

# Estudo teórico-experimental da constante de acoplamento $^1J_{CH}$ em derivados de ciclopropano.

Francisco P. dos Santos\* (PG), Álvaro Cunha Neto (PQ), Cláudio F. Tormena (PQ), Roberto Rittner (PQ). \*fpsantos@iqm.unicamp.br

Instituto de Química - UNICAMP, CP 6154, CEP 13084-971 Campinas - SP.

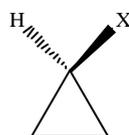
Palavras Chave: RMN,  $^1J_{CH}$ , ciclopropanos.

## Introdução

Os parâmetros de RMN não apresentam somente informações a respeito da elucidação estrutural, mas também nos dá informações sobre a estrutura eletrônica do sistema em estudo. Interações do tipo  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \sigma^*$  e  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  afetam sensivelmente a constante de acoplamento  $^1J_{CH}$ . Assim o entendimento de como as interações hiperconjugativas influenciam a constante de acoplamento  $^1J_{CH}$  pode tornar este parâmetro uma importante ferramenta para o entendimento da estrutura eletrônica dos sistemas moleculares.<sup>1</sup>

## Resultados e Discussão

Com o intuito de estudar a influencia das interações hiperconjugativas sobre  $^1J_{CH}$  em anéis tensionados, utilizamos como compostos modelos derivados do ciclopropano (Fig. 1).



X: 1=H; 2=Cl; 3=Br; 4=I; 5=CN; 6=COOH; 7=CHO; 8=NH<sub>2</sub>

**Figura 1.** Derivados do ciclopropano estudados.

As geometrias dos compostos foram otimizadas utilizando o nível de teoria B3LYP/aug-cc-pVTZ, implementado no programa Gaussian03.<sup>2</sup> Estas geometrias foram então utilizadas nos cálculos da constante de acoplamento empregando-se o mesmo funcional de densidade e os conjuntos de bases EPR-III<sup>3</sup> para os átomos de C e H e aug-cc-pVTZ para os halogênios, com exceção do iodo, onde utilizou-se o conjunto de bases aug-cc-pVTZ-PP. A análise NBO foi empregada para estimar o efeito hiperconjugativo sobre  $^1J_{CH}$ .

Na Tabela 1, os valores das constantes de acoplamento  $^1J_{CH}$  experimentais são comparados com os valores calculados. Também são mostrados os valores de ocupância do orbital antiligante  $\sigma^*_{C_1H_1}$ , caráter s (%) e a distância da ligação C<sub>1</sub>H<sub>1</sub>.

Nesta tabela, observa-se uma boa correlação entre os valores calculados e experimentais do acoplamento  $^1J_{CH}$ . Os derivados **2**, **3** e **4** apresentam maiores constantes de acoplamento  $^1J_{CH}$ .

**Tabela 1.** Constantes de acoplamento calculada e experimental (Hz), caráter s (%), ocupância e distância da ligação C<sub>1</sub>H<sub>1</sub>.

	$^1J_{CH}$ exp.	$^1J_{CH}$ calc.	s%	occ.( $\sigma^*_{CH}$ )	r <sub>CH</sub>
<b>1</b>	162,0	165,2	28,0	0,0117	1,078
<b>2</b>	192,7	196,3	29,2	0,0279	1,077
<b>3</b>	192,6	195,8	29,5	0,02563	1,078
<b>4</b>	189,0	191,2	30,0	0,0246	1,078
<b>5</b>	178,5	177,5	27,5	0,0211	1,079
<b>6</b>	169,6	174,3	27,9	0,0150	1,077
<b>7</b>	168,7	175,0	28,3	0,0185	1,079
<b>8</b>	172,0	173,2	27,6	0,0380	1,085

Este comportamento pode ser explicado através da interação hiperconjugativa  $n \rightarrow \sigma^*_{C_1H_1}$ , que causa um aumento no caráter s e na ocupância da ligação C<sub>1</sub>H<sub>1</sub>, resultando em um aumento da constante de acoplamento. Para o composto **8**, pela alta ocupância observada em relação aos outros compostos, seria também esperado um alto valor de  $^1J_{CH}$ . Neste caso, o aumento no comprimento da ligação diminui o valor da constante de acoplamento.

## Conclusões

Com estes resultados podemos concluir que o acoplamento  $^1J_{CH}$  nos derivados do ciclopropano é sensível às interações hiperconjugativas. Observamos que as interações causam variação na ocupância do orbital antiligante, no caráter s do átomo de carbono e no comprimento da ligação C<sub>1</sub>H<sub>1</sub>, conseqüentemente levando a mudança no  $^1J_{CH}$ .

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

<sup>1</sup> Contreras, R. H.; et al. *J. Phys.Chem A*. **2006**, *110*, 4266.

<sup>2</sup> Frisch; M. J., et al. Gaussian 03, Revision D.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

<sup>3</sup> V. Barone, *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, Ed. D. P. Chong World Scientific Publ. Co., Singapore, **1996**.