

Efeito do Átomo Pesado em RMN de ^{13}C para 2-Halopiranos: Uma Análise Teórica-Experimental

Alex S. Paula (IC), Francisco P. dos Santos (PG), Álvaro Cunha Neto (PG), Gil V. J. da Silva (PQ) e Cláudio F. Tormena (PQ)* tormena@ffclrp.usp.br.

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Avenida dos Bandeirantes, 3900,14040-901 - Monte Alegre – Ribeirão Preto – SP.

Palavras Chave: RMN de ^{13}C , Efeito do Átomo Pesado, Cálculos Teóricos

Introdução

Parâmetros espectrais de RMN, como o tensor blindagem nuclear σ e a constante de acoplamento spin-spin J pode nos dar importantes informações a respeito do arranjo espacial de uma determinada molécula. O deslocamento químico é dependente do ambiente eletrônico no qual o núcleo se encontra. Parâmetros de RMN são particularmente sensíveis aos efeitos relativísticos, onde os elétrons apresentam uma maior velocidade na região central do átomo. Em particular, a interação spin-órbita (SO) vem se mostrando a principal causa da variação no deslocamento químico de núcleos leves em moléculas que contém átomos pesados (Cl, Br e I). Estes efeitos, conhecido como efeito do átomo pesado, podem ser relativamente grandes, como o aumento de 220 ppm para a constante de blindagem na molécula de Cl_4 (tetraiodometano).¹ Este trabalho tem por objetivo estudar efeito do átomo pesado no deslocamento químico de 2halopiranos (Esq. 1) em comparação aos análogos halocicloexanos.

Resultados e Discussão

Os derivados halocicloexanos foram obtidos comercialmente enquanto os 2-halopiranos foram sintetizados segundo procedimentos descritos na literatura.² Os espectros de RMN de ^{13}C dos halocicloexanos foram realizados a baixa temperatura (-70°C), para obter o deslocamentos químicos para as conformações axial e equatorial. Os 2-halopiranos apresentam apenas uma conformação estável: a axial. As geometrias para as conformações axial e equatorial foram obtidas através do método MP2 enquanto os tensores blindagem nuclear isotrópico para ^{13}C foram obtidos com o método B3LYP. Foram empregados conjunto de bases cc-pVTZ para os átomos de C, H, O e uma base aug-cc-pVTZ-PP para o átomo de iodo.³ Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1.

Os deslocamentos químicos experimentais (Tabela 1) para os halocicloexanos sofrem um forte efeito de blindagem (21,3 ppm) conforme o halogênio (efeito do átomo pesado), enquanto que os valores calculados são praticamente iguais. Isso se deve ao fato da interação SO não ser incluída na teoria do cálculo do

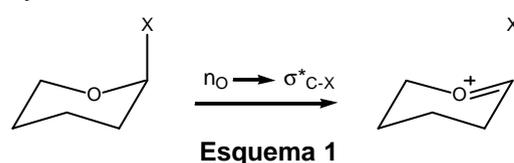
tensor blindagem, por isso a discrepância entre os valores calculados e experimentais.

Tabela 1. Deslocamentos químicos (ppm) em GX para os compostos estudados.

X	halocicloexano		2-halopirano	
	Ax.	Eq.	Ax.	Eq.
Cl	70,5 (61,1) ^a	70,3 (60,8) ^a	101,0 (95,0)	99,2
Br	70,7 (57,3)	69,3 (53,7) ^a	103,2 (94,9)	103,6
I	65,3 (39,8)	65,3 (32,3) ^a	102,9 (95,1)	101,2

^a Valores experimentais entre parênteses.

Porém, o mesmo comportamento não é observado para os 2halopiranos, pois o deslocamento químico experimental é praticamente igual para os 3 compostos. Outro fato intrigante é que os valores calculados estão em total concordância com os experimentais, lembrando que o efeito SO não é computado no valor calculado. Portanto, o efeito SO ou não existe ou está sendo cancelado pela forte interação anomérica presente nos 2-halopiranos (Esquema 1). O 2-iodopirano apresenta a maior interação anomérica ($n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-I}}$), sabemos também que derivados de iodo apresentam o maior efeito de blindagem. Isso indica provavelmente que para os 2-halopiranos o efeito SO esta sendo cancelado pela interação anomérica.



Conclusões

Podemos observar dos resultados apresentados que o efeito do átomo pesado sofre uma forte influência da estrutura eletrônica. Como pôde ser observado pequenas mudanças estruturais causam profundas alterações nos parâmetros espectroscópicos.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq

¹ Kaupp, M.; Buhl, M.; Malkin, V. G. *In Calculation of NMR and EPR Parameters, Theory and Applications*, Wiley-VCH: 2004.

² Booth, G. E.; Ouellette, R. J. *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, 544

³ Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, 1999.