

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
DIRECCIÓN DE POSTGRADO



Estudio de Equilibrios Conformacionales en 4,6-Dialquil – 1,3 – Tioxano.

Tesis presentada ante la Dirección de Postgrado,
de la Universidad de Concepción,
para optar al grado de
Doctor en Ciencias con mención en Química.

LORENA ANDREA GERLI CANDIA

Concepción - Chile.

2007

Resumen

Se estudió, mediante métodos teóricos ab-initio, las conformaciones preferenciales de una serie de heterociclos saturados de seis miembros, los cuales contienen átomos de oxígeno y azufre en el anillo. En el 1,3-tioxano, la sustitución de átomos de hidrógeno ubicados en posiciones opuestas, C₄ y C₆, por grupos alquílicos produce una mezcla de isómeros cis y trans y además pares de isómeros posicionales. Debido a esto se hace interesante el estudio de ellos, así se estudiaron los efectos de diferentes sustituyentes: metilo, etilo, propilo, iso-butilo y ter-butilo, tanto en el carbono 4 y 6, para cada una de estas especies.

La estructura más estable encontrada computacionalmente para todas las estructuras de estudio, resultó ser siempre, la conformación silla, al igual que sus similares, ciclohexano, ditiano y dioxano. Además presentaron una zona alta plegada y una zona baja ligeramente aplanada, comparada con datos reportados para el 1,3-dioxano.

Las estructuras mostraron efectos anómalos de desplazamientos químicos, en el C2 y C5, lo que se atribuye a una interacción hiperconjugativa del tipo σ C-S \rightarrow σ^* C-Hec. También se ven afectadas por un efecto Perlin normal en el C2, donde las constantes de acoplamiento C2-Hec son mayores que C2-Hax, lo que se evidencia por un aumento en las longitudes del enlace C2-Hax, producto de una interacción hiperconjugativa del tipo C-H (σ C-Hax \rightarrow σ^* C-Hax), lo cual debilitaría este tipo de enlace. El C5 de las estructuras presenta un efecto Perlin reverso, donde J C5-Hax > J C5-Hec, lo cual se demuestra con un aumento en las longitudes de enlace C5 -Hec.

Los cálculos de IRC, junto al postulado de Hammond, nos dieron una buena aproximación al posible estado de transición encontrado en los dos equilibrios propuestos. Para el trans 4,6-dimetil - 1,3-tioxano, se encontró un estado de transición semejante al reactivo y en el caso del cis 4,6-dimetil - 1,3-tioxano, según el postulado de Hammond el estado de transición sería semejante al producto.