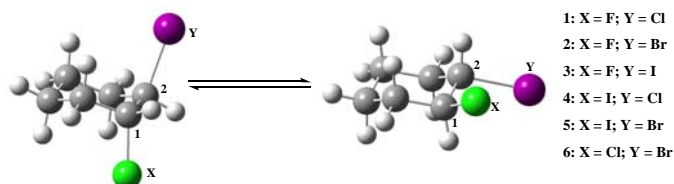


## Introdução

O estudo conformacional em derivados do cicloexano, no qual dois substituintes podem ocupar as posições *axial* ou *equatorial*, é um dos mais importantes tópicos em estereoquímica relativa de compostos cíclicos. Nosso grupo de pesquisa tem reportado uma série de estudos a respeito do equilíbrio conformacional em cicloexanos *trans*-1,2-dissubstituídos utilizando dados de espectros de RMN a baixa temperatura e cálculos teóricos.<sup>1,2</sup>

## Resultados e Discussão

Neste trabalho, foi realizada a análise conformacional dos derivados *trans*-dihalogenados do cicloexano (Esquema 1) através de RMN, cálculos teóricos de constante de acoplamento<sup>3</sup> e análise NBO (*natural bond orbital*).



Esquema 1. Equilíbrio conformacional entre os dois principais conformêros dos compostos *trans*-dihalogenados do cicloexano.

A Tabela 1 mostra a diferença de energia calculada entre os conformêros e também as constantes de acoplamento  $^3J_{\text{H1H2}}$  calculadas e experimentais.

Tabela 1. Energia relativa (kcal mol<sup>-1</sup>) e constantes de acoplamento  $^3J_{\text{H1H2}}$  (HZ) para os compostos estudados.

|   | $^3J_{\text{H1H2}}(\text{exp.})^a$ | <i>diaxial</i> |                     | <i>diequatorial</i> |                     |
|---|------------------------------------|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|   |                                    | $\Delta E$     | $^3J_{\text{H1H2}}$ | $\Delta E$          | $^3J_{\text{H1H2}}$ |
| 1 | 8,42                               | 0,1            | 3,77                | 0,0                 | 9,51                |
| 2 | 8,50                               | 0,2            | 4,01                | 0,0                 | 10,05               |
| 3 | 9,47                               | 0,4            | 3,51                | 0,0                 | 10,20               |
| 4 | 7,60                               | 0,0            | 3,36                | 0,9                 | 11,07               |
| 5 | 8,79                               | 0,0            | 3,72                | 1,5                 | 11,51               |
| 6 | 9,40                               | 0,0            | 3,73                | 0,8                 | 10,98               |

<sup>a</sup> Obtido à 298 K.

Os compostos fluorados (1-3) apresentam uma energia ligeiramente menor (Tabela 1) para as conformações *diequatoriais* (ee) em relação à conformação *diaxial* (aa), enquanto que para os compostos (4-6), a estabilidade conformacional é maior para a conformação (aa).

Os valores experimentais de constante de acoplamento foram combinados com os valores calculados ( $J_{aa}$  e  $J_{ee}$ ) a partir da Equação (1), podendo-se obter o equilíbrio conformacional para os compostos estudados.

$$J_{\text{exp}} = J_{aa}n_{aa} + J_{ee}n_{ee}; \text{ onde } n_{aa} + n_{ee} = 1. \quad (1)$$

A Tabela 2 mostra os dados obtidos pela equação acima para a conformação (aa) e os resultados obtidos pela integração dos sinais dos experimentos de RMN à baixa temperatura (183 K), utilizando CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como solvente.

Tabela 2. Relação ( $n_{aa}$ ) entre os conformêros obtidos teoricamente e experimentalmente.

|   | calculado | experimental |
|---|-----------|--------------|
| 1 | 0,19      | 0,19         |
| 2 | 0,25      | 0,13         |
| 3 | 0,89      | *            |
| 4 | 0,55      | 0,62         |
| 5 | 0,65      | 0,76         |
| 6 | 0,78      | 0,93         |

\* Experimento ainda não realizado.

Os cálculos de interações de orbitais (NBO) indicam que a conformação *diaxial* é estabilizada por uma doação de densidade eletrônica dos pares de elétrons livres de um halogênio Y<sub>2</sub> para o orbital antiligante da ligação C-Y ( $n_{Y_2} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1X1}}$ ). Esta interação aumenta do composto 1 (1,61 kcal mol<sup>-1</sup>) para o composto 6 (2,04 kcal mol<sup>-1</sup>). A estabilidade da conformação *diequatorial* presente nos compostos fluorados é explicada pela forte interação de doação dos pares de elétrons não ligantes do átomo de flúor para os orbitais antiligantes  $\sigma^*_{\text{C1H1}}$ ,  $\sigma^*_{\text{C1C2}}$  e  $\sigma^*_{\text{C1C6}}$ . Estas mesmas interações se tornam mais fracas ao longo dos compostos 4-6 (Fig. 1).

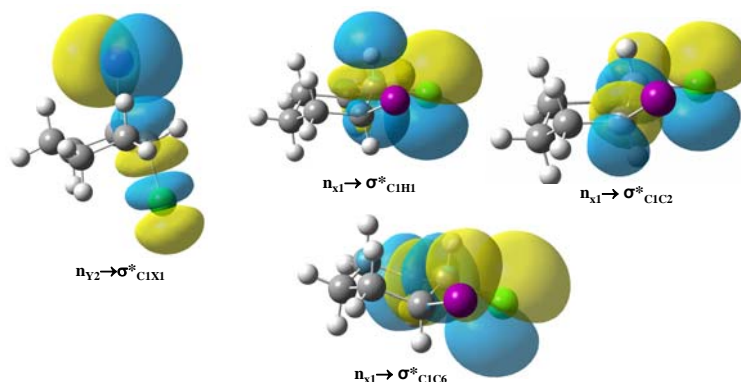


Figura 1. Principais interações para as conformações *diaxiais* e *diequatoriais* dos compostos estudados.

## Conclusões

Através da metodologia descrita, foi possível determinar quais as conformações mais estáveis e a proporção das mesmas no equilíbrio, bem como as interações que regem a preferência conformacional para os *trans*-cicloexanos 1,2-dihalossustituídos.

## Referências

- 1 Tormena, C. F.; *et al.*; *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 295-298.
- 2 Freitas, M. P.; *et al.*; *Spectrochim. Acta A* **2005**, *61*, 1771-1776.
- 3 Tormena, C. F. *et al.*; *Magn. Reson. Chem.* **2007**, *45*, 590-594.