



Estudo do acoplamento vicinal ${}^3J_{HH}$ em sistemas homoalílicos

Bolsista: Isabela Corrêa da Cunha

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Francisco Tormena

Campinas - 2020

Resumo do projeto proposto:

O projeto tem por objetivo analisar o acoplamento vicinal $^3J_{HH}$ em sistemas homoalílicos (Fig.1) envolvendo o hidrogênio olefínico (carbono sp^2) e os hidrogênios do grupo CH_2X (carbono sp^3) onde $X = Cl, Br, I, OH, NH_2$, dentre outros. Para isso, o estudo foi dividido em parte experimental e parte teórica.

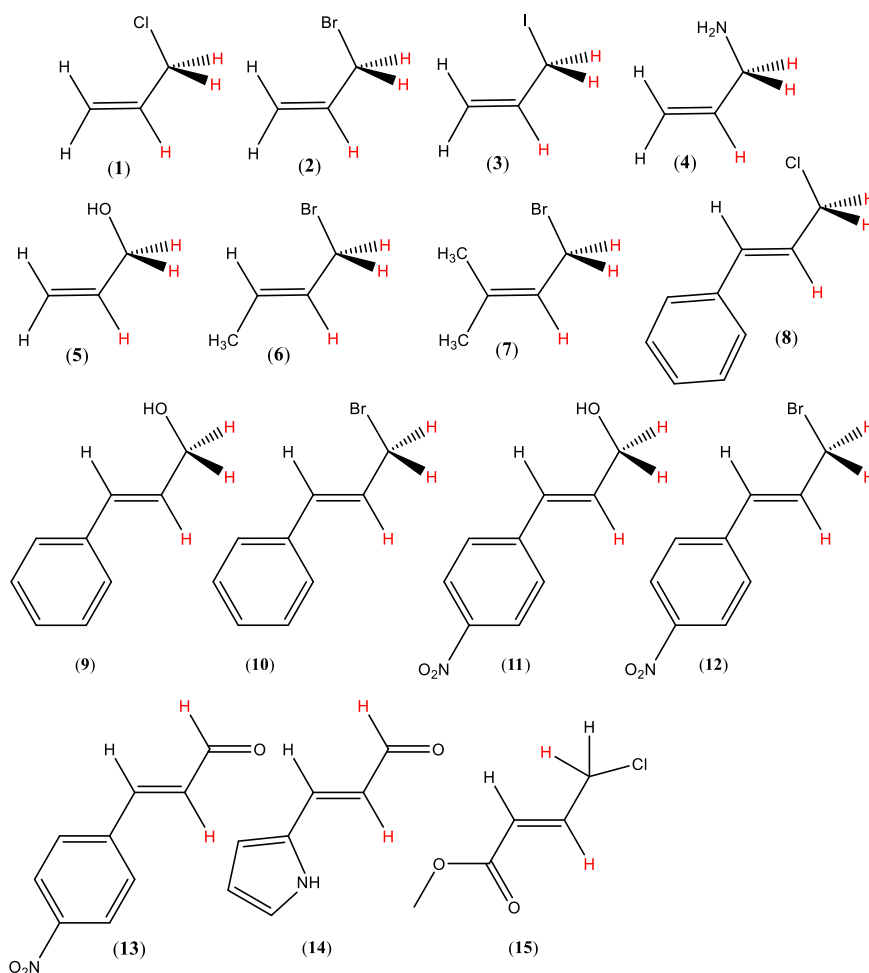


Figura 1. Moléculas em estudo: *Allylchloride*-(1), *Allylbromide*-(2), *Allyliodide*-(3), *Allylamine*-(4), *Allylalcohol*-(5), *Crotylbromide*-(6), *3,3-Dimethylallyl bromide*-(7), *Cinnamylchloride*-(8), *Cinnamylalcohol*-(9), *Cinnamyl bromide*-(10), *(E)-3-(4-nitrophenyl)prop-2-en-1-ol*-(11), *(E)-1-(3-bromoprop-1-en-1-yl)-4-nitrobenzene*-(12), *(E)-3-(4-nitrophenyl)acrylaldehyde*-(13), *3-(1H-pyrrol-2-yl)-2-propenal*-(14), *Methyl(E)-4-chlorobut-2-enoate*-(15). Os hidrogênios em destaque foram objetos do estudo e suas medidas experimentais e os cálculos teóricos de constante de acoplamento foram realizadas.

Parte experimental:

Foram adquiridos espectros de RMN 1H para os compostos em estudo em dois solventes ($CDCl_3$ e $DMSO-d_6$) com diferentes polaridades, em equipamentos de RMN operando nas frequências de 500 e 600 Hz para o núcleo de 1H . Esses valores foram medidos diretamente dos espectros uma vez que os sinais são de primeira ordem. Os

compostos **6**, **7**, **12**, **15** foram estudados apenas teoricamente, uma vez que não foi possível obter esses compostos comercialmente e nem realizar sua síntese.

Parte teórica:

A busca conformacional para as moléculas de **1-15** foi realizada teoricamente empregando o software Spartan16, as conformações tiveram suas geometrias re-otimizadas e os cálculos de frequência obtidos empregando o software Gaussian 09 através da teoria DFT com o funcional M06-2X e o conjunto de base aug-cc-pVTZ foi usado para C, H, Cl, Br, N e O e o conjunto aug-cc-pVTZ-PP com pseudopotencial para I. As constantes de acoplamento $^3J_{HH}$ para o fragmento alílico foi calculada teoricamente para as conformações mais estáveis utilizando o método B3LYP e os conjuntos de bases EPR-III e 6-31G* para os átomos de C e H e base cc-pvdz para os demais átomos. O acoplamento total foi obtido através dos valores dos acoplamentos de cada conformação individual ponderado pela sua população obtidas através da energia livre de Gibbs, conforme eq. 1.

$$^3J_{HH(total)} = ^3J_{HH(conf1)}n_{conf1} + ^3J_{HH(conf2)}n_{conf2} \quad (1)$$

Os valores das constantes de acoplamento calculadas com as bases EPR-III apresentaram uma melhor correlação com os valores experimentais do que aquela calculados com a base 6-31G*, sendo essa base utilizada para obter as curvas de Karplus para todos os compostos estudados.

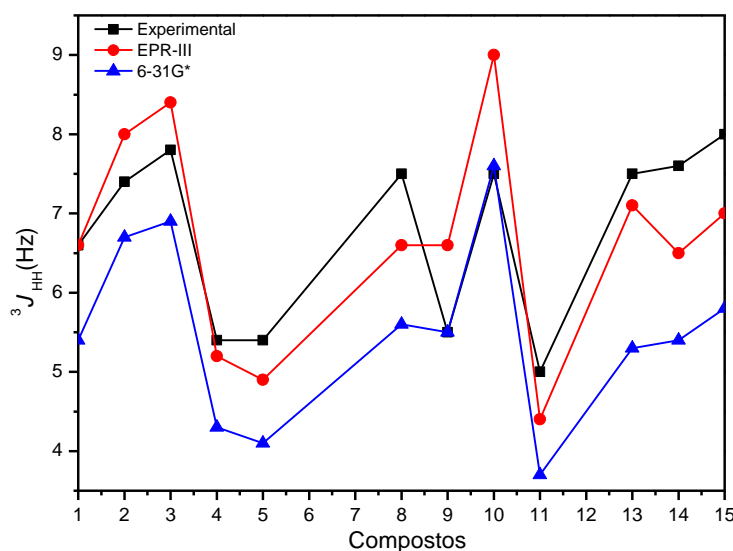


Figura 2. Comparação dos valores da constante de acoplamento, $^3J_{HH}$, experimentais e teóricas empregando as funções de base EPR-III e 6-31G* para os compostos **1-5**, **8-11**, **13-15**.

Pode ser observado (Fig. 2) que a melhor correlação entre experimental e teórico foi obtido com a função de base EPR-II, portanto essa será empregado para obter as curvas de Karplus. Além dos valores calculados teoricamente, para as conformações mais estáveis (Fig. 2), foi realizado um cálculo do acoplamento ${}^3J_{HH}$ como a variação do ângulo diedro **H-C-C-H** para simular a curva de Karplus para esses sistemas. O ângulo diedro **H-C-C-H** foi variado em passos de 10 graus e os valores de ${}^3J_{HH}$ foram calculados para cada um desses arranjos moleculares. Os resultados obtidos (Figuras 3 e 4) mostra que o acoplamento ${}^3J_{HH}$ segue a relação de Karplus.

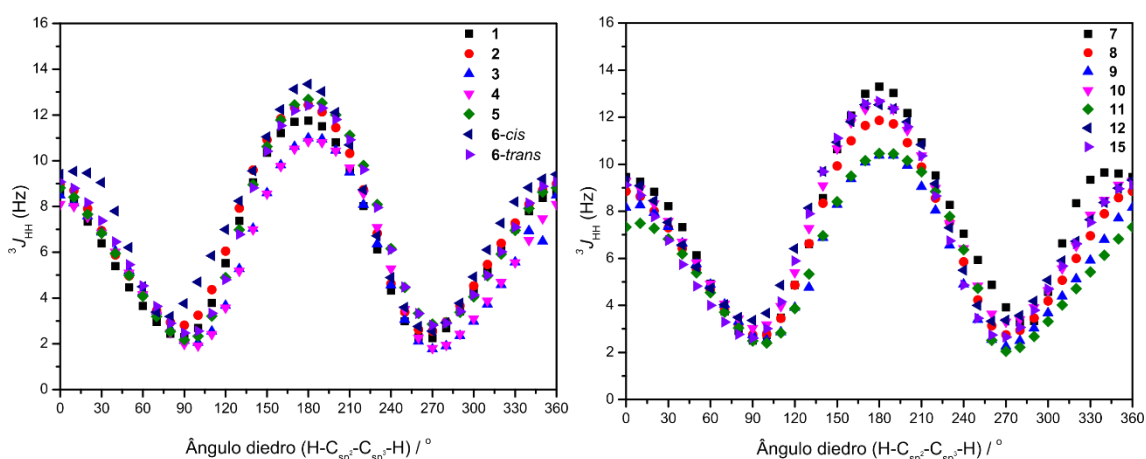


Figura 3. Perfil para para o acoplamento ${}^3J_{HH}$ versus ângulo diedro H-C_{sp2}-C_{sp3}-H para os compostos **1-12 e 15**, calculados em nível B3LYP/EPR-III.

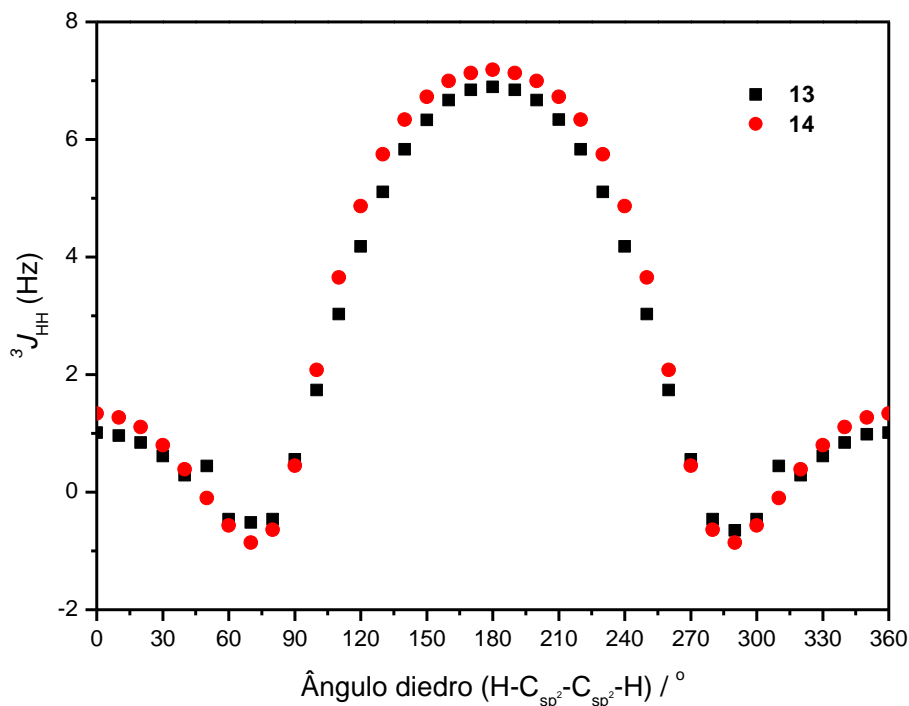


Figura 4. Perfil para o acoplamento ${}^3J_{HH}$ versus ângulo diedro H-C_{sp2}-C_{sp2}-H para os compostos **13 e 14**, calculados em nível B3LYP/EPR-III.

Os compostos de **1-12** e **15** apresentaram perfis similares para a curva de Karplus (Fig. 3) mostrando que o acoplamento $^3J_{HH}$ para o fragmento alílico estudado independe dos grupos substituintes presentes na dupla ligação. Os derivados de aldeídos (**13** e **14**), apresentaram perfis diferentes (Fig. 4), sugerindo que o mecanismo de transmissão do $^3J_{HH}$ para esses derivados são afetados pela presença da carbonila, ou seja, ambos os hidrogênios que se acoplam estão em carbonos sp^2 . Com isso foi possível demonstrar que o fator que alterar o perfil da curva de Karplus é a hibridização do carbono contendo o hidrogênio que participa do acoplamento estudado.

Conclusão:

Os valores da constante de acoplamento, $^3J_{HH}$, são próximas e não possuem variações significativas entre os dois solventes de diferentes polaridades, o que sugeri que não existe mudança na população dos confôrmeros com a mudança da polaridade do meio. Os valores calculados apresentam uma pequena variação em relação aos valores experimentais, mas em todos os casos a tendência é seguida, sugerindo que podemos utilizar os dados teóricos com um alto grau de confiança. O acoplamento $^3J_{HH}$ para o fragmento $H-C_{sp^2}-C_{sp^3}-H$ mostrou seguir a relação de Karplus, o que possibilita estudos conformacionais para esse fragmento molecular. Porém, para os derivados de aldeídos o fragmento molecular não segue a mesma tendência para a curva de Karplus, sugerindo que para compostos com estrutura similares aos aldeídos estudados uma curva de Karplus modificada precisa ser utilizada em estudos conformacionais.