

Efeito de diferentes substituintes no equilíbrio conformacional de acilatos de *cis*-3-hidroxicloexila.

Leonardo Viana das Chagas Lima (IC)¹, Palimécio Gimenes Guerrero Júnior (PQ)¹, Luciano Nassif Vidal (PQ)¹, *Paulo Roberto de Oliveira¹ (PQ). E-mail: poliveira@utfpr.edu.br

¹Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Sede Ecoville, Rua Deputado Heitor de Alencar Furtado 4900, Bloco C, CEP 81280-340, Curitiba-PR, Brasil.

Palavras Chave: Cálculos Teóricos, Análise Conformacional, Cicloexano 1,3-dissubstituídos, Ligações de Hidrogênio Intramoleculares O-H...O e C-H...O.

Introdução

Conformações podem ser definidas como os diferentes arranjos espaciais de uma molécula pela rotação interna em uma ligação simples.¹ A análise conformacional é o processo de relacionar reatividade e propriedade de moléculas as suas possíveis conformações.² As conformações são influenciadas por forças atrativas fracas, como a eletrostática e a de van der Waals além de ligações de hidrogênio.³ Oliveira et al. têm mostrado que o conformero diaxial é favorecido para os cicloexanos 1,3-dissubstituídos por fazerem ligações de hidrogênio intramoleculares (LHI) O-H...N e O-H...O.^{4,5}

O presente trabalho tem por objetivo estudar a influência de diferentes substituintes R' = CF₃, Cl, F, H, OCH₃ e OH no equilíbrio conformacional dos acilatos de *cis*-3-hidroxicloexila através de cálculos teóricos.

Os cálculos de otimização de geometria e de frequência foram realizados com o B3LYP/6-311++G(d,p) usando o Gaussian03. Nove diferentes rotâmeros para os conformeros diequatorial (**ee**) e diaxial (**aa**) dos acilatos de *cis*-3-hidroxicloexila foram otimizados. As conformações mais estáveis estão apresentadas no equilíbrio conformacional da Figura 1.

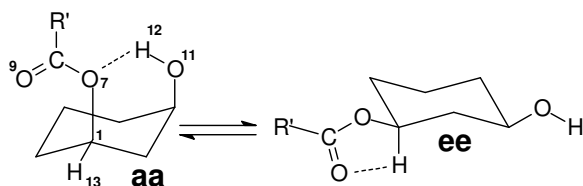


Figura 1. Equilíbrio conformacional dos acilatos de *cis*-3-hidroxicloexila, onde R' = OCH₃, OH, H, Cl, F e CF₃.

Resultados e Discussão

Os resultados das diferenças de ΔG com o efeito do substituinte estão apresentados na Tabela 1. Estes resultados demonstram que a inserção de substituintes que doam densidade eletrônica (OCH₃ e OH) aumenta a proporção do conformero **aa** no equilíbrio conformacional, chegando a 26% com o grupo OCH₃. Já a adição de grupos retiradores de densidade eletrônica (CF₃, F e Cl) aumenta a proporção do conformero **ee** (88% com CF₃). Os grupos retiradores de densidade eletrônica diminuem a quantidade de elétrons no oxigênio O₇,

enfraquecendo a LHI O-H...O e consequentemente desestabilizando o conformero **aa**. Pode-se observar este efeito com base nas distâncias O₁₁-H₁₂...O₇ que aumentam quando CF₃ está presente. A ligação C-H...O é mais importante para o conformero **aa** do que para o **ee** com grupos doadores porque a distância C₁-H₁₃...O₉ é menor (2,387 e 2,405 Å, respectivamente com OCH₃). Já com grupos retiradores, como o CF₃, as distâncias invertem (2,431 e 2,423 Å, respectivamente), ou seja, ficam menores para o conformero **ee**.

Tabela 1. ΔG^a relativas aos diferentes acilatos de *cis*-3-hidroxicloexila.

R'	Conf.	Distância (Å)		ΔG_{aa-ee}^b
		O ₁₁ -H ₁₂ ...O ₇	C ₁ -H ₁₃ ...O ₉	
OCH ₃	ee	---	2,405	0,62 (74)
	aa	2,091	2,387	
OH	ee	---	2,406	0,80 (79)
	aa	2,106	2,361	
H	ee	---	2,420	0,96 (84)
	aa	2,107	2,397	
Cl	ee	---	2,438	0,98 (84)
	aa	2,152	2,431	
F	ee	---	2,450	1,13 (87)
	aa	2,152	2,414	
CF ₃	ee	---	2,423	1,20 (88)
	aa	2,186	2,431	

^akcal/mol. ^bValores entre parênteses correspondem a % do **ee**.

Conclusões

Os valores de ΔG e de distâncias interatômicas mostram pela primeira vez que o equilíbrio conformacional dos acilatos de *cis*-3-hidroxicloexila são influenciados pelas LHI O-H...O e C-H...O. Grupos doadores de densidade eletrônica favorecem a LHI O-H...O e o conformero **aa**, os retiradores desfavorecem a LHI O-H...O, favorecem a LHI C-H...O e o conformero **ee**.

Agradecimentos

CNPq, GENAPAD-SP e LFQO da UNICAMP.

¹ Eliel, E.L.; Wilen, S.H.; Mander, L.N. *Stereochemistry of Organic Compounds*, New York, John Wiley & Sons, **1994**.

² Carey, F.A.; Sundberg, R.J. *Advanced Organic Chemistry*, 5. ed., New York, Springer, **2007**.

³ Takahashi, O.; Kohno, Y.; Nishio, M. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6049.

⁴ Oliveira, P.R.; Viesser, R.V.; Guerrero, P.G.; Rittner, R. *Spectrochim. Acta A*, **2011**, 78, 1599.

⁵ Oliveira, P.R.; Rittner R. *Spectrochim. Acta A*, **2008**, 70, 1079.