

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 outra.¹ O trabalho mais recente sobre equilíbrio conformacional em Silacicloexanos monossustituídos foi realizado para o Fluor-Silacicloexano,² mostrando que a conformação *axial* é mais estável que a *equatorial*.

O objetivo deste trabalho é estudar o equilíbrio conformacional para o Cloro-Silacicloexano através da RMN e cálculos teóricos. Para isto, o composto foi sintetizado e os espectros de RMN foram obtidos. Os cálculos teóricos foram realizados utilizando o programa GAUSSIAN03.³ 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 da molécula isolada mostraram que no equilíbrio conformacional do Cloro-Silacicloexano (Fig. 1) o conformero *axial* é 0,8 kcal mol⁻¹ mais estável que o conformero *equatorial*, o que fornece uma população de 79,3% do conformero *axial*. Nos cálculos de otimização em solvente, utilizando-se o modelo PCM, o conformero *axial* passa a ser 0,1 kcal mol⁻¹ mais estável que o *equatorial*, fornecendo uma população de 54,6% do conformero *axial*.

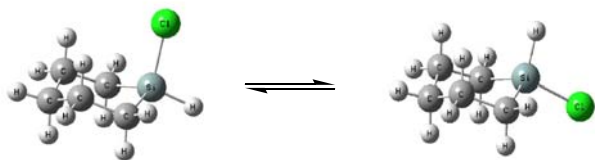


Figura 1. Equilíbrio conformacional do Cloro-Silacicloexano.

A Figura 2A mostra a expansão do sinal do espectro de RMN de ¹H para o hidrogênio ligado diretamente ao átomo de silício, em 4,85 ppm. 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, no solvente CDCl₃. Os valores calculados de ³J_{H₁H₂ foram 1,67 e 0,67 Hz e de ⁴J_{H₁H₃ foram 1,90 e 1,22 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.}}

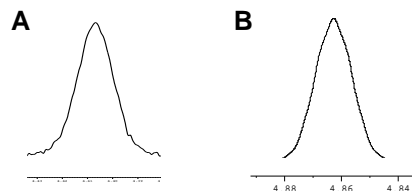


Figura 2. Comparação dos sinais do H ligado ao Si no Cloro-Silacicloexano.

Para tentar explicar o comportamento conformacional observado foram realizados cálculos de NBO⁴. A análise desses cálculos mostrou que as interações hiperconjugativas exercem um pequeno efeito na estabilidade do conformero *axial*, pois as energias das interações dos conformeros são semelhantes (Tab. 1). 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 repulsivas estão sendo analisados para tentar explicar o comportamento conformacional observado para este composto e outros derivados.

Tabela 1. Principais interações hiperconjugativas (kcal mol⁻¹) dos conformeros *axial* e *equatorial* do Cloro-Silacicloexano.

<i>Axial</i>		<i>Equatorial</i>	
Interações	Energia	Interações	Energia
$\sigma_{\text{Si-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Si-Cl}}$	5,13	$\sigma_{\text{Si-H}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Si-Cl}}$	4,73
$n_{\text{Cl}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Si-H}}$	8,12	$n_{\text{Cl}} \rightarrow \sigma^*_{\text{Si-H}}$	8,67
	$\Sigma = 13,25$		$\Sigma = 13,40$

CONCLUSÃO

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

REFERÊNCIAS

- E.L. Eliel, S.H. Wilen, L.N. Mander, Stereochemistry of organic compounds, 24-42, 743 (1994)
- L.B. Favero, B. Velino, W. Caminati, I. Arnason, A. Kvaran, J. Phys. Chem. A, 110, 9995-9999 (2006)
- Frisch, M. J.; et al.; Gaussian 03, Revision D.02, Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2004.
- Carpenter, J. E.; Weinhold, F.; J. Mol. Struct. THEOCHEM 1988, 169, 41.