

Influência do estado de oxidação e do substituinte nas constantes de acoplamentos $^1J_{PC}$ em fosfinas.

Lucas C. Ducati (PG), Cláudio F. Tormena* (PQ), Rogério Custodio (PQ) Roberto Rittner (PQ).
*tormena@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, UNICAMP – C.P. 6154; CEP-13084-862, Campinas - SP.

Palavras Chave: B3LYP, fosfinas, RMN

Introdução

Na RMN, a magnitude do acoplamento escalar indireto spin-spin nuclear é proporcional a densidade eletrônica existente entre os núcleos envolvidos. Isto a torna sensível às interações de orbitais, conformação e estrutura molecular.¹

Isto levou a vários estudos teórico-experimentais envolvendo núcleos como ^1H , ^{13}C , ^{15}N e ^{19}F .² Entretanto pouca atenção é dada ao núcleo ^{31}P que está presente em substâncias inorgânicas e orgânicas formando moléculas com variados tipos de atividade, que dependem do estado de oxidação do P e dos grupos diretamente a ele ligados.

Resultados e Discussão

A partir das geometrias em nível B3LYP/aug-cc-pVDZ (Figura 1) calculou-se a constante de acoplamento J_{PC} e os orbitais NBO no mesmo nível teórico com exceção do átomo de ^{31}P , para o qual utilizou-se a função de base ANO-S [13s10p1d/3s3p1d] para descrevê-lo que foi otimizada para este tipo de cálculo.

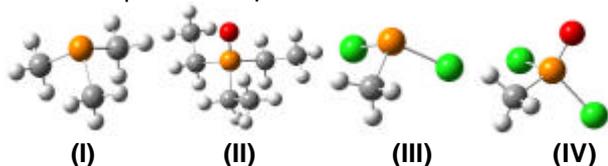


Figura 1. Geometrias mais estáveis: trimetilfosfina (I), óxido de trietilfosfina (II), diclorofosfina (III) e óxido de diclorofosfina (IV) em nível B3LYP/aug-cc-pVDZ.

As constantes de acoplamento experimentais se mostram sensíveis tanto ao estado de oxidação do ^{31}P quanto à mudança do substituinte e seus valores calculados apresentaram uma boa correlação com o experimental (Tabela 1).

Tabela 1. Valores das constantes de acoplamento $^1J_{PC}$ calculados e experimentais (em Hz).

$^1J_{PC}$	I	II	III	IV
Exp.	11,6	66,1	43,9	106,2
Calc.	-11,0	67,6	-44,7	118,1

* Exp. – experimental; Calc. - calculado;

Os mecanismos de transmissão contato de Fermi (FC), Spin Dipolar (SD) e Paramagnético Spin Órbita (^{31}P Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

(PSO) são os mais importantes para a descrição total deste acoplamento, sendo FC o predominante.³ Além disso, o sinal do acoplamento das fosfinas é negativo devido ao efeito do par de elétrons não ligantes do P.⁴

A grande variação da magnitude do acoplamento $^1J_{PC}$ nos diferentes compostos é elucidada pelos valores de ocupância e porcentagem de caráter “s” (S) dos orbitais naturais de ligação NBO (Tabela 2).

Tabela 2. Caráter “s” (S) do P e C no orbital ligante S_{P-C} (em %) e ocupância (10^{-3}) do orbital natural antiligante S^*_{P-C} .

	I	II	III	IV
S(P)	15,37	24,13	14,78	31,34
S(C)	24,58	22,80	23,11	21,92
Oc.	16,21	116,31	36,41	114,17

* S – caráter s; Oc. - Ocupância;

O efeito da oxidação do fósforo no acoplamento $^1J_{PC}$ é explicada comparando-se os compostos I e II; e III e IV nos quais a diferença de magnitude se deve a variação do caráter s do átomo de fósforo e principalmente da ocupância do orbital antiligante S^*_{P-C} .

Já o efeito do substituinte é explicado exclusivamente pela ocupância do orbital antiligante quando se compara os compostos I e III; e exclusivamente pelo caráter “s” quando compara-se os compostos II e IV.

Conclusões

A variação da constante de acoplamento $^1J_{PC}$ com o estado de oxidação e tipo de substituinte ligado ao fósforo deve-se a dois fatores importantes: contribuição do caráter “s” dos átomos C e P para o orbital S_{P-C} e da ocupância do orbital antiligante correspondente S^*_{P-C} .

Agradecimentos

À FAPESP, CNPq e CAPES.

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

² Contreras, R.; H.; Peralta, R.; Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., 2000, 37, 321.

³ Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Ruud, K.; *Chem. Rev.*, **1999**; 293.

⁴ Cremer, D.; Gräfenstein, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; **2007**, 9, 2791.