou-se um estudo teórico e espectroscópico do comportamento conformacional e das interações intermoleculares do *trans*-2-azido-cicloexanol (Fig. 1) em solução.

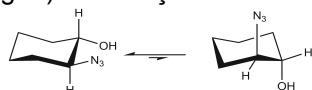


Figura 1: Equilíbrio conformacional.

Resultados e Discussão

O valor médio da constante de acoplamento $^3J_{H1/H2}$ para o *trans*-2-azido-cicloexanol é 12Hz (CDCl₃, 299 K), indicando que tais hidrogênios estão em posição axial e, portanto, o conformero mais estável é o diequatorial (Fig. 1). Através do programa Gaussian 03 realizou-se uma série de cálculos para determinar a estrutura molecular desse composto, tanto em fase vapor (M05-2X/6-311++G(d,p)) como em solução (nível IEF-PCM-M05-2X/6-31+G(d,p)). O conformero diequatorial é 2,4 kcal.mol⁻¹ mais estável que o diaxial. Os dados do conformero diequatorial, bem como seus rotâmeros mais estáveis (Fig. 2), estão na Tabela 1.

O espectro no IV do composto puro apresenta uma banda estreita em 2097 cm⁻¹, relativo ao estiramento assimétrico do nitrogênio central do grupo azida; e uma alargada em 3370 cm⁻¹, referente a ligação O-H. Quando o espectro é adquirido em CCl₄ a banda da azida não sofre perturbações significativas, porém a banda da hidroxila muda bruscamente: desdobrando-se em duas bandas estreitas e três largas (Fig. 2). As estreitas têm frequência maior que o composto puro, indicando a presença de hidroxilas livres, isto é, sem interagir por uma ligação de hidrogênio. As bandas alargadas, por sua vez, têm frequências próximas à do composto puro, situação em que as interações intermoleculares são in-

tensas. Para avaliar quantitativamente esse efeito, adquiriu-se espectros em concentrações diferentes: 0,01; 0,05; 0,1 e 0,3 mol.L⁻¹ (Fig. 2). A população de cada banda (determinada por deconvolução no programa GRAMS) e sua frequência experimental e calculada estão na Tabela 1. Para determinar as estruturas que correspondem as bandas de menor frequência realizou-se para o dímero cálculos análogos aos dos monômeros.

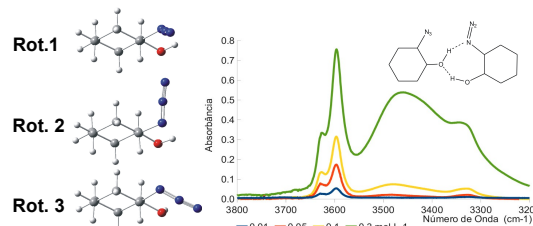


Figura 2: Rotâmeros mais estáveis (esq.), espectros no IV em solução de CCl₄ em várias concentrações (inf. dir.), e dímero (sup. dir.).

Tabela 1. Diferença de energia (kcal.mol⁻¹) e parâmetros dos rotâmeros mais estáveis e do dímero.

Rot.	ΔE	μ (D)	Pop. (%)	Freq. Calc. (cm ⁻¹)	Freq. Exp. (cm ⁻¹)
1	0,00	2,5	71	3600	3597
2	0,93	4,3	15	3634	3627
3	0,97	2,6	14	3599	3597
Dím.	-0,80	1,6	-	3456 ^a 3497 ^b	3420 ~ 3390 3490 ~ 3470

^a O-H...O; ^b O-H...N

A banda da azida não sofre alterações significativas quando se passa do composto puro para a solução. Isso indica que as interações principais ocorrem entre as hidroxilas. Os cálculos apontam como favorável o dímero no qual um grupo OH de uma molécula está em ponte com dois substituintes da outra molécula (Fig. 2).

Os espectros em solventes como THF e MeCN apresentam uma banda larga na região da hidroxila, indicando que, em meio polar, a associação com o solvente ou a dimerização são majoritários. A força da ligação de hidrogênio é diretamente proporcional a concentração.

Conclusões

A população da espécie predominante em solução (dímeros ou monômeros) é afetada pela concentração e pelas características do solvente.

Agradecimentos

DQI - UEM, CNPq e Fundação Araucária.

1. Eliel, E. L.; Wilen, S. H.; Mander, L. N. *Stereochemistry of Organic Compounds*; Wiley: New York, 1994.
2. Cantel, S. *et al. JOC*, **2008**, 73(15), 5663.
3. Kren, V. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1514.