



Estudo e Determinação de Constante de Acoplamento $^3J_{CH}$

Eduarda Sangiogo Gil, Francisco P. dos Santos.

Instituto de Química, UFRGS – Av. Bento Gonçalves, 9500. Bairro Agronomia. Porto Alegre - RS - Brasil CEP 91501-970

Introdução

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é certamente uma das técnicas instrumentais mais poderosas para a análise da configuração relativa de compostos em solução. Os trabalhos pioneiros de Karplus, mostrando a dependência angular da constante de acoplamento $^3J_{XY}$ em um fragmento X-C-C-Y, foram utilizados para a determinação da estereoquímica relativa em compostos orgânicos de origem sintética e naturais. Posteriormente, a equação original de Karplus, foi modificada para levar em conta uma série de outros efeitos tais como, outros tipos de núcleos presentes no fragmento X-C-C-Y, efeito de eletronegatividade e efeitos dos ângulos de ligação. [1,2] Hansen discutiu em 1981 uma série de tendências que podem influenciar o acoplamento $^3J_{CH}$. [3] Recentemente Peralta e Contreras publicaram uma revisão discutindo os efeitos conformacionais e a dependência angular do acoplamento $^3J_{CH}$ em uma série de diferentes compostos orgânicos. [4] Mais recentemente, dos Santos e colaboradores, discutiram que interações hiperconjugativas entre orbitais ligantes e antiligantes são relevantes para o acoplamento $^3J_{CH}$ em derivados da norbornona. [5] Observou-se que um grupo carbonila presente no fragmento H-C(O)-C-C afeta de forma definitiva os acoplamentos $^3J_{CH}$ nesses compostos estudados, que passam a não mais seguir a relação de Karplus. [5] Portanto, neste trabalho foram avaliados uma série de diferentes compostos derivados do norbornano para avaliar a influência das interações hiperconjugativas na constante de acoplamento $^3J_{CH}$. Para atingir tal objetivo, as constantes de acoplamento foram obtidas teoricamente através do cálculo de NBO e experimentalmente. Os resultados demonstraram um efeito determinante das interações hiperconjugativas.

Tabela 1: Constante de acoplamento $^3J_{C_2H_4}$ experimental (Hz), seus respectivos ângulos diédricos obtidos em B3LYP/aug-cc-pVTZ e as principais interações hiperconjugativas (kcal mol⁻¹) obtidas com a análise NBO.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
$^3J_{C_2H_4}$	7,34	7,82	7,28	8,90	3,70	3,60	4,06
ϕ - C ₂ -C ₃ -C ₄ -H ₄	160°	160°	161°	160°	160°	160°	161°
$\sigma_{C_3-C_4} \rightarrow \sigma_{C_2-O}^*$	0,3	1,23	1,55	2,38	-	1,24	2,48
$\sigma_{C_1-C_2} \rightarrow \sigma_{C_4-X}^*$	-	-	-	-	4,78	4,74	3,95

X = Br, CH₃ ou CH₂

Para o caso dos compostos 5-7, a interações hiperconjugativas $\sigma_{C_1-C_2} \rightarrow \sigma_{C_4-O}^*$ (Tab.1) envolvendo o grupo carbonila, retira a densidade eletrônica do caminho do acoplamento $^3J_{C_2H_4}$ levando a sua diminuição quando comparado com compostos 1-4 que não apresentam tal tipo de interação. Para os casos dos compostos 1-4 que não existe a interação hiperconjugativa citada, estes acoplamentos se aproximam mais dos valores previsto pela relação de Karplus. Entretanto, existe um outro tipo de interação hiperconjugativa, $\sigma_{C_3-C_4} \rightarrow \sigma_{C_2-X}^*$, que pode recuperar parte da informação da transmissão da constante de acoplamento levando a um aumento do termo de contato de Fermi. O efeito dessa interação hiperconjugativa $\sigma_{C_3-C_4} \rightarrow \sigma_{C_2-X}^*$ pode ser observado nos acoplamentos $^3J_{C_2H_4}$ para os compostos 4, 7. No caso específico do composto 4 a interação $\sigma_{C_3-C_4} \rightarrow \sigma_{C_2-Br}^*$ com valor de 2,38 kcal mol⁻¹ torna o acoplamento $^3J_{C_2H_4}$ maior entre todos os compostos estudados. O composto 7 que apresenta as duas interações a que retira e recupera a densidade eletrônica do caminho do acoplamento, têm o valor da constante de $^3J_{C_2H_4}$ maior que a do composto 5.

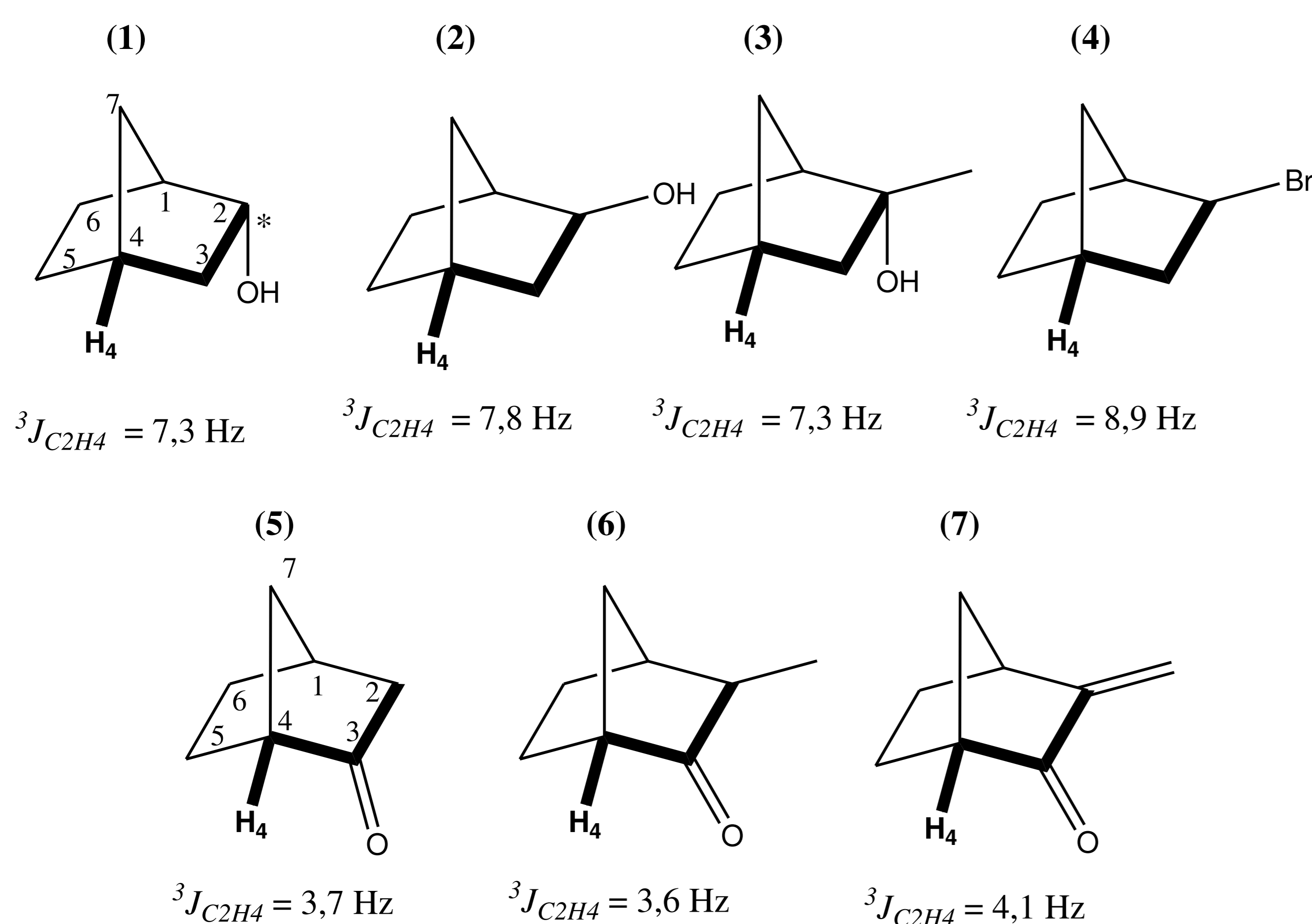


Figura 1: Estrutura com os valores (Hz) e destaques para os caminhos a três ligações para a constante de acoplamento $^3J_{C_2H_4}$ para os compostos 1-7.

Metodologia

As constantes de acoplamento $^3J_{C_2H_4}$ foram adquiridas usando a sequência de pulso HSQC-TOCSY-IPAP no espectrometro Bruker AvanceII 600 equipado com uma sonda inversa de 5 mm com z-gradiente, operando na frequência de 600 MHz e 150 MHz para ¹H e ¹³C respectivamente. Para a obtenção das energias de deslocalização entre os orbitais ligantes e antiligantes (interações hiperconjugativas) foi utilizada a análise de NBO (Natural Bond Orbital). [6] Os cálculos foram realizados com o método B3LYP [7] e funções de bases cc-pVTZ [8]

Resultados e discussões

A partir da Tabela 1 podemos observar que os ângulos diédricos entre os núcleos que se acoplam nos compostos estudados são praticamente os mesmos, porém existe uma grande variação nas constantes de acoplamento $^3J_{C_2H_4}$ para os compostos 5 e 6 quando comparados com as constantes de acoplamento $^3J_{C_2H_4}$ dos compostos 1-4. Este resultado está em desacordo com o modelo de Karplus. É discutido na literatura que as interações hiperconjugativas são importantes na transmissão do termo de contato de Fermi para acoplamentos entre núcleos a longa distância. Assim, acreditamos que o comportamento observado para os acoplamentos $^3J_{C_2H_4}$ dos compostos 5-7 (Tab. 1), provavelmente, está sendo causado por interações hiperconjugativas que envolvem ligações químicas do caminho do acoplamento com o grupo carbonila. As principais interações hiperconjugativas dos compostos 1-7 podem ser visualizadas na Tabela 1.

Foi discutido previamente na literatura [9,10] que as interações hiperconjugativas que retiram carga (densidade eletrônica) do caminho do acoplamento $^3J_{CH}$ causam uma diminuição deste.

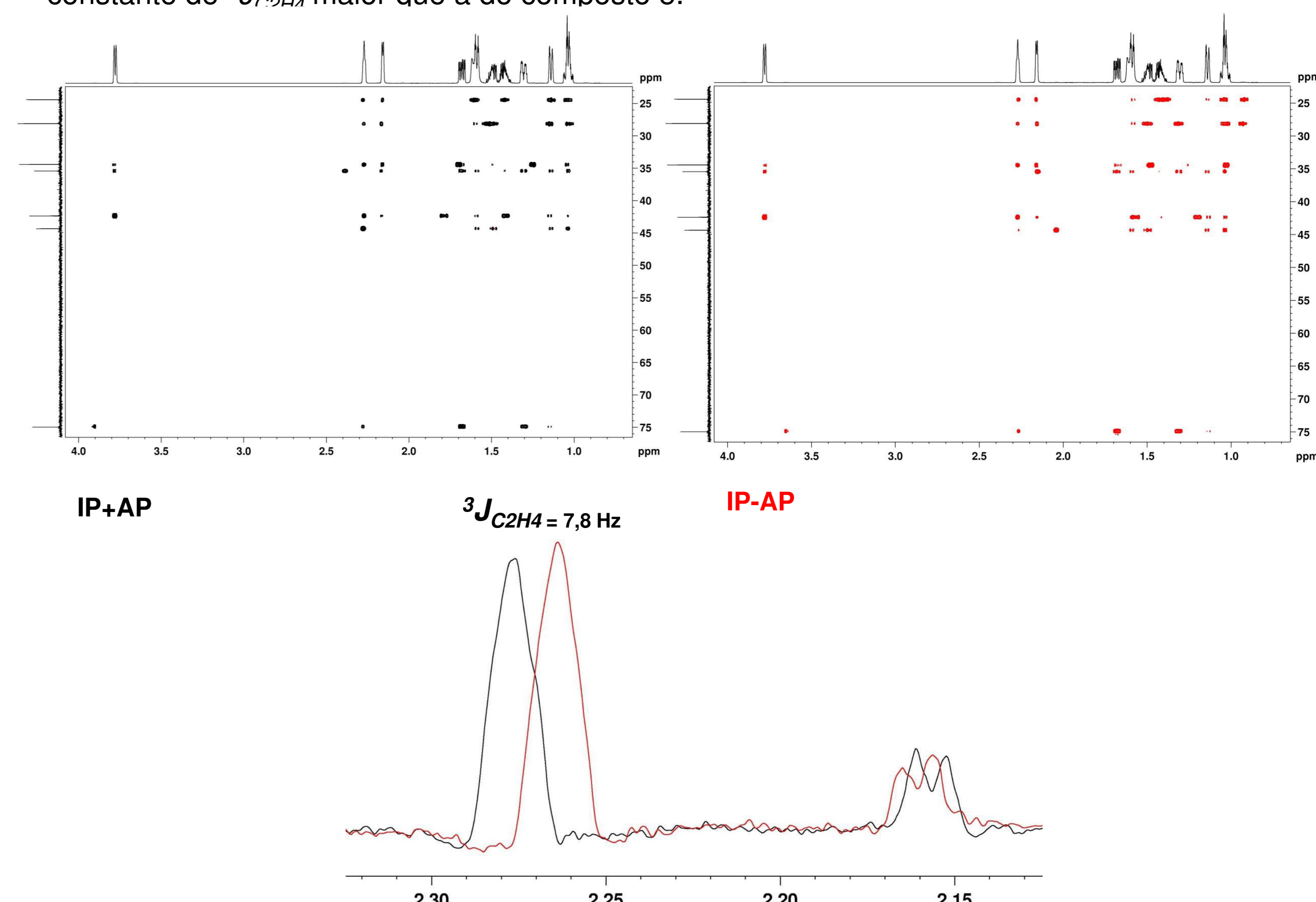


Figura 2: HSQC-TOCSY-IPAP (IP e AP) e projeção da expansão do espectro de 1D ¹H para o exo-norbornano(2).

Conclusão

Com relação à assimetria existente entre os valores dos acoplamentos $^3J_{C_2H_4}$ para norbornanos e seus derivados (1-7), concluímos que os acoplamentos $^3J_{C_1H_4}$ não seguem a relação do tipo Karplus, pois conforme mostrado, em alguns casos as constantes apresentam um valor pequeno considerando os ângulos diédricos entre C₂-C₃-C₄-H₄ e C₃-C₂-C₁-H₁ que são em torno de ~180,0°. Desta forma após a análise das interações hiperconjugativas observou-se que as interações $\sigma_{C_1-C_2} \rightarrow \sigma_{C_4-O}^*$ são responsáveis pela diminuição do acoplamento $^3J_{C_2H_4}$ nos compostos 5 e 6.

Referências bibliográficas

- 1 - Eliel, E. L. 100+ years of conformational analysis. In *Conformational Behavior, and Six-Membered Rings: Analysis, Dynamics, and Stereoelectronic Effects*; Juaristi, E. Ed.; VCH Publisher: New York, 1995.
- 2 - Esteban, A. L.; Galache, N.P.; Mora, F.; Diez, E.; Casanueva, E. J.; San Fabián, J.; Barone, V.; Peralta, J. E.; Contreras, R. H.; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5298-5303.
- 3 - Hansen, P.E.; *Prog NMR Spectrosc* **1981**, *14*, 175.
- 4 - Contreras, R.H.; Peralta, J.E.; *Prog NMR Spectrosc* **2000**, *37*, 321.
- 5 - dos Santos, F.P.; Tormena, C.F.; Contreras, R. H.; Rittner, R.; Magalhaes, A.; *Magn. Reson. Chem.* **2008**, *46*, 107.
- 6 - NBO 5.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001);
- 7 - A. D. Becke. *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
- 8 - D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1358.
- 9 - T. Parella, F. Sánchez-Ferrando, A. Virgili, *Bull. Magn. Reson.* **14** (1992) 263.
- 10 - B. L. Marquez, W. H. Gerwick, R. T. Williamson, *Magn. Reson. Chem.* **39** (2001) 499.