

## Interações estereoeletrônicas e efeito Perlin em 2-flúor- cicloexanonas e cicloexanotionas

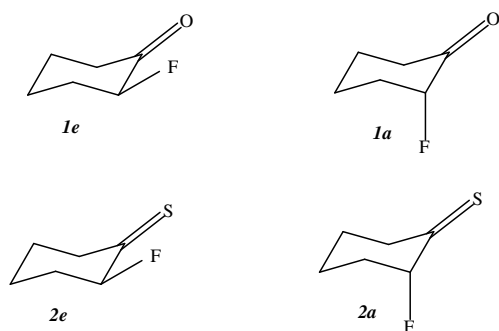
Fátima M. P. de Rezende<sup>a</sup> (PG), Matheus P. Freitas<sup>a</sup> (PQ), Teodorico C. Ramalho<sup>a</sup> (PQ)

<sup>a</sup> Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química CP 3037, 37200-000, Lavras, MG, Brasil

Palavras Chave: Efeito Perlin, Repulsão Estérica, Constante de Acoplamento, Cicloexanonas, Cicloexanotionas.

### INTRODUÇÃO

É bem conhecido que constantes de acoplamento spin-spin são cruciais para determinar a estrutura e a estereoquímica das moléculas.<sup>1</sup> O efeito Perlin refere-se ao menor valor da constante de acoplamento spin-spin  $J_{C-H_{axial}}$  em comparação com o correspondente  $J_{C-H_{eq}}$  em anel de seis membros.<sup>1</sup> Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é avaliar a constante de acoplamento  $J_{C-F}$  (axial e equatorial) com base em parâmetros de interações estereoeletrônicas para as moléculas da Figura 1.



**Figura 1.** Estruturas estudadas computacionalmente.

### METODOLOGIA

Cálculos de otimização e NBO com deleção de todos os orbitais antiligantes e de Rydberg foram realizados em nível B3LYP/aug-cc-pVDZ e os cálculos de constantes de acoplamento foram realizados em nível  $\omega$ B97X-D/6-311+g(d,p). O efeito do solvente (água e DMSO) foi incorporado pelo modelo IEFPCM.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A molécula **2** apresenta maior estabilidade da forma axial em relação à equatorial em razão da repulsão entre os átomos volumosos S e  $F_{eq}$ . A estabilidade é dada devido a interação  $\pi_{CS} \rightarrow \sigma_{CF}^*$ , que é de 5,4 kcal.mol<sup>-1</sup>. Valores de  $J_{C-F}$  também foram maiores para os conformêros **2** ao invés dos conformêros de **1**, uma vez que para **2** a ligação vizinha é C=S, mais polarizável que C=O, dando origem ao maior valor de  $J_{C-F}$ .<sup>2</sup> Os cálculos foram

efetuados em gás, DMSO e água, porém não se obteve diferença significativa entre os três meios.

**Tabela 1.** Dados de  $J_{C-F}$ . Os dados separados por parênteses/ ponto e vírgula foram efetuados no gás, DMSO e água, respectivamente.

Conf	$J_{C-F}$
<b>1e</b>	(-185,7); (-185,6); (-185,6)
<b>1a</b>	(-168,0); (-168,2); (-168,2)
<b>2e</b>	(-212,4); (-212,4); (-212,4)
<b>2a</b>	(-207,9); (-208,1); (-207,9)

Para todas as estruturas observou-se  $|J_{C-X_{axial}}| < |J_{C-X_{equatorial}}|$ , Tabela 1, fornecendo evidências da manifestação do efeito Perlin. Segundo a literatura<sup>1</sup>, dados experimentais de  $J_{C-F}$  para o 2-flúor-4-terc-butilcicloexanona foram de -190,6 Hz para C- $F_{eq}$  e -176,5 Hz para C- $F_{axial}$ , os quais estão bem próximos dos nossos dados teóricos, reportados na Tabela 1 para **1e** e **1a**.

### CONCLUSÃO

Os cálculos de constante de acoplamento apontaram que derivados halogenados de cicloexanonas e cicloexanotionas podem manifestar o efeito Perlin.  $\pi_{CS} \rightarrow \sigma_{CF}^*$  modula o efeito Perlin e é a principal interação responsável na estabilidade dos conformêros. O efeito do solvente sobre os valores de constante de acoplamento CF RMN foi desprezível.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG e ao CNPq pelo suporte financeiro e a CAPES pela bolsa de estudos de F.M.P.R.

### REFERÊNCIAS

- SILLA, J. M.; FREITAS, M. P. CORMANICH, R. A.; RITTNER, R. The reverse fluorine Perlin-like effect and related stereoelectronic interactions. *The Journal of organic chemistry*, v. 79, n. 13, p. 6385-6388, 2014.
- FREITAS, M. P.; RAMALHO, T.C. Princípios de estrutura eletrônica em orbitais em química orgânica. Lavras: Ufla, 2013, 126 p.