

Dependência estereoquímica da constante de acoplamento geminal $^2J_{C1H2}$ em 2-X-4-t-butilciclohexanóis (X = Br e Cl).

Denize C. Favaro (PG)*, Cláudio F. Tormena (PQ).

Instituto de Química, UNICAMP – Caixa Postal 6154 CEP-13084-862

* denfavaro@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: $^2J_{C1H2}$, 2-X-4-t-butilciclohexanóis, interações hiperconjugativas e cálculos teóricos.

Introdução

Durante a última década houve um aumento considerável no uso das constantes $^2J_{CH}$ no estudo conformacional e configuracional de moléculas orgânicas.^{1,2} Assim como a constante de acoplamento $^3J_{CH}$, a constante de acoplamento geminal C–H é transmitida, principalmente, pelo Contato de Fermi (FC),² isto significa que as interações hiperconjugativas devem afetar consideravelmente o valor da constante de acoplamento $^2J_{CH}$ em um fragmento X–C–Y, onde C é um átomo de carbono, duas regras têm justificado grande parte dos resultados considerados “anômalos”.¹ A primeira delas, **I_M**, diz que Interações hiperconjugativas envolvendo transferência de carga para qualquer orbital antiligante ao longo do caminho do acoplamento causa um aumento positivo no valor de $^2K_{XY}$; ao passo que a segunda, **II_M**, diz que Interações hiperconjugativas envolvendo transferência de carga a partir de qualquer orbital ligante ao longo do caminho do acoplamento provoca um aumento negativo no valor de $^2K_{XY}$. Neste trabalho avaliaremos a influência das interações hiperconjugativas na constante de acoplamento $^2J_{C1H2}$ em derivados de 2-X-4-t-butilciclohexanóis (X = Br e Cl), **Figura 1**.

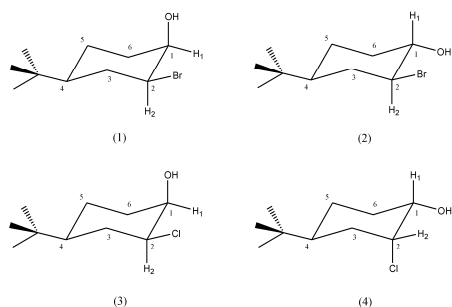


Figura 1. Compostos estudados.

Resultados e Discussão

Os resultados mostram, ver **Tabela 1**, que quando a hidroxila se encontra na orientação axial o valor de $^2J_{C1H2}$ é positivo, ao passo que quando esta se encontra na equatorial seu valor é negativo.

Com base nas regras **I_M** e **II_M** e nas interações hiperconjugativas (HI), podemos relacionar esta diferença ao balanço entre as interações que aumentam e as que diminuem a densidade eletrônica ao longo do caminho do acoplamento. Para os compostos **1-3**, as principais interações são as que envolvem o orbital ligante σ_{C2H2} com o antiligante σ^*_{C1O} e sua retrodoação (back) e à interação do $LP_2(O)$ com o orbital σ^*_{C2H2} .

Tabela 1. Principais interações hiperconjugativas, em kcal/mol, que afetam o valor das constantes de acoplamento $^2J_{C1H2}$ em 2-X-4-t-butilciclohexanóis.

(1)				(3)			
$^2J_{C1H2a} = 1,5 \text{ Hz}^*$				$^2J_{C1H2a} = 1,2 \text{ Hz}^*$			
D	A	HI	Back	D	A	HI	Back
σ_{C2H2}	σ^*_{C1O}	4,34	1,18	σ_{C2H2}	σ^*_{C1O}	4,20	1,10
$LP_2(O)$	σ^*_{C2H2}	0,73	-	$LP_2(O)$	σ^*_{C2H2}	0,69	-
σ_{C1C2}	σ^*_{C3H3e}	1,78	4,37	σ_{C1C2}	σ^*_{C3H3e}	1,72	4,21
σ_{C2H2}	σ^*_{C3H3a}	3,02	3,49	σ_{C2H2}	σ^*_{C3H3a}	2,92	3,30
(2)				(4)			
$^2J_{C1H2a} = -3,8 \text{ Hz}^*$				$^2J_{C1H2e} = -4,2 \text{ Hz}^*$			
D	A	HI	Back	D	A	HI	Back
σ_{C2H2}	σ^*_{C1H1}	2,71	3,22	σ_{C2H2}	σ^*_{C3C4}	3,72	1,69
σ_{C1C2}	σ^*_{C3H3e}	1,74	4,07	σ_{C1C2}	σ^*_{C3H3e}	1,72	3,88
σ_{C2H2}	σ^*_{C3H3a}	3,00	3,50	σ_{C2H2}	σ^*_{C1C6}	3,39	1,85

*Valor mensurado via sequência de pulsos HSQC-TOCSY-IPAP;³ D – orbital doador e A – orbital aceptor.

Se compararmos o balanço dessas duas interações, cujos valores em módulo são 3,89, 0,51 e 3,79 kcal.mol⁻¹ para os compostos **(1)**, **(2)** e **(3)**, respectivamente; nota-se que são diretamente proporcionais ao valor de $^2J_{C1H2}$, afinal, quanto melhor a transmissão da informação do H₂ para o C₁ maior a constante de acoplamento. Já no caso do composto **(4)** as interações $\sigma_{C2H2} \rightarrow \sigma^*_{C3C4}$ e $\sigma_{C2H2} \rightarrow \sigma^*_{C1C6}$ são as principais responsáveis pela retirada de densidade eletrônica do caminho do acoplamento o que se reflete em uma constante de acoplamento grande e negativa. Vale ressaltar que os mesmos resultados foram observados para os demais derivados do Cl e Br e, também, para os derivados da *cis/trans*-2-F-4-t-butilciclohexanona.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o valor da constante de acoplamento $^2J_{C1H2}$ positivo para os compostos **(1)** e **(3)** e negativo para **(2)** e **(4)** pode ser explicado com base na eficiência da transmissão da informação do H₂ para o C₁, mais efetiva nos compostos onde a hidroxila se encontra na posição axial.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP e ao IQ-UNICAMP

- 1 R. H. Contreras, P. F. Provasi, F. P. dos Santos, C. F. Tormena, *Magn. Reson. Chem.* 47 (2009) 113.
- 2 R. H. Contreras, J. E. Peralta, *Prog. NMR Spectrosc.* 37 (2000) 321.
- 3 P. Nolis, T. Parella, *J. Magn. Reson.* 176 (2005) 15.