

Constante de acoplamento de longo alcance 4J em cicloexanona e cicloexanona 2-flúor-substituídas

Fátima M.P. de Rezende(PG), Matheus P. de Freitas(PQ) and Teodorico de C.

Ramalho(PQ)

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química CP 3037, 37200-000, Lavras, MG, Brasil

Abstract: Estudos já realizados para a forma axial e equatorial da 2-bromocicloexanona demonstraram a existência de uma constante de acoplamento de longo alcance $^4J_{H2,H6}$ para o conformero equatorial, mas não $^4J_{H2,H4}$; como consequência, pode-se inferir que o grupo carbonila desempenha um papel importante no caminho do acoplamento, em decorrência das interações $\sigma_{C2H2} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $\sigma_{C6H6} \rightarrow \pi^*_{C=O}$.¹ No presente estudo, cálculos de NBO, em nível B3LYP-aug-cc-pVTZ, e de constantes de acoplamento (SSCCs) foram realizados. Para os cálculos SSCCs, o funcional B3LYP e a função de base EPR-III foi empregada para os átomos de H e F e, para C, S, O, Br, Cl, foi usado o conjunto de bases aug-cc-pVDZ. Os cálculos foram realizados para as cicloexanonas e cicloexanonas 2-flúor-substituídas (Figura 1) em gás, DMSO e água (modelo PCM). Os resultados indicam interações $\sigma_{C2H2} \rightarrow \pi^*_{C=Y}$ e $\sigma_{C6H6} \rightarrow \pi^*_{C=Y}$ (Tabela 1) maiores em cerca de 1 kcal mol⁻¹ para a forma equatorial da cicloexanona em relação à cicloexanona. Por outro lado, $^4J_{H2,H6}$ é maior por cerca de 1 Hz para a cicloexanona na forma equatorial (Tabela 2). Isso pode ser explicado pelo FC (contato de Fermi), que contribui para o valor de $^4J_{H2,H6}$ (Tabela 3). É importante mencionar que o termo FC é influenciado pela hibridização dos carbonos que participam no caminho do acoplamento (sendo que um menor caráter s induz a um decaimento de J), bem como pelo comprimento das ligações C-C e C-H. Apesar dos valores de $\sigma_{C2H2} \rightarrow \pi^*_{C=Y}$ e $\sigma_{C6H6} \rightarrow \pi^*_{C=Y}$ serem maiores para a cicloexanona, essa aparente contradição tem origem no contato de Fermi, que é influenciado pelo caráter s e pelo comprimento de ligação.² Os valores para os compostos em fase gasosa, comparando-se com os dados em solvente implícito, permaneceram praticamente constantes, ou seja, não houve diferença significativa entre os meios.

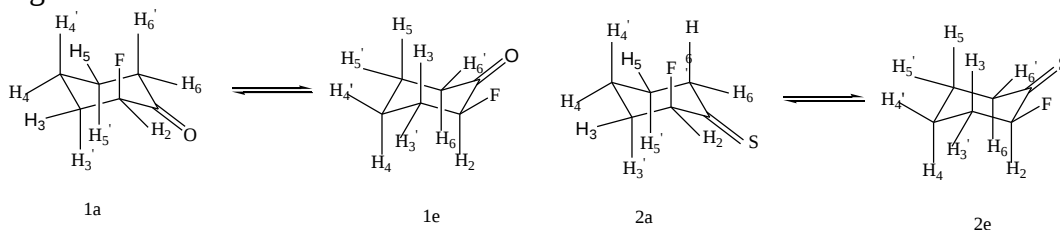


Figura 1 – 2-flúorcicloexanonas e cicloexanotonas estudados computacionalmente



XIX SBQT

Simpósio Brasileiro de Química Teórica 2017

12 a 17/Nov, 2017, Águas de Lindóia/SP, Brasil

Tabela 1: Interações hiperconjugativas (kcal mol^{-1}) relevantes para o estudo de $^4J_{\text{H}_2,\text{H}_6}$ em gás, DMSO e água.

Composto	$\sigma_{\text{C}_2\text{H}_2} \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{Y}}$	$\sigma_{\text{C}_6\text{H}_6} \rightarrow \pi^*_{\text{C}=\text{Y}}$
1 a	-	-
1 e	5,7;5,6;5,6	6,1;6,1;6,1
2 a	-	-
2 e	6,7;6,7;6,7	6,9;6,8;6,9

Tabela 2: Valores de constante de acoplamento $^4J_{\text{H}_2,\text{H}_6}$ (Hz) em gás, DMSO e água.

Composto	$^4J_{\text{H}_2,\text{H}_6}$
1 a	0,5;0,5;0,5
1 e	1,7;1,7;1,7
2 a	0,3;0,3;0,3
2 e	0,8;0,8;0,8

Tabela 3: Valores de FC (Hz) para $^4J_{\text{H}_2,\text{H}_6}$ em gás, DMSO e água.

Composto	FC
1 a	1,0;1,0;1,0
1 e	1,2;1,2;1,2
2 a	0,8;0,9;0,9
2 e	0,1;0,1;0,1

Key-words: Acoplamento de longo alcance. Carbonila. Tiocarbonila

Support: FAPEMIG, CNPq and CAPES

References:

- [1] COELHO, J. V.; FREITAS, M. P.; TORMENA, C. F.; RITTNER, R. "On the 4JHH long-range coupling in 2-bromocyclohexanone: conformational insights."(2009), **Magnetic Resonance in Chemistry**, Hoboken.
- [2] RUSAKOV, Y. Y.; KRIVDIN, L. B. "Modern quantum chemical methods for calculating spin-spin coupling constants: theoretical basis and structural applications in chemistry. " (2013), **Russian Chemical Reviews**, England.