

Interações estereoeletrônicas e seus efeitos na preferência conformacional de 3-halo-2-metóxi-tetraidropirano (halo = F e I).

Laís H. V. Giorgianni (IC), Renan V. Viesser (PG), Cláudio F. Tormena (PQ).

Resumo

O estudo do efeito das interações estérico e eletrônicas na estabilidade conformacional 3-halo-2-metóxi-tetraidropirano, sendo halo = F e I, foi realizado através da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, apoiado por cálculos teóricos da estrutura eletrônica efetuados com a teoria do funcional de densidade (DFT) com o método híbrido M06-2X e teoria *ab initio* com o método MP2, empregando as funções de base aug-cc-pVTZ, para a determinação dos confôrmeros mais estáveis. Foram realizados também estudos de NBO, QTAIM e NCI para verificar quais interações estereoeletrônicas são responsáveis pelas estabilidades conformacionais. Observando os resultados obtidos até o momento, conclui-se que para ambos isômeros *cis* os halogênios na posição *equatorial* são preferidos em relação à *axial* e para os isômeros *trans* o equilíbrio está deslocado preferencialmente com os halogênios na posição axial.

Palavras Chave: Análise conformacional, RMN, cálculos teóricos.

Introdução

Efeitos estéricos e eletrônicos são importantes nos estudos de preferência conformacional de diversos derivados contendo anéis de seis membros, tais como os derivados do pirano. Um dos efeitos mais importantes é o efeito anomérico, que consiste na interação (delocalização) entre um *lone pair* (LP) para um orbital antiligante do C₂-X, estabilizando o substituinte presente na posição *axial*.^{1,2} No presente trabalho foram estudados os efeitos das interações estereoeletrônicas nos equilíbrios conformacionais do 3-halo-2-metóxi-tetraidropirano, sendo halo = F e I.

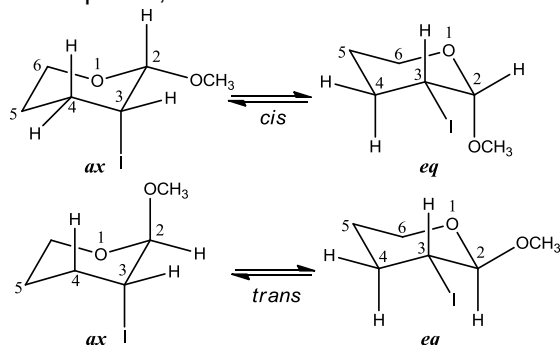


Figura 1. Equilíbrios conformacionais *cis* e *trans* para o derivado de iodo.

Resultados e Discussão

A partir das geometrias e energias otimizadas pela teoria perturbativa MP2, foi possível determinar a energia relativa (Tabela 1) entre as conformações mais estáveis para os equilíbrios estudados (Fig. 1). Utilizando a metodologia NCI (*Non-Covalent Interactions*), onde as regiões em vermelho representam repulsões e azuis indicam interações atrativas, tem-se para o *cis* que a

posição *equatorial* do halogênio é favorecida e para o *trans* a posição *axial*, devido ao maior número de interações não covalentes atrativas (Fig. 2).

Tabela 1. Energia eletrônica (E)^a, energia relativa (ΔE)^b e momento de dipolo (μ)^c para as configurações *cis* e *trans* calculados em nível MP2/aug-cc-pVTZ.

halo	Conformação	E	ΔE	μ
Iodo	<i>cis</i> ax	-7302,0337	2,24	3,99
	<i>cis</i> eq	-7302,0372	0,00	2,45
	<i>trans</i> ax	-7302,0369	0,00	2,66
	<i>trans</i> eq	-7302,0354	0,92	3,08
Flúor	<i>cis</i> ax	-484,7133	2,92	3,74
	<i>cis</i> eq	-484,7179	0,00	2,50
	<i>trans</i> ax	-484,7191	0,00	2,32
	<i>trans</i> eq	-484,7157	2,14	3,01

^aHartrees; ^bkcal mol⁻¹; ^cDebye.



Figura 2. Representação das NCI do composto iodado.

Conclusões

Tanto para o iodo quanto para o flúor as conformações mais estáveis apresentam os halogênios na posição *equatorial* para o isômero *cis* e na *axial* para o isômero *trans*. A estabilidade dessas conformações foi explicada pelas interações não covalentes atrativas e repulsivas.

Agradecimentos



¹ Cocinero, E.J.; Çarçal, P.; Vaden, T.D.; Simons, J.P. Davis, B.G. *Nature*, **2011**, 469, 76.

² dos Santos, F.P.; Tormena, C.F. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2006**, 763, 145.