

EFEITO DAS INTERAÇÕES HIPERCONJUGATIVAS NA CONSTANTE DE ACOPLAMENTO  $^1J_{CH}$  DA HEXAMETILENOTETRAMINA E DO ADAMANTANO: ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL

Francisco P. dos Santos, Lucas C. Ducati, Cláudio F. Tormena\* e Roberto Rittner

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 2/2/07; aceito em 30/3/07; publicado na web em 29/8/07

EFFECTS OF HYPERCONJUGATIVE INTERACTIONS ON  $^1J_{CH}$  COUPLING CONSTANT FOR HEXAMETHYLENETETRAMINE AND ADAMANTANE: THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY. The objective of this work was to determine the influence of hyperconjugative interactions on the  $^1J_{CH}$  coupling constant for hexamethylenetetramine (**1**) and adamantane (**2**). For this end, theoretical and experimental  $^1J_{CH}$  were obtained and hyperconjugative interactions were investigated using NBO. It was observed, theoretically and experimentally, that  $^1J_{CH}$  in **1** is 20 Hz larger than in **2**, mainly due to the  $n_N \rightarrow \sigma^*_{C-H}$  hyperconjugative interaction. This interaction occurs only in **1**, with an energy of 9.30 kcal mol<sup>-1</sup>. It increases the *s*-character of the carbon atom in the C-H bond and the occupancy of the  $\sigma^*_{C-H}$  orbital in (**1**).

Keywords: nmr; coupling constants; hyperconjugative interactions.

## INTRODUÇÃO

A importância das interações hiperconjugativas na Química Orgânica é atualmente bem reconhecida. São muitos os trabalhos na literatura onde as interações hiperconjugativas são utilizadas como ferramenta para explicar características conformacionais de sistemas moleculares<sup>1-5</sup>. Sabe-se também que estas interações hiperconjugativas afetam as constantes de acoplamento escalar spin-spin envolvendo núcleos de hidrogênio, carbono, nitrogênio, flúor, dentre outros. Interações do tipo  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \sigma^*$  e  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  podem afetar sensivelmente estas constantes de acoplamento<sup>6,7</sup>. A interação do tipo  $n \rightarrow \sigma^*$ , conhecida como interação hiperconjugativa do tipo anomérica, causa grandes variações nas constantes de acoplamento a uma e a duas ligações<sup>8</sup>. Interações hiperconjugativas do tipo  $\sigma \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \sigma^*$  são os principais mecanismos de transmissão de informações para as constantes de acoplamentos de núcleos magnéticos a longa distância em sistemas moleculares que possuem insaturações<sup>9,10</sup> e a interação  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  é o principal mecanismo em compostos saturados<sup>11</sup>.

A influência da interação hiperconjugativa  $n \rightarrow \sigma^*$  no acoplamento  $^1J_{CH}$  tem sido amplamente estudada por vários autores<sup>12-15</sup>. Estudos realizados por Juaristi e colaboradores<sup>14</sup> com 1,3-ditianos e 1,3-dioxanos mostraram que as constantes de acoplamento  $^1J_{CH}$  são muito sensíveis às orientações entre os pares de elétrons dos átomos de enxofre e oxigênio e à ligação C-H, pois são observados dois valores para o acoplamento  $^1J_{CH}$ , um para o H na orientação axial e outro para o H na equatorial (Figura 1).

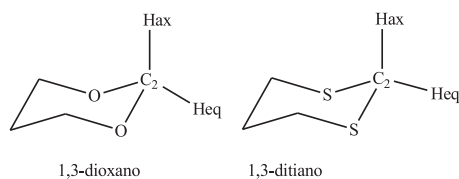


Figura 1. Estruturas para o 1,3-dioxano e 1,3-ditiano

O acoplamento experimental<sup>14,15</sup>  $^1J_{C_2H_{ax}} = 154,2$  Hz é maior que o  $^1J_{C_2H_{eq}} = 146,2$  Hz para o 1,3-ditiano, enquanto que para o 1,3-dioxano um comportamento inverso foi observado, sendo o acoplamento  $^1J_{C_2H_{ax}} = 158,6$  Hz menor que o  $^1J_{C_2H_{eq}} = 167,5$  Hz. Estudos posteriores utilizando cálculos de NBO<sup>16-22</sup> mostraram que os dois sistemas apresentam interações entre os orbitais  $\sigma_{C-X} \rightarrow \sigma^*_{C_2H_{ax}}$  e  $n_X \rightarrow \sigma^*_{C_2H_{ax}}$ , sendo que a importância dessas interações depende da conformação considerada.

Um estudo<sup>12</sup> teórico realizado por Juaristi *et al.* com cicloexano, cicloexanona e tiocicloexanona, mostrou a importância das interações hiperconjugativas do tipo  $\sigma \rightarrow \pi^*$  para o acoplamento  $^1J_{CH}$ . Neste estudo foi observado que os acoplamentos do C<sub>2</sub> com o H<sub>ax</sub> e H<sub>eq</sub> são diferentes em todos os compostos estudados (Figura 2). Entretanto, para o cicloexano essa diferença é de apenas 3,6 Hz, enquanto para a cicloexanona e tiocicloexanona essa diferença é de 13 e 16 Hz, respectivamente<sup>12</sup> (Figura 2).

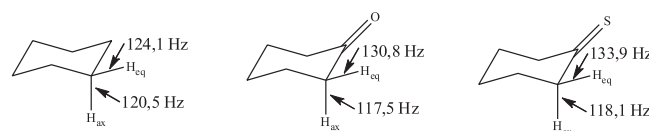


Figura 2. Estruturas do cicloexano, cicloexanona e tiocicloexanona com os valores das constantes de acoplamento  $^1J_{CH}$  (Hz)

Este comportamento foi atribuído às interações hiperconjugativas entre a ligação C-H<sub>ax</sub> com o sistema  $\pi$ . Estas interações do tipo  $\sigma_{C-H_{ax}} \rightarrow \pi^*_{C-Y}$  (Y=O e S) afetam a densidade eletrônica e o comprimento da ligação C-H<sub>ax</sub>, alterando sensivelmente o valor do  $^1J_{CH_{ax}}$  em comparação ao acoplamento  $^1J_{CH_{eq}}$ <sup>12</sup>.

Recentemente, um estudo realizado por Tormena e colaboradores<sup>23</sup> com anéis de três membros monossustituídos (2-metiloxirano e 2-metil-tiirano) avaliou o efeito das interações hiperconjugativas nas constantes de acoplamentos  $^2J_{HH}$  e  $^3J_{HH}$  (Figura 3). Conforme descrito nesse trabalho<sup>23</sup>, estes dois compostos análogos foram escolhidos por possuírem diferentes valores para as interações hiperconjugativas  $n_X \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ . Os valores experimentais das constantes de acoplamento foram de  $^2J_{H_1H_2} = 5,11$  Hz,  $^3J_{H_2H_3(trans)} = 2,71$  Hz e  $^3J_{H_1H_3(cis)} = 4,27$  Hz para o derivado de oxigênio

\*e-mail: tormena@iqm.unicamp.br

e  ${}^2J_{HH2} = -1,07$  Hz,  ${}^3J_{H2H3(trans)} = 5,72$  Hz e  ${}^3J_{HH3(cis)} = 6,34$  Hz para o derivado de enxofre (Figura 3). A análise NBO permitiu verificar que a diferença nas constantes de acoplamento  ${}^2J_{HH}$  e  ${}^3J_{HH}$  entre esses compostos se deve aos diferentes valores das interações hiperconjugativas ( $n_O \rightarrow \sigma_{C-H}^*$  e  $n_S \rightarrow \sigma_{C-H}^*$ ). Essas variações nos valores das interações afetam as ocupações dos orbitais antiligantes das ligações C-H envolvidas no caminho dos acoplamentos  ${}^3J_{HH}$ . Isto pode ser percebido observando-se os diferentes valores das constantes de acoplamento  ${}^2J_{HH}$  e  ${}^3J_{HH}$  em cada um dos compostos.

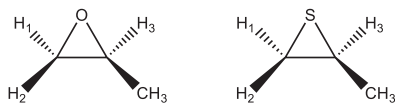


Figura 3. Estruturas para 2-metil-oxirano e 2-metil-tiirano

Um artigo recente publicado por Cuevas e colaboradores<sup>24</sup> relata que o valor do acoplamento  ${}^1J_{CH}$  no fragmento HCOC em derivados do tetraidropirano não é uma consequência da interação  $n_O \rightarrow \sigma_{CH}^*$ , embora os autores comentem que uma pequena contribuição não pode ser desprezada. Neste trabalho<sup>24</sup> Cuevas *et al.* concluíram que a principal contribuição para o chamado efeito Perlin<sup>25</sup> ( ${}^1J_{CH_{max}} < {}^1J_{CH_{eq}}$ ) é o efeito de polarização (interações eletrostáticas clássicas).

Alguns artigos já discutiram a influência do efeito eletrostático no acoplamento  ${}^1J_{CH}$  como, por exemplo, quando há formação de ligações de hidrogênio ou de um campo elétrico na direção do eixo da ligação C-H<sup>26-32</sup>. Atualmente já se conhece que interações hiperconjugativas envolvendo os orbitais ligantes  $\sigma_{CH}$  ou os correspondentes antiligantes  $\sigma_{CH}^*$  podem ser inibidas ou aumentadas dependendo da orientação de um campo elétrico com o eixo da ligação C-H<sup>33</sup>. Todos estes trabalhos<sup>26-32</sup> concluíram que os efeitos das interações hiperconjugativas no acoplamento  ${}^1J_{CH}$  não podem ser desprezados e tampouco podem ser separados dos efeitos eletrostáticos.

Contreras e colaboradores<sup>33</sup> realizaram um estudo criterioso dos efeitos das interações hiperconjugativas e eletrostáticas na constante de acoplamento escalar spin-spin  ${}^1J_{CH}$  através de resultados teóricos e experimentais. Um modelo qualitativo foi usado para prever como as interações hiperconjugativas afetam o acoplamento  ${}^1J_{CH}$ , e as interações eletrostáticas foram modeladas pela inserção de uma carga pontual na direção da ligação C-H em estudo. Os compostos estudados foram os 1-X-biciclo[1.1.1]pentanos e 1-X-3-metil-biciclo[1.1.1]pentanos com vários substituintes.

Foi verificado que as interações hiperconjugativas do orbital ligante  $\sigma_{C-H}$  para o orbital antiligante  $\sigma_{C-H}^*$ , contendo os núcleos que se acoplam, apresentaram uma diminuição no valor do acoplamento  ${}^1J_{CH}$ , e que as interações hiperconjugativas de outras ligações envolvendo o núcleo de carbono pertencente à ligação dos núcleos acoplados apresentaram um aumento do acoplamento  ${}^1J_{CH}$ <sup>33</sup>.

Tendo em vista o exposto, o objetivo deste trabalho, portanto, foi investigar, através de cálculos teóricos e medidas experimentais, o efeito das interações hiperconjugativas na constante de acoplamento  ${}^1J_{CH}$  da hexametilenoctetramina (**1**). Os resultados obtidos para **1** serão comparados com o composto análogo adamantano

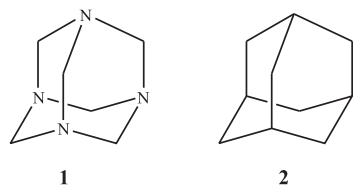


Figura 4. Compostos estudados: hexametilenoctetramina (**1**) e adamantano (**2**)

(**2**) (Figura 4).

Estes compostos foram escolhidos por não apresentarem variações conformacionais e, desta forma, ser possível avaliar o efeito do par de elétrons livres dos átomos de nitrogênio na constante de acoplamento  ${}^1J_{CH}$ . Uma outra motivação para a escolha destes compostos é o pequeno número de trabalhos encontrados na literatura, que discutem os efeitos das interações hiperconjugativas na constante de acoplamento para compostos nitrogenados<sup>34</sup>.

## Cálculos de constantes de acoplamento

Obter precisão em cálculos de constantes de acoplamento escalar spin-spin é uma tarefa mais complexa que cálculos de constante de blindagem magnética nuclear ( $\delta$ ). Isto se deve primeiramente ao fato de que na teoria não relativística de Ramsey<sup>35</sup> são quatro as contribuições que descrevem o valor teórico da constante de acoplamento escalar spin-spin: o termo diamagnético spin orbital (DSO), o paramagnético spin orbital (PSO), o spin dipolar (SD) e o termo de contato de Fermi (FC)<sup>36</sup>. Embora na maioria dos casos o termo FC descreva quase que totalmente o valor da constante, as outras contribuições não podem *a priori* ser desprezadas, o que aumenta a necessidade de maiores esforços computacionais. Segundo, os termos FC e SD envolvem perturbações em estado excitado tripleto, o que requer uma descrição flexível da estrutura eletrônica molecular; e, finalmente, para que um cálculo descreva com precisão o termo FC é necessário que descreva com precisão a densidade eletrônica próxima do núcleo atômico (elétrons nos orbitais s). Por estes motivos, o cálculo da constante de acoplamento para sistemas moleculares grandes apresenta-se com uma dificuldade para a química computacional.

Ramsey<sup>35</sup> mostrou que a constante de acoplamento escalar spin-spin pode ser expressa como a segunda derivada da energia eletrônica, e o valor dessa constante pode ser obtido utilizando-se a teoria padrão de segunda ordem com uma estrutura não-relativística (Equações 1 e 2)<sup>36</sup>.

$$J_{KL}^{DSO} = \frac{1}{3} \frac{\gamma_K \gamma_L}{h} \sum_{\alpha=x,y,z} \left\langle \Psi_0 \left| \left( \hat{O}_{KL}^{DSO} \right)_{\alpha\alpha} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (1)$$

$$J_{KL}^A = \frac{2}{3} \frac{\gamma_K \gamma_L}{h} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{n \neq 0} \frac{\left\langle \Psi_0 \left| \left( \hat{O}_K^A \right)_{\alpha} \right| \Psi_n \right\rangle \left\langle \Psi_n \left| \left( \hat{O}_L^A \right)_{\alpha} \right| \Psi_0 \right\rangle}{E_0 - E_n} \quad (2)$$

A letra A indica os termos FC, SD ou PSO e  $\hat{O}_{KL}^{DSO}$  e  $\hat{O}_K^A$  os operadores para cada termo, que são definidos como:

$$\left( \hat{O}_{KL}^{DSO} \right)_{\alpha\alpha} = \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2 \hbar^2}{m_e} \sum_i \frac{\vec{r}_{iL} \cdot \vec{r}_{iK} - (\vec{r}_{iL})_{\alpha} (\vec{r}_{iK})_{\alpha}}{|\vec{r}_{iK}|^3 |\vec{r}_{iL}|^3} \quad (3)$$

$$\left( \hat{O}_K^{PSO} \right)_{\alpha} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e \hbar}{m_e} \sum_i \frac{(\vec{r}_{iK})_{\alpha}}{|\vec{r}_{iK}|^3} \quad (4)$$

$$\left( \hat{O}_K^{FC} \right)_{\alpha} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4\pi g_e e \hbar}{3m_e} \sum_i (\vec{s}_i)_{\alpha} \delta(\vec{r}_{iK}) \quad (5)$$

$$\left( \hat{O}_K^{SD} \right)_{\alpha} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e e \hbar}{2m_e} \sum_i \frac{3(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{iK})(\vec{r}_{iK})_{\alpha} - \vec{r}_{iK}^2 (\vec{s}_i)_{\alpha}}{|\vec{r}_{iK}|^5} \quad (6)$$

A razão magnetotórica do núcleo  $K$  é  $\gamma_K$ ;  $\vec{r}_{iK} = \vec{r}_i - \vec{R}_K$  é a diferença do vetor posição do elétron  $i$  e o núcleo  $K$ ;  $\vec{s}_i$  é o operador de spin do elétron  $i$  e,  $\vec{l}_{iK} = \vec{l}_i(\vec{R}_K)$  é o operador momento angular orbital do elétron  $i$  com respeito à posição do núcleo  $K$  (unidade SI) e  $\delta$  é a função delta de Dirac<sup>36</sup>.

Os três termos - FC, DSO e PSO - envolvem a somatória sobre todos os estados excitados da molécula, enquanto o termo diamagnético orbital (DSO) corresponde aos valores médios do estado fundamental, embora também seja possível expressá-lo como a soma sobre os estados ("sum-over-states"). O estado excitado  $\psi_n$  no termo paramagnético orbital (PSO) apresenta a mesma simetria de spin do estado fundamental, porém, o estado eletrônico excitado  $\psi_n$  nos termos FC e SD são estados tripletes para uma molécula em um estado fundamental singlete, devido ao aparecimento do operador de spin dos elétrons<sup>37-40</sup>. Os termos contato de Fermi (FC) e spin-dipolar (SD) descrevem as interações dos dois spins nucleares *via* o spin dos elétrons, ao passo que as contribuições orbitais paramagnética (PSO) e diamagnética (DSO) descrevem as interações dos spins nucleares com o momento magnético associado com o momento angular orbital eletrônico. Pode-se notar também que os quatro operadores (Equações 3-6) são locais com respeito à posição do núcleo, o que torna o acoplamento escalar spin-spin menor para maiores distâncias internucleares.

### Aspectos computacionais

Todos os cálculos foram realizados utilizando-se o programa Gaussian 03<sup>41</sup>. As geometrias dos compostos **1** e **2** foram otimizadas na fase vapor, em nível teórico MP2<sup>42</sup>/cc-pVTZ<sup>43</sup> para posterior realização da análise populacional de orbitais de ligação (NBO).

Os cálculos de NBO<sup>16-22</sup> foram realizados utilizando-se o funcional de densidade B3LYP<sup>44-46</sup> com a função de base cc-pVTZ, obtendo-se, assim, as energias de interações hiperconjugativas entre orbitais ligantes e antiligantes, ocupações eletrônicas e o caráter  $s$  dos átomos que constituem os orbitais das ligações envolvidas nos acoplamentos  $^1J_{CH}$ .

Os acoplamentos escalares spin-spin em estudo foram calculados utilizando-se o funcional híbrido B3LYP<sup>44-46</sup> empregando as funções de base 6-31G(d,p)<sup>47</sup>, cc-pVDZ<sup>43</sup> e EPR-III<sup>48</sup>, que se diferenciam pelo número de funções primitivas, principalmente as do tipo  $s$  que são cruciais para descrição do contato de Fermi (FC), principal termo para descrição dos acoplamentos  $^1J_{CH}$ .

### PARTE EXPERIMENTAL

Os compostos são de origem comercial (Aldrich) e não foram submetidos a nenhum tipo de tratamento prévio para a obtenção dos espectros de RMN. As amostras para a obtenção dos espectros de  $^1H$  e de  $^{13}C$  foram preparadas pesando-se cerca de 20 mg dos compostos, que foram dissolvidos em aproximadamente 0,7 mL de clorofórmio deuterado ( $CDCl_3$ ). Posteriormente, as mesmas foram filtradas antes da aquisição dos espectros para se obter uma melhor homogeneidade do campo magnético.

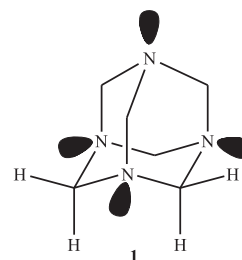
Os espectros de RMN de  $^{13}C$  com acoplamento de  $^1H$  foram obtidos em um equipamento de RMN operando na frequência de 300 MHz para  $^1H$  e 75 MHz para  $^{13}C$ , equipado com uma sonda multinuclear de 5 mm inversa. A seqüência de pulso utilizada (zg0gd) permitiu a observação dos sinais de Carbono-13 acoplado com Hidrogênio-1, porém o efeito nuclear Overhauser foi mantido. Para isso, o desacoplador foi mantido ligado durante a evolução e desligado durante a aquisição.

Os espectros foram obtidos selecionando-se alguns parâmetros na

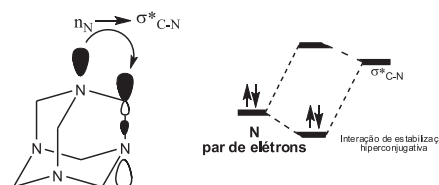
aquisição e no processamento, para fornecer melhor resolução digital com base nos parâmetros listados a seguir: **sw** = 123,60 ppm; **td** = 64 k; **at** = 3,5 s; **ns** = 10 k; **d1** = 5 s; **lb** = 0,3 Hz; **si** = 256 k; resolução digital = 0,1 Hz/ponto.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A hexametilentetramina (**1**), conforme afirmado anteriormente, foi escolhida por apresentar uma estrutura rígida e, portanto, ser conveniente para se avaliar o efeito dos pares de elétrons livres na constante de acoplamento  $^1J_{CH}$ . Pode-se notar na estrutura molecular de **1** (Figura 5) que os pares de elétrons livres dos átomos de nitrogênio possuem relação *gauche* com as ligações C-H e *antiperiplanar* com as ligações C-N, permitindo apenas as interações desses pares de elétrons livres com as ligações C-N (Figura 6). Os valores experimentais e teóricos das constantes de acoplamentos  $^1J_{CH}$  para **1** foram comparados com os resultados experimentais e teóricos obtidos para **2**. Estes resultados são mostrados na Tabela 1.



**Figura 5.** Relação entre os pares de elétrons livres e as ligações C-H (*gauche*) e C-N (*antiperiplanar*) para a hexametilentetramina



**Figura 6.** Interação hiperconjugativa entre o par de elétrons livres do nitrogênio ( $n_N$ ) e o orbital  $\sigma^*_{C-N}$

Pode-se observar uma boa concordância entre os valores experimentais e teóricos das constantes de acoplamentos obtidos com os cálculos realizados com as funções de base 6-31G(d,p) e EPR-III. A Tabela 1 mostra que a constante de acoplamento  $^1J_{CH}$  calculada é quase que totalmente descrita pelo termo de contato de Fermi (FC). Entretanto pode-se notar que há uma diferença nos valores dos acoplamentos para os compostos **1** e **2** de aproximadamente 20 Hz, conforme discutiremos a seguir e isso se deve a distintas interações hiperconjugativas existentes.

Através dos cálculos de NBO foi possível observar que para **1** as principais interações hiperconjugativas são as  $\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{CN}$  com energia de 3,30 kcal mol<sup>-1</sup> e  $n_N \rightarrow \sigma^*_{CN}$  com energia de 9,30 kcal mol<sup>-1</sup> (Figura 6). Para **2** existem apenas as interações  $\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{CC}$ , com energia de 3,30 kcal mol<sup>-1</sup>.

Os cálculos de NBO mostraram que existe uma diferença nas ocupações dos orbitais antiligantes  $\sigma^*_{CH}$  e na porcentagem do caráter  $s$  do carbono das ligações C-H entre **1** e **2**.

Para **1** a ocupação do orbital antiligante da ligação C-H é de 0,02195 e a porcentagem do caráter  $s$  do carbono é de 24%, enquanto que para

**Tabela 1.** Quatro termos (FC, SD, PSO e DSO) que descrevem os valores teóricos da constante de acoplamento  ${}^1J_{CH}$  calculados em B3LYP com diferentes funções de base e o valor experimental correspondente para os compostos estudados

Função de base	Hexametilenotetramina (1)					Exp
	FC	SD	PSO	DSO	Total	
EPR-III	148,6	0,3	-0,10	1,25	150,1	149,6
6-31G(d,p)	146,6	0,03	-0,10	1,26	147,8	149,6
cc-pVDZ	154,1	0,05	-0,22	1,28	155,2	149,6

Função de base	Adamantano (2)					Exp
	FC	SD	PSO	DSO	Total	
EPR-III	126,5	0,29	0,84	1,10	128,7	127,0
6-31G(d,p)	127,8	0,01	0,66	1,10	129,6	127,0
cc-pVDZ	138,4	0,01	0,54	1,11	140,1	127,0

**2**, a ocupação do orbital antiligante é de 0,01408 e a porcentagem do caráter *s* do carbono é de 22%.

Com base na matriz da energia de perturbação de segunda ordem podem-se destacar algumas interações hiperconjugativas que explicam a diferença nos valores dos acoplamentos entre **1** e **2**. Deve-se notar que as interações  $\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{CN}^*$  e  $\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{CC}^*$  existentes em **1** e **2**, respectivamente, possuem o mesmo valor de energia (3,30 kcal mol<sup>-1</sup>). Entretanto, a interação  $n_N \rightarrow \sigma_{CN}^*$  presente apenas em **1** (9,30 kcal mol<sup>-1</sup>) é crucial para o aumento da ocupação do  $\sigma_{CN}^*$  e da porcentagem de caráter *s* do carbono em **1**, levando a um aumento da densidade eletrônica sobre o carbono metilênico, que é comum para ambas as ligações (-N-C-H).

É sabido que o comprimento de ligação, o caráter *s* e a ocupação do orbital antiligante têm grande influência no valor da constante de acoplamento<sup>33</sup>. Ligações com maior comprimento possuem menor constante de acoplamento, pois diminuem o termo de contato de Fermi (FC), que é diretamente proporcional ao vetor posição dos elétrons *i* em relação ao núcleo *K* ( $\vec{r}_{iK} = \vec{r}_i - \vec{R}_K$ ) (Equação 5). Este vetor diminui conforme aumenta a distância de ligação, diminuindo o termo FC e, conseqüentemente, a constante de acoplamento.

Para **1** e **2** os cálculos de otimização de geometria mostraram que não há variação nos comprimentos das ligações C-H, as quais apresentam valores de 1,098 Å. Como não há diferença entre os comprimentos das ligações C-H entre os compostos estudados, o aumento de 20 Hz na constante de acoplamento  ${}^1J_{CH}$  para o composto **1** deve-se à maior ocupação do orbital antiligante ( $\sigma_{CH}^*$ ) e a um maior caráter *s* para os átomos de carbono.

Isto comprova que a constante de acoplamento neste sistema molecular é sensível à interação hiperconjugativa do tipo  $n_N \rightarrow \sigma_{CN}^*$ , sendo que sua grandeza no composto **1** é determinada por este tipo de interação.

Estes resultados demonstram que a introdução de um átomo com um par de elétrons não ligantes na estrutura acarreta uma modificação da estrutura eletrônica de **1**, quando comparado com compostos correspondentes (**2**) que não apresentam este tipo de átomo. Portanto, o entendimento de como a constante de acoplamento é afetada por interações hiperconjugativas pode ser uma ferramenta útil para explicar comportamentos eletrônicos em sistemas químicos mais complexos.

Com base na Tabela 1, pode-se notar que as constantes de acoplamento calculadas com diferentes funções de bases apresentaram resultados interessantes. Foi possível observar que existe uma variação significativa entre o valor experimental e os valores calculados através das três diferentes funções de base utilizadas.

Os valores apresentados pela base EPR-III mostraram-se mais

próximos dos resultados experimentais, seguidos dos calculados pela base de Pople [6-31G(d,p)], que também se mostrou satisfatória para este tipo de cálculo nos sistemas estudados.

A constante de acoplamento  ${}^1J_{CH}$  calculada na base de Dunning (cc-pVDZ) apresentou desvios de 5,6 e 13,1 Hz em relação aos resultados experimentais obtidos para hexametilenotetramina (**1**) e adamantano (**2**), respectivamente, mostrando-se inadequada para este tipo de cálculo nesses sistemas.

As diferenças nos valores dos acoplamentos obtidos pelas bases utilizadas podem ser explicadas pela soma do caráter *s* dos átomos de carbono e hidrogênio envolvidos no acoplamento  ${}^1J_{CH}$ . Estes valores são facilmente obtidos através de cálculos de população eletrônica de orbitais de ligação (NBO).

A Tabela 2 mostra claramente que a ligação C-H descrita pela função de base EPR-III apresenta uma somatória do caráter *s* superior em relação à mesma ligação descrita com a função de base 6-31G(d,p) que, por sua vez, é superior ao resultado calculado pela função de base cc-pVDZ.

**Tabela 2.** Soma das contribuições do caráter *s* do carbono e hidrogênio da ligação C-H para os compostos **1**, **2** e metano, obtidos dos cálculos de análise populacional de orbitais ligantes (NBO), calculados em nível B3LYP com diferentes funções de base

Funções de base	Hexametilenotetramina (1)	Adamantano (2)	Metano
	Soma do caráter <i>s</i> (%)	Soma do caráter <i>s</i> (%)	Soma do caráter <i>s</i> (%)
EPR-III	125,41	123,37	124,94
6-31G(d,p)	125,32	123,13	123,13
cc-pVDZ	125,10	122,17	122,17

Este fato é reforçado ainda mais quando a molécula de metano é submetida ao mesmo tipo de cálculo de população eletrônica de orbitais de ligação (NBO). A somatória do caráter *s* das ligações C-H segue a mesma tendência, sendo maior para o cálculo utilizando a função de base EPR-III, seguida das funções de base 6-31G(d,p) e cc-pVDZ (Tabela 2).

## CONCLUSÕES

Podemos concluir pelos resultados apresentados que, para a hexametilenotetramina (**1**) as interações hiperconjugativas  $n_N \rightarrow \sigma_{CN}^*$  causam mudanças no caráter *s* do carbono e nas ocupações dos orbitais antiligantes das ligações C-H quando comparados com o adamantano (**2**), que por sua vez só apresenta interações hiperconjugativas do tipo  $\sigma_{CH} \rightarrow \sigma_{CC}^*$ .

Observamos com a análise NBO que as ocupações dos orbitais antiligantes  $\sigma_{CH}^*$  e as porcentagens de caráter *s* do carbono são sempre maiores em **1** em relação a **2** e, portanto, podemos concluir que para o composto **1** o maior caráter *s* do carbono e a maior população do orbital antiligante  $\sigma_{CH}^*$  causa um maior valor da constante  ${}^1J_{CH}$  quando comparado com **2**.

Com relação à diferença entre os valores das constantes de acoplamento calculadas com as diferentes funções de bases, podemos concluir através da análise NBO que a base EPR-III se mostra mais adequada para cálculos de constantes de acoplamento nos sistemas estudados. Esta característica se deve à maior somatória do caráter *s* da ligação C-H quando comparada com os mesmos resultados obtidos com as outras duas funções de bases utilizadas.

Isto indica que esta função de base descreve melhor os orbitais do tipo *s* que são cruciais para a correta representação do contato



de Fermi que, por sua vez, é o termo majoritário para a descrição total do valor da constante de acoplamento escalar spin-spin  $^1J_{CH}$ .

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio à pesquisa realizada (auxílios nº 2005/59649-0 e 2006/03980-2) e pelas bolsas de doutorado (para F. P. Santos e L. C. Ducati) e ao CNPq pelas bolsas de produtividade (para R. Rittner e C. F. Tormena).

## REFERÊNCIAS

- Ribeiro, D. S.; Rittner, R.; *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6780.
- Alabugin, I. V.; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3910.
- Edison, A. S.; Manoharan, M.; Zeidan, T. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14014.
- Alabugin, I. V.; Zeidan, T. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3175.
- Alabugin, I. V.; Manoharan, M.; *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 9011.
- Edison, A. S.; Markley, J. L.; Weinhold, F.; *J. Biomol. NMR* **1995**, *5*, 332.
- Esteban, A. L.; Galache, M. P.; Mora, F.; Díez, E.; Casanueva, E. J.; San Fabián, J.; Barone, V.; Peralta, J. E.; Contreras, R. H.; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5298.
- Reed, A. E.; Schleyer, P. V. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434.
- Hoffman, R. A.; *Mol. Phys.* **1958**, *1*, 326.
- Barfield, M.; Chakrabarti, B.; *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 757; Contreras, R. H.; Esteban, A. L.; Díez, E.; Head, N. J.; Della, E. W.; *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 485.
- Cuevas, G.; Juaristi, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13088.
- Martinez-Mayorga, K.; Juaristi, E.; Cuevas, G.; *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7266.
- Juaristi, E.; Cuevas, G.; Vela, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5796.
- Cuevas, G.; Juaristi, E.; Vela, A.; *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 932.
- Bandnhoop, J. K.; Weinhold, F.; *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5406.
- Carpenter, J. E.; Weinhold, F.; *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1988**, *169*, 41.
- Foster, J. P.; Weinhold, F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211.
- Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- Reed, A. E.; Weinhold, F.; *Isr. J. Chem.* **1991**, *31*, 227.
- Reed, A. E.; Weinhold, F.; *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4066.
- Weinhold, F.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1141.
- Löwdin, P.; *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1474.
- Tormena, C. F.; Rittner, R.; Contreras, R. H.; Peralta, J. E.; *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7762.
- Cuevas, G.; Mantínez-Moyorga, K.; Fernández-Alonso, M. C.; Jiménez-Barbero, J.; Perrin, C. L.; Juaristi, E.; López-Mora, N.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2360.
- Perlin, A. S.; Casu, B.; *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2921.
- Afonin, A. V.; Sigalov, M. V.; Korustova, S. E.; Aliev, I. A.; Vashchenko, A. V.; Trofimov, B. A.; *Magn. Reson. Chem.* **1990**, *28*, 580.
- Mele, A.; Vergani, B.; Viani, F.; Meille, S. V.; Farina, A.; Bravo, P.; *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 187.
- Biekofsky, R. R.; Pomilio, A. B.; Contreras, R. H.; *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1990**, *210*, 211.
- Vizioli, C. V.; Ruiz de Azúa, M. C.; Giribet, C. G.; Contreras, R. H.; Turi, L.; Dannenberg, J. J.; Era, I. D.; Weigold, J. A.; Malagoli, M.; Zanasi, R.; Lazzarotti, P.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8858.
- Giribet, C. G.; Vizioli, C. V.; Ruiz de Azúa, M. C.; Contreras, R. H.; Dannenberg, J. J.; Masunov, A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3029.
- Kowalewski, D. G.; Kowalewski, V. J.; Peralta, J. E.; Eskuche, G.; Contreras, R. H.; Esteban, A. L.; Galache, M. P.; Díez, E.; *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37*, 227.
- Contreras, R. H.; Peralta, J. E.; *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2000**, *37*, 321.
- Contreras, R. H.; Esteban, Á. L.; Díez, E.; Della, E. W.; Lochert, I. J.; Santos F. P.; Tormena, C. F.; *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4266.
- Anderson, J. E.; Cai, J.; Davies, A. G.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2633.
- Ramsey, N. F.; *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 303.
- Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Ruud, K.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 293.
- Krivdin, L. B.; Sauer, S. P. A.; Peralta, J. E.; Contreras, R. H.; *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 187.
- Peralta, J. E.; Barone, V.; Azua, M. C. R.; Contreras, R. H.; *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 655.
- Peralta, J. E.; Azua, M. C. R.; Contreras, R. H.; *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *105*, 165.
- Barone, V.; Peralta, J. E.; Contreras, R. H.; Sosnin, A. V.; Krivdin, L. B.; *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, 600.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; *Gaussian 03 Revision D.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- Moller, C.; Plesset, M. S.; *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- Woon, D. E.; Dunning, T. H.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- Becke, A. D.; *Phys. Rev. At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098.
- Kohn, W.; Sham, L. J.; *Phys. Rev. At., Mol., Opt. Phys.* **1965**, *140*, 1133.
- Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Rassolov, V.; Pople, J. A.; Ratner, M.; Windus, T. L.; *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223.
- Barone, V.; *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6834.