

Estudo Teórico-Experimental de Constantes de Acoplamento $^1J_{CF}$ em Flúor-benzeno e seus Derivados (Amino e Nitro).

Janaina D. Vilcachagua^{1*} (PG), Cláudio F. Tormena¹ (PQ) and Rubén H. Contreras² (PQ)

¹Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154 CEP 13084-971 - Campinas-SP. ²Department of Physics, FCEyN, University of Buenos Aires and CONICET, Buenos Aires, Argentina. *E-mail: vilcachagua@igm.unicamp.br

Palavras Chave: Constantes de acoplamento, RMN, Flúor

Introdução

A espectroscopia de RMN é uma ferramenta extremamente útil na determinação estrutural e no estudo da estrutura eletrônica. Com exceção do deslocamento químico, a constante de acoplamento spin-spin (CASS) representa a mais importante fonte de informação estrutural na RMN de alta resolução. A magnitude da constante de acoplamento depende da distribuição eletrônica entre os núcleos acoplados, fornecendo valiosas informações sobre a ligação química. Cálculos mecânico-quântico das CASS, desempenham um importante papel na interpretação das constantes de acoplamento experimentais, em termo da estrutura molecular.¹

Recentemente, o átomo de flúor tem sido incorporado em DNA, RNA, proteínas e pequenas moléculas bio-ativas como um marcador para estudos por RMN de ¹⁹F.²

Resultados e Discussão

No presente trabalho, foi avaliado os efeitos dos grupos, doador (NH₂) e retirador (NO₂), na CASS $^1J_{CF}$ em flúor-benzeno-*para*-substituídos (Figura 1).

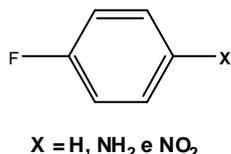


Figura 1: Flúor-benzeno e seus derivados.

Os quatro termos que descreve teoricamente a CASS são: Contato de Fermi (FC), Spin-dipolar (SD), Paramagnético Spin-Órbita (PSO) e Diamagnético Spin-Órbita (DSO). Esses termos para a $^1J_{CF}$ foram calculados (Tabela 1) através do Gaussian 03 em nível B3LYP/EPR-III. Os valores experimentais do $^1J_{CF}$ foram determinados diretamente dos espectros de RMN de ¹³C, obtidos em um espectrômetro Bruker de 5,87 T.

Os valores calculados e experimentais (Tabela 1) apresentam uma variação da ordem de 60 Hz, entre eles, como já era esperado para cálculos de constantes de acoplamento com DFT, envolvendo o átomo de flúor.³

Conforme pode ser visto na Tabela 1, não é observada uma variação significativa no termo de contato de Fermi.

Tabela 1. Valores calculados e experimentais das $^1J_{CF}$ (Hz), para o Flúor Benzeno e seus derivados:

X	FC	SD	PSO	DSO	J_{Total}	J_{exp}
-H	-312,1	6,2	-6,8	0,9	-311,8	-245,5
-NH ₂	-310,0	7,8	2,6	0,9	-298,6	-235,7
-NO ₂	-313,8	3,6	-15,9	0,9	-325,2	-257,91

Porém, os termos de não-contato (SD e PSO) para o $^1J_{CF}$, apresentam variações significativas, principalmente no termo PSO, mostrando a mesma tendência observada para o acoplamento flúor-flúor.² O operador PSO envolve uma mudança da densidade eletrônica pelos momentos magnéticos nucleares dos núcleos no caminho do acoplamento. Nos compostos estudados, a mudança de um substituinte doador (NH₂) ou retirador (NO₂) de elétrons, altera o valor da ocupação do orbital (elétrons) não-ligantes de mais alta energia do átomo de flúor (n_F), (Tabela 2) devido aos efeitos dos grupos NH₂ e NO₂ na ressonância do anel aromático, influenciando diretamente no valor do PSO, e refletindo nos valores de $^1J_{CF}$ experimentais e calculados.

Tabela 2. Valores calculados da ocupância do n_F para o Flúor-benzeno e seus derivados:

X	n_F	PSO	$J_{calc.}$	J_{exp}
-H	1,927	-6,8	-311,8	-245,5
-NH ₂	1,935	2,6	-298,6	-235,7
-NO ₂	1,917	-15,9	-325,2	-257,9

Conclusões

O estudo dos termos que compõe a CASS, juntamente com a análise de orbitais, mostra-se fundamental para o entendimento dos efeitos do grupo doador e retirador de elétrons no valor de $^1J_{CF}$ em fluorbenzeno-*para*-substituídos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

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

² Barone, V.; Provasi, P.F.; Peralta, J.E.; Snyder, J.P.; Sauer, S.P.A.; Contreras, R.H.; *J. Phys. Chem. A*; **107**, 4748-4754, 2003

³ Krivdin, L.B.; Contreras, R.H.; *Recent Advances in Theoretical Calculations of Indirect Spin-Spin Coupling Constants*, *Annu. Reports on NMR Spectrosc.*, **61**, 133, 2007.