

## Estudo da ligação de hidrogênio intramolecular em 2-flúor-fenol através da constante de acoplamento $^1J_{(O)H...F}$

Marilua A. Moreira (IC)<sup>1\*</sup>, Fátima M. P. de Rezende (IC)<sup>1</sup>, Josué M. Silla (IC)<sup>1</sup>, Matheus P. de Freitas (PQ)<sup>1</sup>, Rodrigo A. Cormanich (PG)<sup>2</sup>, Cláudio F. Tormena (PQ)<sup>2</sup>, Roberto Rittner (PQ)<sup>2</sup>

\* mariluumoreira@yahoo.com.br

1-Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, CP 3037, 37200-000, Lavras-MG.

2-Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970, Campinas-SP.

Palavras Chave: Ligações de hidrogênio, análise conformacional, estabilidade, constante de acoplamento.

### Introdução

Ligação de hidrogênio intramolecular (LHI) ocorre entre um hidrogênio parcialmente ou integralmente positivo e um átomo eletronegativo,<sup>1</sup> podendo ser uma interação determinante de equilíbrios conformacionais.<sup>2</sup> A constante de acoplamento entre dois núcleos que interagem devido à LHI pode servir como sonda para avaliar a magnitude dessa interação e sua importância como fator determinante do isomerismo conformacional. Nesse contexto o presente trabalho propôs um estudo teórico sobre LHI e seu comportamento em função da rotação da ligação O-H em 2- e 3-flúor-fenóis; a sonda para avaliar esse fenômeno é a constante de acoplamento  $^1J_{(O)H...F}$ .

### Resultados e Discussão

Construíram-se superfícies de  $^1J_{(O)H...F}$  em função da rotação do ângulo diedro H-O-C-C(F), em nível B3LYP/EPR-III, segundo a Figura 1.

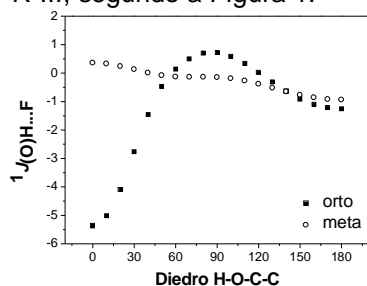


Figura 1: Gráfico Ângulo Diedro versus Constante de acoplamento.

Enquanto o isômero orto apresenta uma variação significativa de  $^1J_{(O)H...F}$  com a rotação do ângulo diedro H-O-C-C(F), o mesmo não se observa para o isômero meta, o qual exibe tal constante de acoplamento praticamente nula com a rotação da ligação H-O-C-C(F). O maior valor calculado de  $^1J_{(O)H...F}$  para o isômero orto coincide com o conformero mais estável dessa molécula, isto é, aquele que apresenta o hidrogênio hidroxílico voltado para o átomo de flúor, permitindo uma LHI. Este fato reforça a idéia de que a constante de acoplamento ocorre via ligação de hidrogênio intramolecular e que ela determina o isomerismo conformacional do isômero orto. Os dados

calculados de constantes de acoplamento são corroborados pelos cálculos de energia, que apontam o conformero com diedro H-O-C-C(F) de 0° do isômero orto como sendo mais estável do que aquele com diedro 180° por 2,9 kcal mol<sup>-1</sup>. Para comprovar que a constante de acoplamento  $^1J_{(O)H...F}$  pode servir para identificar a LHI em 2-flúor-fenol, espectros de RMN de <sup>1</sup>H foram obtidos em soluções de cicloexano, acetonitrila e para o líquido puro (Figura 2).

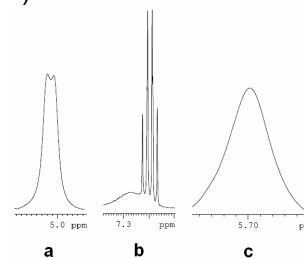


Figura 2: Espectros de RMN em: a) C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>, b) CD<sub>3</sub>CN e c) líquido puro.

Em solvente apolar (solução diluída), onde não se espera ligação de hidrogênio intermolecular, um duplete é observado para o hidrogênio hidroxílico, fruto do acoplamento  $^1J_{(O)H...F}$  de 4,8 Hz. Em acetonitrila e no líquido puro, onde ocorrem ligações de hidrogênio intermoleculares soluto/solvente e soluto/soluto, há competição com LHI e, portanto, a população do conformero com diedro H-O-C-C(F) de 180° torna-se significativa, diminuindo a constante de acoplamento  $^1J_{(O)H...F}$  (os picos se tornam alargados e a constante de acoplamento não é mensurável).

### Conclusões

A partir dos cálculos de  $^1J_{(O)H...F}$  pode-se ver o maior acoplamento com o aumento da proximidade geométrica entre a hidroxila e o flúor. E o solvente mais polar provoca maiores alterações no espectro de RMN.

### Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq e FAPESP.

<sup>1</sup> SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B. *Química orgânica*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, c2009. 2 v

<sup>2</sup> Filho, E. B. A. *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.