

Estudo e Desenvolvimento de Estratégia para Determinação de Constante de Acoplamento ${}^nJ_{CH}$

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 norcânfora. [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 α -pineno e do β -pineno 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 utilizando a sequência de pulso HSQC-TOCSY-IPAP. Os resultados demonstraram um efeito determinante das interações hiperconjugativas.

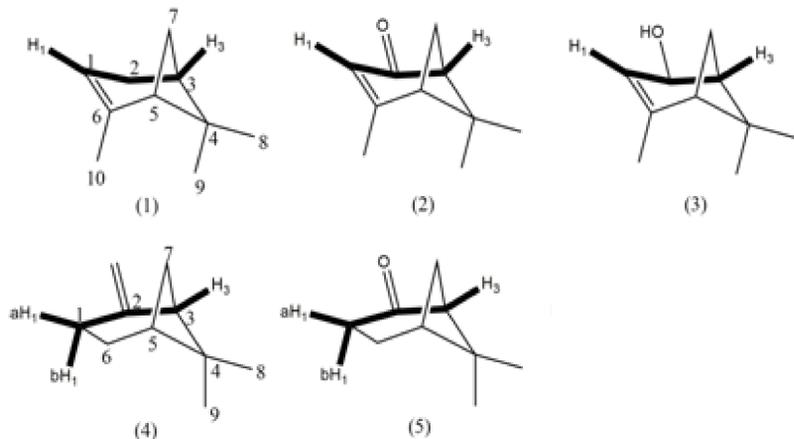


Figura 1: Estrutura do α -pineno (1), do β -pineno (4) e seus derivados, em destaque os caminhos a três ligações para a constante de acoplamento ${}^3J_{C1H3}$ e ${}^3J_{C3H1}$ para os compostos 1-5.

Metodologia

As constantes de acoplamento ${}^3J_{C1H3}$ e ${}^3J_{C3H1}$ foram adquiridas usando a sequência de pulso HSQC-TOCSY-IPAP no espectrometro Bruker Avancell 600 equipado com uma sonda inversa de 5 mm com z-gradiente, operando na frequência de 600 MHz e 150 MHz para 1H e ${}^{13}C$ 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

Nota-se que no α -pineno (1) o acoplamento ${}^3J_{C1H3}$ é maior que o acoplamento ${}^3J_{C3H1}$, a partir disso, foi observada as seguintes interações hiperconjugativas: $\pi_{C6-C1} \rightarrow \sigma_{C2-Hax}^*$ (2,91 kcal/mol), $\pi_{C6-C1} \rightarrow \sigma_{C2-Heq}^*$ (3,15 kcal/mol), $\sigma_{C2-Hax} \rightarrow \pi_{C1-C6}^*$ (3,30 kcal/mol) e a $\sigma_{C2-Heq} \rightarrow \pi_{C1-C6}^*$ (3,69 kcal/mol), estas interações colocam densidade eletrônica no caminho do acoplamento, facilitado o contato de Fermi e conseqüentemente aumentando o acoplamento, explicando assim, porque o acoplamento ${}^3J_{C1H3}$ é maior que o ${}^3J_{C3H1}$. Porém quando vamos analisar a verbenona (2), foi observado que o ${}^3J_{C1H3}$ é menor que o ${}^3J_{C3H1}$, e também que ambas as constantes de acoplamento para este composto são menores quando comparados com o α -pineno (1) e verbenol (3). Sabe-se o que o orbitais antiligantes de grupos carbonilas são baixos em energias, assim bons receptores de densidade eletrônica, isso se confirma quando analisamos a magnitude da conjugação $\pi_{C6-C1} \rightarrow \pi_{C2=O}^*$ (24,94 kcal/mol), muita densidade eletrônica está sendo jogada para fora do caminho do acoplamento, se perdendo no meio do caminho, ficando localizada perto da carbonila, logo está dificultando o contato de Fermi do C da posição 1 com o H da posição 3, fazendo com que a magnitude deste acoplamento diminua de uma maneira bem significativa

Tabela 1 - Acoplamento ${}^3J_{CH}$ teórico (Hz) (obtido com o método B3LYP e função de base EPR-III e cc-pVTZ) e experimental (Hz) para o α -pineno e seus derivados juntamente com seus respectivos ângulos diedros obtido com o método B3LYP e função de base aug-cc-pVTZ (1,2 e 3).

	${}^3J_{C1H3}$					Experimental	ϕ C ₁ -C ₂ -C ₃ -H ₃
	FC	SD	PSO	DSO	Total		
(1)	7,45	0,02	0,28	-0,37	7,38	7,32	178°
(2)	2,63	0,04	0,33	-0,37	2,63	2,90	178°
(3)	5,91	0,02	0,28	-0,36	5,85	5,76	177°

	${}^3J_{C3H1}$					Experimental	ϕ C ₃ -C ₂ -C ₁ -H ₁
	FC	SD	PSO	DSO	Total		
(1)	6,11	0,00	0,29	-0,36	6,04	5,81	178°
(2)	3,56	0,03	0,32	-0,37	3,54	3,56	179°
(3)	4,92	0,00	0,28	-0,35	4,85	4,60	179°

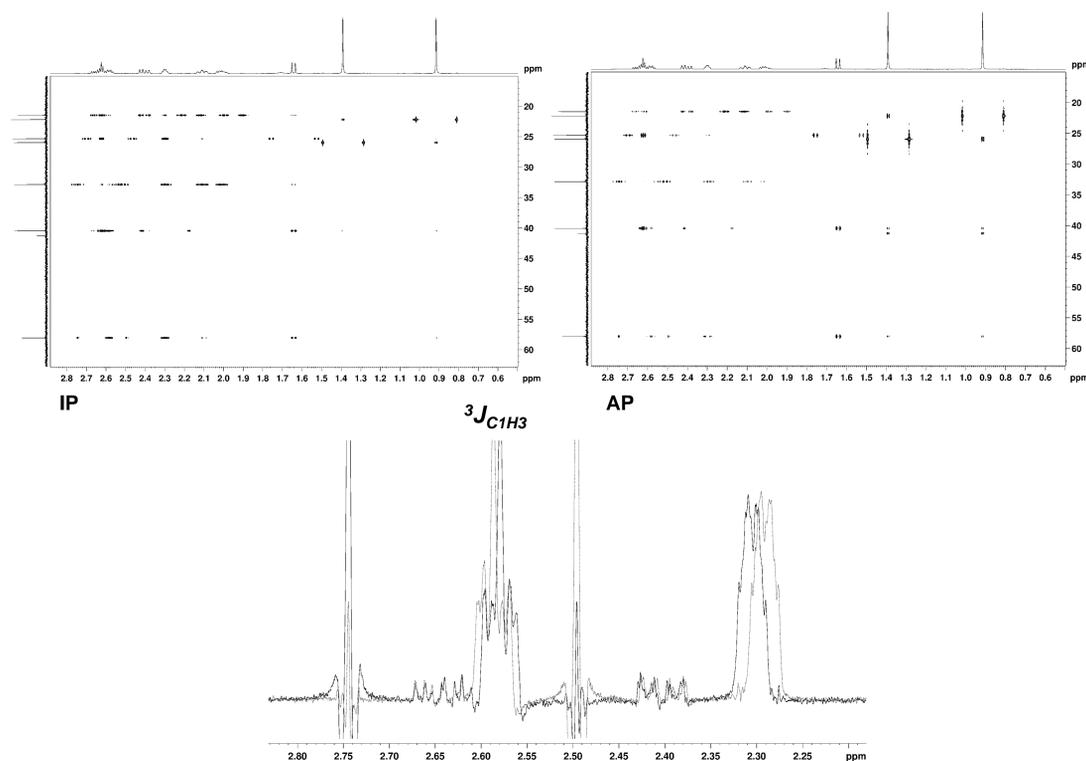


Figura 2: HSQC-TOCSY-IPAP (IP e AP) e projeção da expansão do espectro de 1D 1H para a nopinona (5)

Conclusão

Com relação aos cálculos teóricos, observamos que foi obtida uma boa correlação entre os valores experimentais e calculados das constantes de acoplamento o que nos leva a concluir que o nível de teoria utilizado descreveu corretamente os sistemas moleculares estudados.

A assimetria existente entre os acoplamentos ${}^3J_{C1H3}$ e ${}^3J_{C3H1}$ dos derivados do α -pineno concluímos que não seguem a relação do tipo Karplus [10] e que estes acoplamentos são minimizados quando temos grupos retiradores de densidade eletrônica na posição 2, assim sendo transportada densidade eletrônica para fora do caminho do acoplamento, e como conseqüência disso, diminuindo os ${}^3J_{C1H3}$ e ${}^3J_{C3H1}$.

No entanto a diferença entre os acoplamentos ${}^3J_{C1H3}$ e ${}^3J_{C3H1}$ para os derivados do do α -pineno é por conta do sistema π do anel que é responsáveis por algumas conjugações e interações hiperconjugativas que afetam na constante de acoplamento.

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.