



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

BRUNA ROGÉRIO DE ABREU

**ESTUDO DOS EFEITOS QUE REGEM A RELAÇÃO DO ACOPLAMENTO $2J(\text{CH})$
COM A ESTEREOQUÍMICA RELATIVA**

CAMPINAS

2021

BRUNA ROGÉRIO DE ABREU

**ESTUDO DOS EFEITOS QUE REGEM A RELAÇÃO DO ACOPLAMENTO
2J(CH) COM A ESTEREOQUÍMICA RELATIVA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Química na área de Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Claudio Francisco Tormena

O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna Bruna Rogério de Abreu e orientada pelo Prof. Dr. Claudio Francisco Tormena.

CAMPINAS

2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

Ab86e Abreu, Bruna Rogério de, 1997-
Estudo dos efeitos que regem a relação do acoplamento 2J(CH) com a estereoquímica relativa / Bruna Rogério de Abreu. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Claudio Francisco Tormena.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Acoplamento escalar. 2. Ressonância magnética nuclear. 3. Estereoquímica. 4. Teoria do funcional de densidade. I. Tormena, Claudio Francisco, 1972-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: The relationship between 2J(CH) coupling and relative stereochemistry

Palavras-chave em inglês:

Scalar coupling

Nuclear magnetic resonance

Stereochemistry

Density functional theory

Área de concentração: Química Orgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Orgânica

Banca examinadora:

Claudio Francisco Tormena [Orientador]

Denize Cristina Favaro

Armando Juan Navarro Vázquez

Data de defesa: 14-09-2021

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-5725-1167>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1459596536806715>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Claudio Francisco Tormena (Orientador)

Profa. Dra. Denize Cristina Favaro (Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP)

Prof. Dr. Armando Juan Navarro Vázquez (Universidade Federal de Pernambuco - UFPE)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna **BRUNA ROGÉRIO DE ABREU**, aprovada pela Comissão Julgadora em 14 de setembro de 2021.

Nada acontece que Deus não tenha previsto desde toda a eternidade.

- Santa Teresinha do Menino Jesus

Dedico esta dissertação aos meus pais, Lindinalva e Edson.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ouvir meu clamor, e realizar seus planos conforme sua vontade e não a minha;

À Nossa Senhora Aparecida, intercessora e advogada que me socorre em todos os momentos da vida;

À minha família e amigos, por apoiarem minhas escolhas, pelo amor incondicional e paciência;

Ao meu orientador Cláudio, gratidão por tê-lo conhecido durante a Jornada de RMN em Bento Gonçalves-RS no ano de 2018. Por ter me acolhido, aceitado me orientar, pelas críticas construtivas e por não ter desistido de minha formação mesmo diante dos percalços. Sou eternamente grata pela oportunidade que me foi oferecida! Estudar na UNICAMP era um sonho que tornou-se realidade;

À Renan, que desde o primeiro momento em que cheguei ao laboratório mostrou paciência e disponibilidade em me ensinar e corroborar em minha formação científica. Serei sempre grata aos conselhos recebidos;

Aos colegas de laboratório (Laiza, Uenifer, João, Bart, Cassia, Kennedy) e aos que já partiram para novas aventuras (Angelita, Kahlil, Thaís e Juninho), gratidão pelo recebimento no grupo, discussões científicas, descontrações e confraternizações;

À todos os professores que corroboraram em minha formação;

À estrutura oferecida pela UNICAMP e seus funcionários;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro (concessão: 2018/17818-0);

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O acoplamento ${}^2J_{CH}$ vem sendo aplicado como ferramenta de elucidação estrutural, uma vez que seu sinal e magnitude provêm informações sobre a orientação relativa dos átomos no espaço (estereoquímica). Assim, a presente dissertação avalia teoricamente os fatores estereoeletrônicos responsáveis pela variação de sinal e magnitude no acoplamento ${}^2J_{CH}$ pela adição sucessiva dos grupos X nos derivados olefínicos mono-, di- e trissubstituídos com grupamentos X (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂). Para atingir este objetivo, as geometrias foram otimizadas em nível de teoria M06-2X/TZ2P. Para melhor descrição dos sistemas sob estudo, realizou-se uma calibração de método preliminar com os isômeros dissubstituídos (X=Cl, Br e I), a fim de determinar o conjunto teórico mais condizente com os valores experimentais. Dessa forma, testou-se diferentes combinações de funcionais (B3LYP, PBE0 e BHandH), conjuntos de função de base (TZ2P, TZ2P-J, QZ4P, QZ4P-J e JCPL), a influência da inclusão de solvatação implícita com clorofórmio pelo modelo COSMO e dos efeitos relativísticos via o Hamiltoniano spin-órbita ZORA. Definiu-se, então, que a melhor condição dos cálculos teóricos seria a nível PBE0/TZ2P. Os valores medidos experimentalmente foram obtidos utilizando a sequência PIP-HSQMBC-IPAP. Após determinação dos valores de ${}^2J_{CH}$ no âmbito experimental e teórico, buscou-se entender quais os principais orbitais envolvidos em sua transmissão, bem como a origem das mudanças observadas de sinal e magnitude, sendo determinadas através da decomposição do J em contribuições dos orbitais localizados (NLMOs). Após gerar suas componentes de L e NL, pelo seu somatório (L+NL) inferiu-se quais os principais orbitais envolvidos no acoplamento geminal. Utilizou-se também informações complementares dos principais orbitais envolvidos como respectivas energias (E^2/E^X) de interação e valores de ocupância para determinar sua via de transmissão (hiperconjugativa ou troca estérica). Os resultados indicaram que o sinal e magnitude do acoplamento ${}^2J_{CH}$ são ditados pela posição relativa do hidrogênio e relação ao grupo X e o número de grupos X na molécula, e obteve-se comportamento semelhante para os derivados de cloro, bromo, iodo e amino. Os grupos alquila, ciano e hidroxila apresentaram comportamentos distintos.

ABSTRACT

The $^2J_{CH}$ geminal coupling has been applied as a tool for determining the stereochemistry since its magnitude and sign observed provide essential information about molecular relative orientation. Thus, this study theoretically evaluates the stereoelectronic factors responsible for the variation of sign and magnitude in the $^2J_{CH}$ coupling for the successive addition of the X groups in the olefinic system leading to mono-, di- and trisubstituted derivatives with X groups (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH, and NH₂). To achieve this goal, the geometries were optimized with M06-2X/TZ2P level of theory. For a better description of the systems under study, preliminary calibration of DFT functionals taking disubstituted isomers of chlorine and bromine as the molecular model system was carried out in order to determine the level of theory providing more consistent results in comparison with experimental measurements. Therefore, different combinations of functionals (B3LYP, PBE0, and BHandH), basis set (TZ2P, TZ2P-J, QZ4P, QZ4P-J, and JCPL), the influence of the solvent (chloroform) was evaluated using implicit solvation with COSMO model were tested and relativistic effects via the spin-orbit ZORA Hamiltonian were considered. The best condition for theoretical calculations was obtained using PBE0/TZ2P level of theory. The experimental geminal coupling was measured applying PIP-HSQMBC-IPAP pulse sequence. After determining experimental and theoretical $^2J_{CH}$ values, the main orbitals involved in the sign and magnitude of $^2J_{CH}$ were evaluated through decomposition analysis of $^2J_{CH}$ into natural localized molecular orbital (NLMO) contributions. The energies (E^2/E^X) involved in the main orbitals were also used to determine the transmission pathway. The results suggest that the sign and magnitude of $^2J_{CH}$ are dictated by the relative orientation of hydrogen concerning the X groups and the number of X groups in the molecule. Similar behavior was obtained for chlorine, bromine, iodine, and amino derivatives, while for alkyl, cyano, and hydroxyl groups no correlation between them was observed.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Perfil esperado para uma curva de Karplus para o acoplamento ${}^3J_{HH}$ 26
- Figura 2.** Variações do acoplamento geminal nas moléculas: mono-haloetileno²⁶ (de ~6-8 Hz para ${}^2J_{CHt}$ e -6 a -7 Hz para ${}^2J_{CHc}$); **1a** 14,2 Hz (${}^2J_{C3H2}$)/11,7 Hz (${}^2J_{C2H3}$) e **2b** 9,9 Hz (${}^2J_{C3H2}$)/3,9 Hz (${}^2J_{C2H3}$) Hz.²⁷ 29
- Figura 3.** Heterocíclicos de cinco e seis membros, em que X = O, S, Se, NH, CH, N, +NH e NO 29
- Figura 4.** Acoplamentos geminais estudados para moléculas mono-, *cis*-1,2-, *trans*-1,2- e trissubstituídas em compostos cíclicos e acíclicos reportados na referência 28 30
- Figura 5.** Molécula de cloroetileno com destaque dos acoplamentos ${}^2J_{CH}$ com os hidrogênios *cis*- (${}^2J_{CH} = -10,11$ Hz) e *trans*- (${}^2J_{CH} = +6,51$ Hz) em relação ao cloro. 31
- Figura 6.** Mecanismos de transmissão da constante de acoplamento escalar. *Polarização de spin eletrônico* representando as componentes FC e SD e *propagação de densidade de corrente* representando as componentes PSO e DSO do acoplamento. Adaptação da referência Autschbach e Guennic, *J. Chem. Educ.*, 2007, **86**, 156-171 32
- Figura 7.** Interação entre orbitais ligantes σ_{CH} na molécula do etileno, caracterizando uma interação por troca estérica, regido pela componente Lewis (L) 34
- Figura 8.** Interação hiperconjugativa entre orbitais $\sigma_{C2H5} \rightarrow \sigma^*_{C1H4}$ na molécula do etileno, caracterizando uma componente pertencente ao termo não-Lewis (NL)..... 34
- Figura 9.** Interação repolarização residual entre orbitais $\sigma_{C2H5} \rightarrow \sigma^*_{C2H5}$ na molécula do etileno, caracterizando uma transferência de densidade sem alterar a estrutura de Lewis, associado a componente não-Lewis (NL) 35
- Figura 10.** Caminho de transferência da sequência tradicional de HSQMBC para medir ${}^nJ_{CH}$ 36

Figura 11. Sequência de pulso Pure In-Phase HSQMBC (PIP-HSQMBC): Correlação heteronuclear e multipletos IP com cross-peaks de J_{CH} e passivo J_{HH} . O <i>delay</i> para a sequência de PIP-HSQMBC é representada como $\Delta = 1/[2 \cdot J_{CH}]$ e o filtro z pelo pulso CHIRP adiabático de 180° concomitante a uma aplicação do gradiente G0. G1 (80%) e G2 (20%).....	36
Figura 12. Representação da metodologia IPAP para adquirir os espectros, realizar a mensuração e determinação de sinal (relativa) do J	37
Figura 13. Espectro de RMN de 1H dos isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> da mistura 1,2-dibromoetileno em $CDCl_3$ e respectivos acoplamentos observados na amostra	41
Figura 14. Espectro de RMN de 1H dos isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> da mistura 1,2-dibromoetileno em $CDCl_3$	42
Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C acoplado dos isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> da mistura 1,2-dibromoetileno em $CDCl_3$	43
Figura 16. Projeção de RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os slices (IP+AP/IP-AP) para <i>cis</i> -1,2-dihaloetileno com determinação de $^2J_{CH}$ positivo	44
Figura 17. Projeção hipotética de RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os slices (IP+AP/IP-AP) para <i>cis</i> -1,2-dihaloetileno com determinação de $^2J_{CH}$ negativo	44
Figura 18. Mapa de contorno de PIP-HSQMBC-IPAP para a mistura dos isômeros <i>cis</i> - e <i>trans</i> -1,2-dibromoetileno, obtido através da soma IP+AP (IP+AP) e pela subtração IP-AP (IP-AP)	45
Figura 19. Projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os slices (IP+AP/IP-AP) para <i>cis</i> -1,2-dibromoetileno com valores de $^2J_{CH} = +14,83$ Hz.....	46
Figura 20. Projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os slices (IP+AP/IP-AP) para <i>trans</i> -1,2-dibromoetileno com valor de $^2J_{CH} = +0,71$ Hz.....	46
Figura 21. Desvios médios absolutos (σ) de $^2J_{CH}$ em Hz referente a funcional PBE0. Legenda: COSMO = adição de solvatação implícita, ISOL = fase isolada, ZORA = com correção relativística, N RELATIV = sem correção relativística	48

Figura 22. Molécula de cloroetileno com os acoplamentos $^2J_{CH}$ com posições do hidrogênio **geminal**, **trans** e **cis** em relação ao cloro, respectivamente..... 50

Figura 23. Gráficos referente a decomposição orbitalar nas componentes de Lewis (L), não-Lewis (NL) e seu somatório (T) para averiguação do mecanismo de transmissão dos acoplamentos (a) $^2J_{C_2H_4}$, (b) $^2J_{C_2H_3}$ e (c) $^2J_{C_1H_5}$ na molécula de cloroetileno. Valores calculados com funcional PBE0 e as funções de base TZ2P, TZ2P-J, QZ4P, QZ4P-J e JCPL 51

Figura 24. Representação dos sinais e numeração referentes aos acoplamentos geminais estudados, $^2J_{C_1H_5}$ ($H_{geminal}$), $^2J_{C_2H_3}$ (H_{trans}) e $^2J_{C_2H_4}$ (H_{cis}). A relação apresentada é estendida para moléculas di- e trissubstituídas. Conceito válido para quando $X = Cl, Br, I, OH$ e NH_2 . Para $X = CH_3$ e CN todos os acoplamentos detêm sinais negativos, no entanto para $^2J_{C_1H_5}$ e $^2J_{C_2H_3}$ suas magnitudes tornam-se menos negativas e próximas de zero..... 55

Figura 25. Decomposição do valor teórico total do acoplamento, $^{total}J = J_{DSO} + J_{PSO} + J_{FC+SD}$, para **1** (cloroetileno, $^2J_{C_1H_5}$, $^2J_{C_2H_3}$ e $^2J_{C_2H_4}$), **2** (*cis*-1,2-dicloroetileno, $^2J_{C_2H_3}$), **3** (*trans*-1,2-dicloroetileno, $^2J_{C_2H_4}$) e **4** (1,1,2-tricloroetileno, $^2J_{C_1H_5}$) a nível PBE0/TZ2P 56

Figura 26. Estruturas monossubstituídas **1** (cloroetileno), **5** (bromoetileno), **9** (iodoetileno), **13** (propileno), **17** (acrilonitrila), **21** (etenol) e **25** (etenamina) 58

Figura 27. Energia de troca estérica da interação $\sigma_{C_2H_5}/\sigma_{C_1H_4}$ versus acoplamento $^2J_{C_1H_5}$ para etilenos monossubstituídos em (a) compostos halogenados e (b) demais substituintes 60

Figura 28. Relação entre os orbitais ligantes $\sigma_{C_2H_5}/\sigma_{C_1H_4}$ em sua interação repulsiva no espaço (PNLMO, valores em módulo) frente magnitude do acoplamento $^2J_{C_1H_5}$ (geminal) para etilenos monossubstituídos: (a) halogênios e (b) demais substituições (CN, OH e NH_2) 61

Figura 29. Comportamento da energia gerada na interação hiperconjugativa ($\sigma_{C_1H_4} \rightarrow \sigma^*_{C_2H_5}$) do $^2J_{C_2H_4}$ frente magnitude do acoplamento subdividida em (a) halogênios e (b) demais substituintes (CH_3 , CN, NH_2 e OH) 63

Figura 30. Comportamento da energia gerada na interação hiperconjugativa do ${}^2J_{C_2H_3}$ ($\sigma_{C_1H_3} \rightarrow \sigma^*_{C_2X_6}$) frente magnitude do acoplamento para monossustituídos em (a) halogênios e (b) demais substituintes (CH₃, CN, NH₂ e OH) 65

Figura 31. Caráter s do carbono da ligação C-H do acoplamento em moléculas monossustituídas frente ao acoplamento correspondente, com comportamento subdivido em (a, c, e) halogênios e (b, d, f) demais substituições (CH₃, CN, OH e NH₂) 67

Figura 32. Estruturas isoméricas dissustituídas **2** (*cis*-1,2-dicloroetileno) e **3** (*trans*-1,2-dicloroetileno), **6** (*cis*-1,2-dibromoetileno) e **7** (*trans*-1,2-dibromoetileno), **10** (*cis*-1,2-diiodoetileno) e **11** (*trans*-1,2-diiodoetileno), **14** (*cis*-2-buteno) e **15** (*trans*-2-buteno), **18** (*cis*-1,2-dicianoetileno) e **19** (*trans*-1,2-dicianoetileno), **22** (*cis*-1,2-etilenodiol) e **23** (*trans*-1,2-etilenodiol), **26** (*cis*-1,2-diaminoetileno) e **27** (*trans*-1,2-diaminoetileno) 68

Figura 33. Comportamento da energia gerada na interação hiperconjugativa do ${}^2J_{C_2H_3}$ ($\sigma_{C_1H_3} \rightarrow \sigma^*_{C_2X_6}$) frente magnitude do acoplamento para *cis*-1,2-dissustituídos, subdivido em (a) halogênios e (b) demais substituintes (CH₃, CN, NH₂ e OH) 70

Figura 34. Caráter s do orbital do carbono 2 envolvida na ligação C-H do acoplamento ${}^2J_{C_2H_3}$ em moléculas *cis*-1,2-dissustituídas para (a) halogênios e (b) demais substituições (CH₃, CN, OH e NH₂) 72

Figura 35. Comportamento da energia gerada na interação hiperconjugativa do ${}^2J_{C_2H_4}$ ($\sigma_{C_1H_4} \rightarrow \sigma^*_{C_2H_5}$) frente magnitude do acoplamento para *trans*-1,2-dissustituídos, subdivido em (a) halogênios e (b) demais substituintes (CH₃, CN, NH₂ e OH) 74

Figura 36. Caráter s do orbital do carbono 2 envolvida na ligação C-H do acoplamento ${}^2J_{C_2H_4}$ em moléculas *trans*-1,2-dissustituídas para (a) halogênios e (b) demais substituições (CH₃, CN, OH e NH₂) 75

Figura 37. Estruturas trissustituídas **4** (1,1,2-tricloroetileno), **8** (1,1,2-tribromoetileno), **12** (1,1,2-triiodoetileno), **16** (1-metilbuteno), **20** (1,1,2-tricianoetileno), **24** (etileno-1,1,2-triol) e **28** (1,1,2-triaminoetileno) 75

Figura 38. Comportamento da energia gerada na interação hiperconjugativa do ${}^2J_{C1H5}$ ($\sigma_{C2H5} \rightarrow \sigma^*_{C1X4}$) frente magnitude do acoplamento para 1,1,2-trissubstituídos, subdividido em (a) halogênios e (b) demais substituintes (CH ₃ , CN, NH ₂ e OH)	78
Figura 39. Caráter s do orbital do carbono 1 envolvida na ligação C-H do acoplamento ${}^2J_{C1H5}$ em moléculas 1,1,2-trissubstituídas para (a) halogênios e (b) demais substituições (CH ₃ , CN, OH e NH ₂).....	79
Figura 40. Orbitais responsáveis pela transmissão em cada diferente acoplamento geminal estudado (${}^2J_{C2H4}$, ${}^2J_{C2H3}$ e ${}^2J_{C1H5}$). Exceção para o acoplamento ${}^2J_{C1H5}$ no propileno (13) que é realizado via hiperconjugação. X = Cl, Br, I, CH ₃ , CN, OH, NH ₂	79
Figura 41. Desvios médios absolutos (σ) de ${}^2J_{CH}$ em Hz referente funcionais B3LYP e BHandH. Legenda: COSMO = adição de solvatação implícita, ISOL = fase isolada, ZORA = com correção relativística, N RELATIV = sem correção relativística	84
Figura 42. Espectro de RMN de 1H do isômero <i>cis</i> -1,2-dicloroeteno em CDCl ₃	101
Figura 43. Espectro de RMN de ${}^{13}C$ desacoplado do isômero <i>cis</i> -1,2-dicloroeteno em CDCl ₃	101
Figura 44. Espectro de RMN de ${}^{13}C$ acoplado do isômero <i>cis</i> -1,2-dicloroeteno em CDCl ₃	102
Figura 45. Mapa de contorno de PIP-HSQMBC-IPAP para o isômero <i>cis</i> -1,2-dicloroeteno.....	102
Figura 46. Ampliação do sinal ${}^2J_{CH}$ da projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os <i>slices</i> (IP+AP/IP-AP) para <i>cis</i> -1,2-dicloroeteno com valores de ${}^2J_{CH} = +15,76$ Hz.....	103
Figura 47. Espectro de RMN de 1H do isômero <i>trans</i> -1,2-dicloroeteno em CDCl ₃ .	103
Figura 48. Espectro de RMN de ${}^{13}C$ desacoplado do isômero <i>trans</i> -1,2-dicloroeteno em CDCl ₃	104

Figura 49. Espectro de RMN de ^{13}C acoplado do isômero <i>trans</i> -1,2-dicloroeteno em CDCl_3	104
Figura 50. Mapa de contorno de PIP-HSQMBC-IPAP para o isômero <i>trans</i> -1,2-dicloroeteno.....	105
Figura 51. Projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os <i>slices</i> (IP+AP/IP-AP) para <i>trans</i> -1,2-dicloroeteno com valores de $^2J_{\text{CH}} = 0$ Hz	105
Figura 52. Ampliação do sinal $^2J_{\text{CH}}$ da projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os <i>slices</i> (IP+AP/IP-AP) para <i>trans</i> -1,2-dicloroeteno com valores de $^2J_{\text{CH}} = 0$ Hz.....	106
Figura 53. Espectro de RMN de ^1H dos isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> da mistura 1,2-diiodoeteno em CDCl_3	106
Figura 54. Espectro de RMN de ^{13}C acoplado dos isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> da mistura 1,2-diiodoeteno em CDCl_3	107
Figura 55. Mapa de contorno de PIP-HSQMBC-IPAP para o isômero <i>trans</i> -1,2-diiodoeteno.....	107
Figura 56. Projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os <i>slices</i> (IP+AP/IP-AP) para <i>trans</i> -1,2-diiodoeteno com valores de $^2J_{\text{CH}} = +1,77$ Hz	108
Figura 57. Ampliação do sinal $^2J_{\text{CH}}$ da projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os <i>slices</i> (IP+AP/IP-AP) para <i>trans</i> -1,2-diiodoeteno com valor de $^2J_{\text{CH}} = +1,77$ Hz.....	108

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Valores de ${}^2J_{CH}^a$ determinados experimentalmente utilizando PIP-HSQMBC-IPAP para os isômeros *cis*- e *trans*-1,2-dihaloetileno (halo = Cl, Br e I)..... 47
- Tabela 2.** Valores teóricos de ${}^2J_{CH}$ (J^{total})^{a,b} a nível de teoria PBE0/TZ2P e SOPPA(CCSD)^{a,b} aplicando base EPR-III e experimentais (J_{exp})^a para compostos 1-8 53
- Tabela 3.** Valores de ${}^2J_{CH}$ (J_{exp} e $J_{teórico}$)^a proveniente de cálculos de DFT (PBE0/TZ2P-J) e determinados experimentalmente utilizando PIP-HSQMBC-IPAP para *cis*- e *trans*-1,2-di-haloeteno (halo = Cl, Br e I) 54
- Tabela 4.** Tendência geral observada de sinal nas interações que caracterizam os acoplamentos geminais ${}^2J_{C1H5}$, ${}^2J_{C2H3}$, ${}^2J_{C2H4}^b$, obtidos a nível PBE0/TZ2P. A substituição representa o etileno mono-, di- e trissubstituídos com os grupos Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂..... 55
- Tabela 5.** Contribuições orbitales de NLMO totais para o acoplamento ${}^2J_{C1H5}$ em olefinas monossubstituídas com X (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂) a nível teórico PBE0/TZ2P. Numeração dos orbitais segundo figura 26 58
- Tabela 6.** Valores teóricos de ${}^2J_{C1H5}$ (J^{total} , $\sigma_{C2H5}/\sigma_{C1H4}$)^a e energias de interação (E^X)^b a nível de teoria PBE0/TZ2P para moléculas monossubstituídas (1, 5, 9, 17, 21 e 25) 60
- Tabela 7.** Contribuições orbitales de NLMO totais para os acoplamentos ${}^2J_{C2H4}$ na molécula de X-etileno (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂) a nível teórico PBE0/TZ2P. Numeração dos orbitais segundo figura 26 61
- Tabela 8.** Valores teóricos de ${}^2J_{C2H4}$ (J^{total} , $\sigma_{C1H4} \rightarrow \sigma^*_{C2H5}$)^a, energias de interação (E^2)^b e diferença energética entre orbitais L e NL (ΔE)^c a nível de teoria PBE0/TZ2P para moléculas monossubstituídas 1, 5, 9, 13, 17, 21 e 25..... 62
- Tabela 9.** Contribuições orbitales de NLMO totais para os acoplamentos ${}^2J_{C2H3}$ na molécula de Xetileno (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂) a nível teórico PBE0/TZ2P. Numeração dos orbitais segundo figura 26 63

Tabela 10. Valores teóricos de ${}^2J_{C_2H_4}$ (${}^{total}J, \sigma_{C_1H_4} \rightarrow \sigma^*_{C_2H_5}$) ^a , energias de interação (E^2) ^b e diferença energética entre orbitais L e NL (ΔE) ^c a nível de teoria PBE0/TZ2P para moléculas monossustituídas 1, 5, 9, 13, 17, 21 e 25.....	64
Tabela 11. Comprimentos de ligação (r) ^a de moléculas monossustituídas do etileno com grupos X (X = Cl, Br, I, CH ₃ , CN, OH e NH ₂). A numeração dos átomos segue a ordem estabelecida na figura 26	65
Tabela 12. Contribuições orbitales de NLMO totais para os acoplamentos ${}^2J_{C_2H_3}$ para os isômeros <i>cis</i> -1,2-diXetileno (X = Cl, Br, I, CH ₃ , CN, OH e NH ₂) a nível teórico PBE0/TZ2P	69
Tabela 13. Valores teóricos de ${}^2J_{C_2H_3}$ (${}^{total}J, \sigma_{C_1H_3} \rightarrow \sigma^*_{C_2X_6}$) ^a , energias de interação (E^2) ^b e diferença energética entre orbitais L e NL (ΔE) ^c a nível de teoria PBE0/TZ2P para moléculas <i>cis</i> -dissustituídas (2, 6, 10, 14, 18, 22 e 26).....	70
Tabela 14. Comprimentos de ligação (r) ^a para ${}^2J_{C_2H_3}$ do etileno <i>cis</i> -dissustituído com grupos X (X = Cl, Br, I, CH ₃ , CN, OH e NH ₂). A numeração dos átomos segue a ordem estabelecida na figura 32	71
Tabela 15. Contribuições orbitales de NLMO totais para o acoplamento ${}^2J_{C_2H_4}$ para os isômeros <i>trans</i> -1,2-diXetileno (X = Cl, Br, I, CH ₃ , CN, OH e NH ₂) a nível teórico PBE0/TZ2P	72
Tabela 16. Valores teóricos de ${}^2J_{C_2H_4}$ (${}^{total}J, \sigma_{C_1H_4} \rightarrow \sigma^*_{C_2H_5}$) ^a , energias de interação (E^2) ^b e diferença energética entre orbitais L e NL (ΔE) ^c a nível de teoria PBE0/TZ2P para moléculas <i>trans</i> -dissustituídas (3, 7, 11, 15, 19, 23 e 27)	73
Tabela 17. Comprimentos de ligação (r) ^a de ${}^2J_{C_2H_4}$. A numeração dos átomos segue a ordem estabelecida na figura 32	75
Tabela 18. Contribuições orbitales de NLMO totais no acoplamento ${}^2J_{C_1H_5}$ para 1,1,2-triXetileno (X = Cl, Br, I, CH ₃ , CN, OH e NH ₂) a nível teórico PBE0/TZ2P.....	76
Tabela 19. Valores teóricos de ${}^2J_{C_1H_5}$ (${}^{total}J, \sigma_{C_2H_5} \rightarrow \sigma^*_{C_1H_4}$) ^a , energias de interação (E^2) ^b e diferença energética entre orbitais L e NL (ΔE) ^c a nível de teoria PBE0/TZ2P para moléculas trissustituídas (4, 8, 12, 16, 20, 24 e 28)	77

Tabela 20. Comprimentos de ligação (r) ^a de ${}^2J_{C1H5}$ (trissubstituídos). A numeração dos átomos segue a ordem estabelecida na figura 37	78
Tabela 21. Resumo comparativo entre Xetileno, <i>cis</i> - e <i>trans</i> -1,2-diXetileno e 1,1,2-triXetileno (X = Cl, Br, I, CH ₃ , CN, OH e NH ₂) contendo contribuições de J^L , J_N^L e J^{total} dos acoplamentos geminais. Valores em Hz.....	84
Tabela 22. Comparação entre as componentes de Lewis (L) e não-Lewis (NL) frente diferentes bases Y (Y = TZ2P, TZ2P-J, QZ4P, QZ4P-J e JCPL) para avaliar se há um padrão estabelecido entre elas. Nível teórico PBE0/Y	86
Tabela 23. Comparação dos principais orbitais nos acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$, ${}^2J_{C2H3}$ e ${}^2J_{C2H4}$ a nível teórico PBE0/Y (Y = TZ2P, TZ2P-J, QZ4P, QZ4P-J e JCPL). Numeração da molécula conforme figura 26	87
Tabela 24. Contribuições orbitales de NLMO com as contribuições de Lewis (L) e non-Lewis (NL) para os acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H4}$, ${}^2J_{C2H3}$ na molécula de cloroetileno a nível teórico PBE0/TZ2P	88
Tabela 25. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (J^{total}) ^a , $J^{total} = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ para cloroetileno a nível teórico PBE0/TZ2P	88
Tabela 26. Contribuições orbitales de NLMO com as contribuições de Lewis (L) e non-Lewis (NL) para os acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H4}$, ${}^2J_{C2H3}$ na molécula de cloroetileno a nível teórico PBE0/TZ2P-J.....	89
Tabela 27. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (J^{total}) ^a , $J^{total} = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ para cloroetileno a nível teórico PBE0/TZ2P-J... ..	89
Tabela 28. Contribuições orbitales de NLMO com as contribuições de Lewis (L) e non-Lewis (NL) para os acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H4}$, ${}^2J_{C2H3}$ na molécula de cloroetileno a nível teórico PBE0/QZ4P	90
Tabela 29. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (J^{total}) ^a , $J^{total} = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ para cloroetileno a nível teórico PBE0/QZ4P	90

Tabela 30. Contribuições orbitales de NLMO com as contribuições de Lewis (L) e non-Lewis (NL) para os acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H4}$, ${}^2J_{C2H3}$ na molécula de cloroetileno a nível teórico PBE0/QZ4P-J	91
Tabela 31. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (${}^{total}J$) ^a , ${}^{total}J = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ para cloroetileno a nível teórico PBE0/QZ4P-J ..	91
Tabela 32. Contribuições orbitales de NLMO com as contribuições de Lewis (L) e non-Lewis (NL) para os acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H4}$, ${}^2J_{C2H3}$ na molécula de cloroetileno a nível teórico PBE0/JCPL.....	92
Tabela 33. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (${}^{total}J$) ^a , ${}^{total}J = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ para cloroetileno a nível teórico PBE0/JCPL	92
Tabela 34. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (${}^{total}J$) ^a , ${}^{total}J = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ a nível teórico PBE0/TZ2P para moléculas monossustituídas (1, 5, 9, 13, 17, 21 e 25)	93
Tabela 35. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (${}^{total}J$) ^a , ${}^{total}J = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ a nível teórico PBE0/TZ2P para moléculas dissustituídas (2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15, 18, 19, 22, 23, 26 e 27).....	94
Tabela 36. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (${}^{total}J$) ^a , ${}^{total}J = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ a nível teórico PBE0/TZ2P para moléculas trissustituídas (4, 8, 12, 16, 20, 24 e 28)	94
Tabela 37. Valores experimentais (J_{exp}) ^a obtidos pela sequência PIP-HSQMBC-IPAP, teóricos de ${}^2J_{CH}$ (${}^{total}J$) ^b a nível de teoria PBE0 e SOPPA(CCSD) ^b aplicando bases TZ2P e EPR-III respectivamente, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X) ^c para compostos 1, 2, 3 e 4.....	95
Tabela 38. Valores experimentais (J_{exp}) ^a obtidos pela sequência PIP-HSQMBC-IPAP, teóricos de ${}^2J_{CH}$ (${}^{total}J$) ^b a nível de teoria PBE0 e SOPPA(CCSD) ^b aplicando bases TZ2P e EPR-III respectivamente, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X) ^c para compostos 5, 6, 7 e 8.	95
Tabela 39. Valores experimentais (J_{exp}) ^a obtidos pela sequência PIP-HSQMBC-IPAP, teóricos de ${}^2J_{CH}$ (${}^{total}J$) ^b a nível de teoria PBE0 e SOPPA(CCSD) ^b aplicando bases	

TZ2P e EPR-III respectivamente, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X)^c para compostos 9-12.....96

Tabela 40. Valores teóricos de ${}^2J_{CH}$ (${}^{total}J$)^a a nível de teoria PBE0/TZ2P, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X)^b para compostos 13-1696

Tabela 41. Valores teóricos de ${}^2J_{CH}$ (${}^{total}J$)^a a nível de teoria PBE0/TZ2P, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X)^b para compostos 17-2097

Tabela 42. Valores teóricos de ${}^2J_{CH}$ (${}^{total}J$)^a a nível de teoria PBE0/TZ2P, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X)^b para compostos 21-2497

Tabela 43. Valores teóricos de ${}^2J_{CH}$ (${}^{total}J$)^a a nível de teoria PBE0/TZ2P, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X)^b para compostos 25-2898

Tabela 44. Ocupância para moléculas 1-28, em que X nas ligações podem ser hidrogênio (H) ou substituinte X (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂), isso dependerá da substituição da molécula em questão. Numeração conforme figura 2499

Tabela 45. Caráter s (1-28), em que X nas ligações podem ser hidrogênio (H) ou substituinte X (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂). Numeração conforme figura 24 100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADF – Funcional Amsterdam de Densidade

B3LYP – Funcional híbrido de três parâmetros de Becke (B3) com correlação (LYP) de Lee, Yang and Parr

BHandH – Funcional híbrido meio a meio de Becke (50:50) com 50% HF, 50% LDA e correlação LYP

CASE – Elucidação da Estrutura Assistida por Computador

CHCl₃ – Clorofórmio

COSMO – *Conductor-like Screening Model*

CP-DFT – Acoplado-Perturbado DFT

DFT – Teoria do Funcional Densidade

DSO – Spin-Orbital Diamagnético

E^X – Energia de troca estérica

E² – Teoria da perturbação de segunda ordem

EPR-III – Triplo zeta incluindo funções difusas, polarizações d duplas e conjunto único de funções de polarização p

FC – Contato de Fermi

FID – *Free Induction Decay*

IPAP – Em fase (IP), anti-fase (AP)

ISOL – Fase isolada

L – Componente Lewis do NLMO

LP – Pares eletrônicos disponíveis

NBO – *Natural Bond Orbital*

NJC – *Natural J-Coupling*

NL – Componente Não Lewis do NLMO

NLMO – *Natural Localized Molecular Orbital*

NOE – Efeito Nuclear Overhauser

N RELATIV – Cálculos realizados sem termo relativístico

PBE0 – Funcional híbrido de Perdew-Burke-Ernzenhof

PIP-HSQMBC-IPAP – *Pure in Phase Heteronuclear Single Quantum Multiple-Bond Correlation with In-Phase Anti-Phase option for non-resolved multiplets*

PSO – Spin-Orbital Paramagnético

QZ4P – Valência quádrupla de zeta com quatro funções de polarização, relativisticamente otimizada

QZ4P-J – Valência quádrupla de zeta com quatro funções de polarização e função 1s extra, relativisticamente otimizada

Ry – Rydberg

SD – Spin Dipolar

SOPPA(CCSD) – *Second-Order Polarization Propagator Approximation with Coupled Cluster Singles and Doubles Amplitudes*

TZ2P – Triplo zeta com duas funções de polarização

TZ2P-J – Triplo zeta com duas funções de polarização e função 1s extra

ZORA – *Zero Order Regular Approximation*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
1.1 Estereoquímica <i>versus</i> acoplamento escalar spin-spin.....	25
1.2 Mecanismo de acoplamento escalar	32
1.3 Cálculos Teóricos	34
1.4 PIP-HSQMBC-IPAP	35
2. OBJETIVO	38
3. MÉTODO.....	39
3.1 Cálculos Teóricos	39
3.2 Experimental	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Determinação Experimental do $^2J_{CH}$	41
4.2 Calibração nível de teoria.....	47
4.2.1 Cálculo de J	47
4.2.2 Decomposição do J	49
4.3 Teórico <i>versus</i> experimental	54
4.4 Tendências gerais	54
4.5 Decomposição do acoplamento escalar, J	56
4.6 Mono-, di- e trissubstituídos	57
4.7 Monossubstituídos	58

4.7.1 $^2J_{C_1H_5}$ ($H_{geminal}$).....	58
4.7.2 $^2J_{C_2H_4}$ (H_{cis})	61
4.7.3 $^2J_{C_2H_3}$ (H_{trans})	63
4.8 Dissubstituídos	68
4.8.1 <i>cis</i> -1,2-dissubstituídos: $^2J_{C_2H_3}$	68
4.8.2 <i>trans</i> -1,2-dissubstituídos: $^2J_{C_2H_4}$	72
4.9 Trissubstituídos	75
4.10 Principais orbitais para $^2J_{CH}$	79
5. CONCLUSÕES	80
6. REFERÊNCIAS	82
7. ANEXOS	84
7.1 Calibração de método	84
7.2 Estudo de caso: cloroetileno	86
7.3 Decomposição J	93
7.4 Interações, energias, $^2J_{CH}$ experimentais e teóricos.....	95
7.5 Ocupância e caráter s	99
7.6 Espectros 1H , ^{13}C e PIP-HSQMBC-IPAP	101

1. INTRODUÇÃO

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica amplamente difundida e robusta para a caracterização estrutural de compostos orgânicos e inorgânicos¹ em solução ou no estado sólido. Além da determinação estrutural, a RMN vêm sendo utilizada no monitoramento de reações para elucidar mecanismos², em estudos de metabolismo^{3,4}, em análises de alimentos^{5,6}, dentre outros. Os principais parâmetros obtidos de uma análise de RMN consistem no deslocamento químico, nas constantes de acoplamento e informações relacionadas aos tempos de relaxação (T1 e T2), que quando combinados podem levar a determinação inequívoca da estrutura e dinâmica conformacional.

Apesar da riqueza de informações proveniente dos espectros de RMN, muitas vezes é necessário um suporte teórico obtido através da química computacional para tornar possível o entendimento de eventos observados experimentalmente. Um dos parâmetros experimentais que se destaca por informar a natureza da ligação química, detalhamento da vizinhança da ligação e conformação da molécula é a constante de acoplamento escalar spin-spin ou J . Através do estudo teórico do J pode-se investigar os efeitos estereoeletrônicos que regem seu sinal e magnitude, permitindo assim, ampliar sua utilização na determinação estrutural, envolvendo não somente a conectividade dos átomos, mas também a estereoquímica relativa.

1.1 ESTEREOQUÍMICA VERSUS ACOPLAMENTO ESCALAR SPIN-SPIN

O termo *estereoquímica*, segundo a literatura,^{7,8} foi cunhado em 1874 por Jacobus Van't Hoff e Joseph Achille Le Bel, que o definiram como o estudo tridimensional dos átomos, uma vez que os mesmos podem se dispor no espaço em diferentes arranjos/posicionamentos.⁷ A determinação da estereoquímica relativa e/ou absoluta são de extrema importância pois estão diretamente relacionadas com as propriedades químicas e/ou biológicas de uma determinada molécula.^{9,10} Para que isso se torne possível, várias técnicas espectroscópicas são utilizadas, dentre elas, as mais tradicionais em estudos conformacionais são a espectroscopia no infravermelho (IR), Raman e micro-ondas. Contudo, uma outra alternativa para o estudo conformacional e determinação da estereoquímica relativa^{9,10,11} seria empregando a técnica de RMN, através das medias de constantes de acoplamento e do efeito nuclear Overhauser (nOe).

No estudo das constantes de acoplamento escalar spin-spin homo- e heteronucleares ($n \geq 1$, ${}^n J_{XX}$ ou ${}^n J_{XY}$) utilizados para a determinação estrutural, o ${}^3 J_{HH}$ chama a atenção nas análises conformacionais e de estereoquímica relativa por apresentar uma dependência com o ângulo diedro entre os núcleos acoplados, definida pela relação de Karplus.^{12,13} Esse tipo de acoplamento apresenta também uma dependência com o ângulo de ligação e eletronegatividade¹⁴ dos grupos presentes no fragmento molecular. A equação de Karplus (equação 1) relaciona a magnitude do acoplamento homonuclear ${}^3 J_{HH}$ com o respectivo diedro (ϕ) do fragmento H-C-C-H (Figura 1),^{14,15,16} sendo que as demais dependências estão incorporadas nos termos A, B e C da equação.

$${}^3 J = A \cos^2(\phi) + B \cos(\phi) + C \quad (\text{eq 1})$$

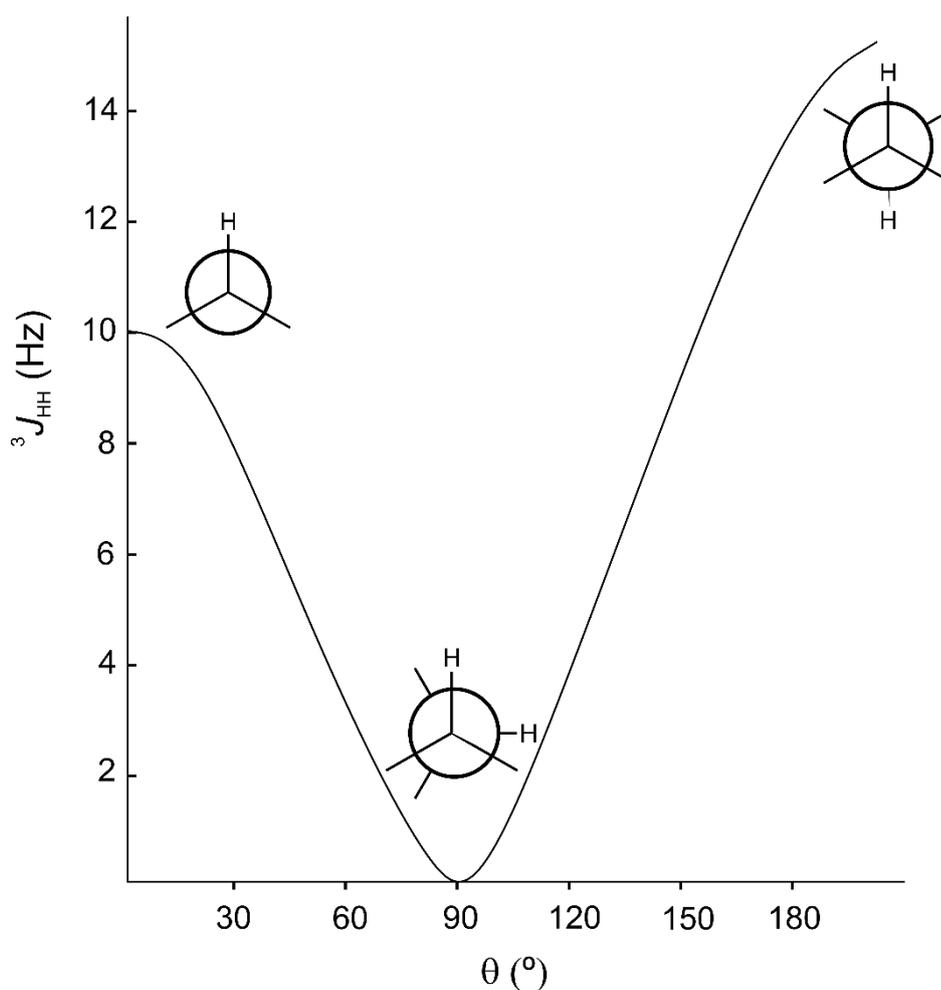


Figura 1. Perfil esperado para uma curva de Karplus para o acoplamento ${}^3 J_{HH}$.

Como observa-se na figura 1, maiores magnitudes de ${}^3J_{HH}$ são encontradas para acoplamentos em que há uma relação *anti* entre os hidrogênios e isso pode ser atribuído às interações estereoeletrônicas existentes nessa conformação. Isso significa que a interação entre os orbitais para o caminho do acoplamento resulta num aumento de sua magnitude, fator esse originário da relação hiperconjugativa entre $\sigma_{CH} \rightarrow \sigma^*_{CH}$ dos hidrogênios em posição *anti*, favorecida pela maior sobreposição orbitalar (${}^3J_{HH_{anti}} > {}^3J_{HH_{syn}}$). Segundo a literatura,¹¹ a presença de outros substituintes na molécula que apresentem pares eletrônicos não ligantes e que interagem com o caminho do acoplamento também resultam no aumento de ${}^3J_{HH}$. No entanto, interações hiperconjugativas de outras partes da molécula com o orbital σ^*_{CH} pertencente ao acoplamento diminuem a magnitude do ${}^3J_{HH}$, e, interações em que a transferência ocorre partindo do σ_{CH} do fragmento H-C-C-H corroboram para sua magnitude.

A mesma relação de dependência foi observada para uma gama de acoplamentos heteronucleares ${}^3J_{XY}$ (e.g X e Y podendo ser 1H , ${}^{13}C$, ${}^{19}F$ e ${}^{31}P$), como é o caso do ${}^3J_{CH}$. Porém, em algumas situações, é necessário desenvolver uma relação matemática similar a original de Karplus^{11,15}, pois a relação apresentada (eq 1) nem sempre é obedecida. Como é o caso, por exemplo, do estudo realizado¹⁵ no desenvolvimento de uma nova equação para compostos carbonílicos α - e β -insaturados em que a relação ${}^3J_{CH_{cis}} < {}^3J_{CH_{trans}}$ não é obedecida em todos os compostos estudados. Segundo os autores,¹⁵ a relação ${}^3J_{CH_{cis}} < {}^3J_{CH_{trans}}$ foi observada para ésteres, cetonas e aminas estudados. A relação inversa (${}^3J_{CH_{cis}} > {}^3J_{CH_{trans}}$) foi obtida para aldeídos e magnitudes semelhantes dos acoplamentos entre as conformações *s-trans* e *s-cis* foram observadas em compostos contendo grupo ciano. Dessa forma, os autores concluíram que a presença dos grupos polares e eletronegativos na posição *s-trans* em relação ao fragmento H-C=C-(CR) foi determinante para os acoplamentos ${}^3J_{CH}$ estudados.

Deste modo, não há um consenso para o desenvolvimento de uma equação de Karplus geral que possa ser aplicada a diferentes moléculas, pois há parâmetros geométricos e propriedades dos grupos que estão interligadas (ângulo de ligação/hibridização/efeito do substituinte). Não sendo, portanto, possível descrevê-las ou incorporá-las em apenas um parâmetro^{14,18} de forma simplificada, pois a inclusão de muitas variáveis implicaria na perda da simplicidade que a equação

desenvolvida originalmente oferece para a conexão entre a relação geométrica adotada e o acoplamento vicinal.¹⁴

Sendo assim, apesar de acoplamentos a três ligações (${}^3J_{XY}$) serem comumente relatados na literatura^{19,20,21,22} para o estudo da estereoquímica relativa, os problemas apresentados podem levar a conclusões equivocadas em alguns casos. Além disso, em alguns sistemas nem sempre os acoplamentos ${}^3J_{HH}$ estão presentes, portanto, outros acoplamentos devam ser incorporados como fonte de informação na determinação estrutural.

Uma alternativa para auxiliar ou mesmo substituir o uso do ${}^3J_{HH}$ e ${}^3J_{CH}$ é a utilização do acoplamento geminal (${}^2J_{XY}$), mais especificamente o ${}^2J_{CH}$. Poucos estudos foram realizados para avaliar a relação entre o acoplamento geminal ${}^2J_{CH}$ e a estereoquímica relativa,²³ a fim de confirmar a estrutura proposta em, por exemplo, casos em que existam magnitudes semelhantes entre os acoplamentos ${}^3J_{CH}$.²⁴ A importância do acoplamento geminal foi destacada em um artigo recente,²⁵ em que os autores realizaram uma comparação entre a determinação da estereoquímica para a estriquinina aplicando os dados, de forma comparativa, entre ${}^3J_{CH}$ e ${}^2J_{CH}$ através da metodologia CASE (do inglês *Computer Assisted Structure Elucidation*), concluindo que apenas com os dados dos acoplamentos geminais a determinação correta da estereoquímica da molécula de estriquinina foi alcançada.

Reportado na literatura em 1969, o acoplamento geminal tem sido pouco explorado como fonte de informação para a determinação estrutural.²⁵ Sua magnitude e sinal podem fornecer importantes informações acerca da estereoquímica relativa, uma vez que esse tipo de acoplamento é sensível às interações eletrônicas no caminho do acoplamento e no entorno dos núcleos acoplados, além de apresentar dependência com o ângulo de ligação entre os átomos acoplados, similar ao observado para o 3J em relação ao ângulo diedro. Relata-se na literatura^{9,11,26,27} que a angulação entre os núcleos acoplados e o tipo de substituinte (com ou sem pares eletrônicos) exerce grande influência sob o acoplamento geminal, como é apresentado pela figura 2, em que os derivados do mono-haloetileno (halo = Cl, Br e I) apresentam, respectivamente, variações de magnitudes de ~6-8 Hz (${}^2J_{CHt}$) e -6 a -7 Hz (${}^2J_{CHc}$).²⁶ Outros casos em compostos cíclicos, também exibidos na figura 2, demonstram o efeito que a posição do hidrogênio causa nas constantes de acoplamento, para (numeração conforme estabelecido pelos autores²⁷) **1a** de 14,2 Hz (${}^2J_{C3H2}$)/11,7 Hz (${}^2J_{C2H3}$) e **2b** de 9,9 Hz (${}^2J_{C3H2}$)/3,9 Hz (${}^2J_{C2H3}$) Hz,²⁷ respectivamente.

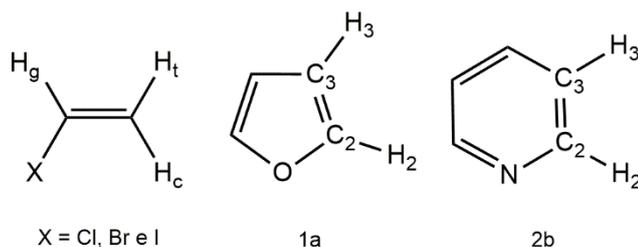


Figura 2. Variações do acoplamento geminal nas moléculas: mono-haloetileno²⁶ (de ~6-8 Hz para ${}^2J_{\text{CHt}}$ e -6 a -7 Hz para ${}^2J_{\text{CHc}}$); **1a** 14,2 Hz (${}^2J_{\text{C3H2}}$)/11,7 Hz (${}^2J_{\text{C2H3}}$) e **2b** 9,9 Hz (${}^2J_{\text{C3H2}}$)/3,9 Hz (${}^2J_{\text{C2H3}}$) Hz.²⁷

Contreras e colaboradores²⁷ estudaram as diferentes correntes σ do anel nos acoplamentos geminais (${}^2J_{\text{C3H2}}$ e ${}^2J_{\text{C2H3}}$) em heterociclos aromáticos de cinco e seis membros (Figura 3), para os sistemas contendo substituintes (X) como: O, S, Se, NH, CH, N, ${}^+\text{NH}$ e NO. De forma geral, as diferenças de ${}^2J_{\text{C3H2}}$ e ${}^2J_{\text{C2H3}}$ variam de acordo com as interações realizadas em cada molécula que favorecem ou não a transferência de densidade (aumento ou diminuição da magnitude, respectivamente), em que, na maioria dos casos, tratam-se de $\text{LP}(2)_\text{X} \rightarrow \sigma^*_{\text{CC}}$ (CC = C4C5, C2H2, C2C3) (efeito acetaldeído) e retrodoações. Concluindo, assim, que a principal diferença entre os acoplamentos no mesmo composto é causada pelo efeito de *round the ring* gerado pelas correntes σ nos heterociclos estudados.

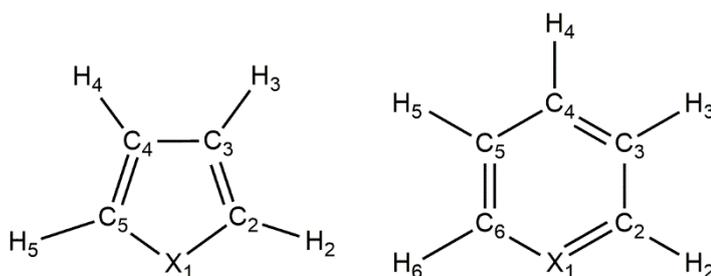


Figura 3. Heterocíclicos de cinco e seis membros, em que X = O, S, Se, NH, CH, N, ${}^+\text{NH}$ e NO.

Um exemplo de estudo sobre acoplamento geminais que engloba o estudo das variações de magnitudes em mono-haloetilenos é o trabalho desenvolvido por Vögeli, Herz e Von Philipsborn²⁸ em 1980, os quais realizaram um estudo em alcenos cíclicos e acíclicos, em que se estabeleceu uma relação entre a faixa de variação das magnitudes (e sinais) dos acoplamentos geminais com o posicionamento do hidrogênio na molécula, bem como a posição do substituinte. Atribui-se, portanto,

duas regras que regem ${}^2J_{CH}$, caminho I e II (*pathway I and II*), onde essas se diferenciam pela escolha do carbono para realizar a medida do acoplamento sob estudo, ou seja, caminho I considera o carbono pertencente ao etileno (C-C-H) e caminho II pertencente ao substituinte (X-C-H, X=C). A figura 4 identifica as possibilidades de acoplamento geminal (J_g), *cis*- (J_c) e *trans*- (J_t).

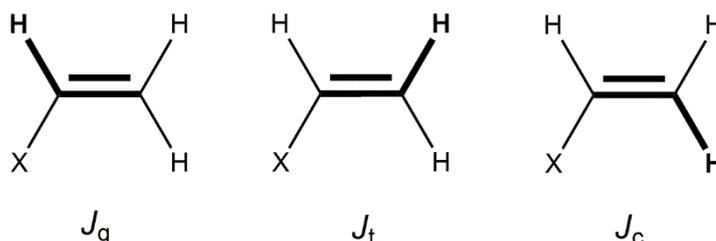


Figura 4. Acoplamentos geminais estudados para moléculas mono-, *cis*-1,2-, *trans*-1,2- e trissubstituídas em compostos cíclicos e acíclicos reportados na referência 28.

Para compostos monossubstituídos definiu-se que a eletronegatividade do substituinte (X) é fator determinante para o sinal de J , resultando em sinais positivos ou negativos para os acoplamentos (J_c , J_t , J_g), em que a diminuição da eletronegatividade de X implica na redução da diferença de magnitude para J_c e J_t .²⁸ Os autores observaram como o efeito angular afeta diretamente o J em todas as substituições moleculares (mono-, di- e trissubstituídos), como por exemplo o intervalo de magnitude na molécula monossubstituída variando entre: 0 a 17 Hz (2J_g), 0 a -11 Hz (2J_c) e 0 a 10 Hz (2J_t). De forma geral, os autores indicam que as variações entre os J_c , J_t , J_g possuem origem nas mesmas origens que ${}^2J_{HH}$, ou seja, eletronegatividade do substituinte, hibridização do carbono acoplado, disponibilidade de pares eletrônicos, ligações π e ângulos (C-C-H) de ligação. A referida conclusão é aplicável para os caminhos I e II. No entanto, indicou-se que há forte influência da eletronegatividade do substituinte e seu posicionamento espacial na molécula em relação ao hidrogênio acoplado, de onde seria explicado a origem do sinal para o acoplamento geminal (X *cis*- ao próton, J_c , sendo positivo e *trans*- de sinal negativo, J_t). Os autores também ressaltam que para os compostos cíclicos a dependência angular torna-se mais importante e leva a aumentos positivos de magnitude de J .

Outras informações sobre acoplamentos geminais foram revisadas por R. H. Contreras e J. E. Peralta²⁹ que publicaram um review sobre a dependência angular das constantes de acoplamento homo- e heteronucleares a uma ligação, geminais e

vicinais, em que os trabalhos citados possuem abordagens teóricas para compreensão das origens dos valores de acoplamento observados. Na seção referente aos acoplamentos ${}^2J_{\text{CH}}$, os autores iniciam indicando como a dependência angular está atrelada a interações intramoleculares em compostos com ou sem rotação livre. Durante o estudo do acoplamento geminal, novamente descreve-se que a eletronegatividade do átomo X, pertencente ao fragmento H-C-C-X, e a disposição espacial entre as ligações C-H e C-X exercem influência direta no valor final do acoplamento. Em sistemas de rotação livre, como o etano, cita-se a importância do posicionamento dos átomos no espaço quando há a presença de mais de um átomo eletronegativo para a determinação do sinal e magnitude de ${}^2J_{\text{CH}}$, em que com o suporte teórico entende-se quais orbitais interagem entre si e originam tal efeito, bem como o cruzamento de dados entre variações angulares e magnitudes de J para definir a relação de dependência angular.

Um outro exemplo de estudo da estereoquímica relativa aplicando ${}^2J_{\text{CH}}$, é o caso dos derivados haloetilênicos (halo = Cl, Br e I),²⁶ onde o carbono ligado ao halogênio apresenta dois ${}^2J_{\text{CH}}$ em que os sinais dependem da posição do hidrogênio em relação ao halogênio no espaço (Figura 5), no qual o ${}^2J_{\text{CH}}$ é positivo para o hidrogênio *trans*- (${}^2J_{\text{CH}} = +6,51$ Hz) e negativo para o *cis*- (${}^2J_{\text{CH}} = -10,11$ Hz). Demonstrando, com isso, uma relação semelhante à estabelecida para acoplamentos vicinais em relação a dependência angular (X-C-C-H, X = halo) *versus* magnitude do acoplamento.

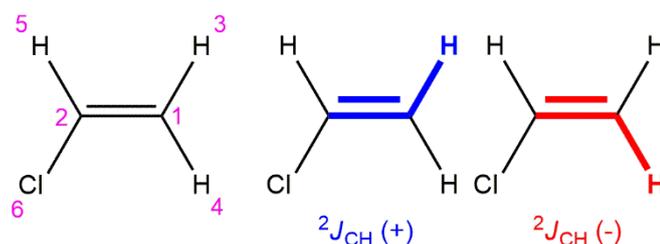


Figura 5. Molécula de cloroetileno com destaque dos acoplamentos ${}^2J_{\text{CH}}$ com os hidrogênios *cis*- (${}^2J_{\text{CH}} = -10,11$ Hz) e *trans*- (${}^2J_{\text{CH}} = +6,51$ Hz) em relação ao cloro.

Os autores descrevem que interações hiperconjugativas entre orbitais que não participem do caminho do acoplamento realizam uma contribuição negativa, assim, atribuiu-se que a interação $\sigma_{\text{C1H3}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2Cl6}}$ contribui negativamente para ${}^2J_{\text{CH}}$, enquanto que interações $\text{LP}(1)_{\text{Cl}} \rightarrow \pi^*_{\text{C1C2}}$, $\text{LP}(1)_{\text{Cl}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1C2}}$, $\text{LP}(2)_{\text{Cl}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1C2}}$ e $\text{LP}(3)_{\text{Cl}} \rightarrow \pi^*_{\text{C1C2}}$ seriam responsáveis pelas contribuições positivas em ambos acoplamentos

(${}^2J_{CH}$ e ${}^2J_{CH}$, Figura 5). Mas apesar de algumas interações hiperconjugativas serem descritas como responsáveis por esse comportamento,²⁶ uma análise mais aprofundada se faz necessária utilizando a decomposição do J em termos de orbitais localizados, bem como uma análise do comprimento de ligação e determinação do caráter s de cada ligação. Tais análises possibilitam identificar os orbitais responsáveis pela transmissão do acoplamento ${}^2J_{CH}$, como interações via troca estérica (Lewis) e hiperconjugativas (não-Lewis)²⁷ se correlacionam com a sua magnitude e sinal, além de compreender como a modificação do substituinte afeta a distância interatômica e o caráter de suas ligações.

1.2 MECANISMO DE ACOPLAMENTO ESCALAR

Teoricamente, a transmissão do acoplamento escalar é subdividida em dois mecanismos: polarização de spin eletrônico e indução de corrente de densidade eletrônica. As contribuições presentes para a polarização de spin são: Contato de Fermi (FC) e Spin-Dipolo (SD), e para a indução de corrente: Spin-Orbital Paramagnético (PSO) e Spin-Orbital Diamagnético (DSO) (Figura 6). Experimentalmente os valores observados de J são o somatório de todos esses termos que podem assumir valores positivos ou negativos, dependendo do mecanismo e razões magnetogíricas dos núcleos envolvidos no acoplamento.

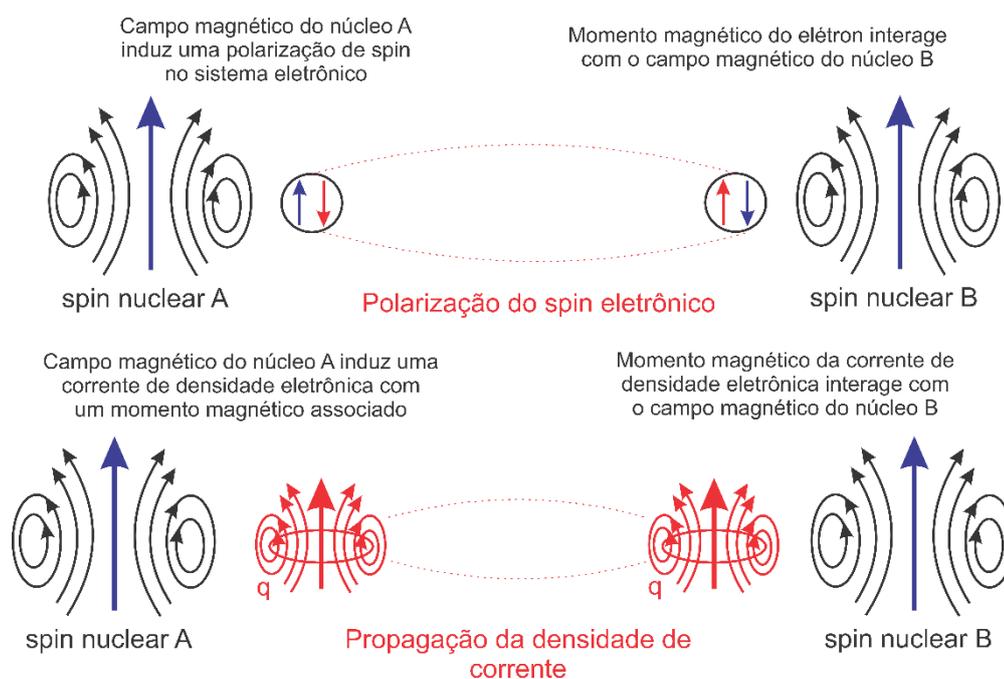


Figura 6. Mecanismos de transmissão da constante de acoplamento escalar. *Polarização de spin eletrônico* representando as componentes FC e SD e *propagação*

de densidade de corrente representando as componentes PSO e DSO do acoplamento. Adaptação da referência Autschbach e Guennic, *J. Chem. Educ.*, 2007, **86**, 156-171.

Dentre as componentes apresentadas, na maioria das vezes o termo que descreve majoritariamente o acoplamento em moléculas orgânicas é o termo FC, porém é necessário observar a influência de todos os termos que compõem o J (PSO, DSO, SD e FC). Segundo a literatura,^{1,30-32} os termos FC (eq 2) e SD (eq 3) são responsáveis por caracterizar o momento magnético do núcleo, representando a interação entre o spin do sistema eletrônico com o momento magnético nuclear, ou seja, são duas possibilidades de interação do spin eletrônico com o núcleo. A definição do termo FC consiste em caracterizar a interação entre os spins nucleares que ocorre por mediação dos spins eletrônicos mais próximos ao núcleo (caráter s), e, o termo SD representa campo de dipolo externo ao núcleo. Já o mecanismo elétron-orbital é descrito pelos termos PSO (eq 4) e DSO (eq 5), em que são diferenciáveis pelo formalismo teórico, mas possuem significado físico apenas quando estão juntos.^{1,30-32} Esse tipo de mecanismo descreve a interação dos spins nucleares com sua propagação via densidade de corrente, em que o termo DSO representa a precessão de Larmor do sistema eletrônico originária da perturbação causada pelo momento magnético e PSO que representa a corrente e momento magnético orbital.³⁰

As componentes citadas (FC, SD, PSO e DSO) são conhecidas como expressões de Ramsey não relativísticas e são descritas matematicamente pelos seus respectivos operadores,³⁰⁻³²

$$\left(\widehat{O}_K^{FC}\right)_\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4\pi g_e \hbar}{3m_e} \sum_i (S_i)_\alpha \delta(\vec{r}_{iK}) \quad (\text{eq 2})$$

$$\left(\widehat{O}_K^{SD}\right)_\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e e \hbar}{2m_e} \sum_i \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{iK})(\vec{r}_{iK})_\alpha - r_{iK}^2 (S_i)_\alpha}{|r_{iK}|^5} \quad (\text{eq 3})$$

$$\left(\widehat{O}_K^{PSO}\right)_\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e \hbar}{m_e} \sum_i \frac{(l_{iK})_\alpha}{|r_{iK}|^3} \quad (\text{eq 4})$$

$$\left(\widehat{O}_K^{DSO}\right)_{\alpha\alpha} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{e^2 \hbar^2}{m_e} \sum_i \frac{\vec{r}_{iL} \cdot \vec{r}_{iK} - (r_{iL})_\alpha (r_{iK})_\alpha}{|r_{iK}|^3 |r_{iL}|^3} \quad (\text{eq 5})$$

onde, K refere-se ao núcleo, que possui razão magnetogírica γ_K ; s_i representa spin do elétron i; δ função de Dirac; $\vec{r}_{iK} = \vec{r}_i - \vec{R}_K$ refere-se a diferença dos vetores posição

do elétron i e do núcleo K ; $\vec{l}_{iK} = \vec{l}_i(\vec{R}_K)$ operador momento angular do orbital do elétron i em relação ao posicionamento de K .

1.3 CÁLCULOS TEÓRICOS

Os dados provenientes do mecanismo de acoplamento podem ser analisados com o método de *Natural J-Coupling* (NJC), que faz uso de *Natural Bond Orbital* (NBO) para decompor o J em contribuições dos orbitais localizados (NLMO, do inglês *Natural Localized Molecular Orbitals*). O NJC calcula apenas o termo FC do acoplamento, pois estudos^{26,30-32} indicam que esse termo seria o mais relevante para a transmissão dos acoplamentos envolvendo núcleos de hidrogênio e carbono.

Cada NLMO possui uma contribuição significativa de NBO de Lewis (L) e uma pequena de não-Lewis (NL).³² Então, a interação entre orbitais populados eletronicamente refere-se a porção L (Figura 7), portanto, essa relação é nomeada de *troca estérica*. A energia gerada nessa interação é denominada *energia de troca estérica* (E^X), que consiste na repulsão entre os orbitais ligantes, logo quanto maior a interação entre os orbitais, maior o valor de E^X .

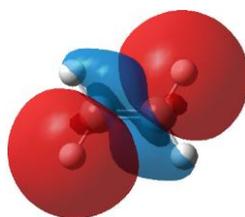


Figura 7. Interação entre orbitais ligantes σ_{CH} na molécula do etileno, caracterizando uma interação por troca estérica, regido pela componente Lewis (L).

Já a componente NL é composta por dois fatores, a *deslocalização* que é proveniente de efeitos hiperconjugativos (ex.: $LP \rightarrow \sigma^*$, $LP \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \sigma^*$) e conjugativos (ex. $\pi \rightarrow \pi^*$) da molécula, com transferência de densidade eletrônica do orbital ocupado σ_i para um vazio, podendo ser um antiligante σ_j^* ou orbital de Rydberg ry_j^* (Figura 8).

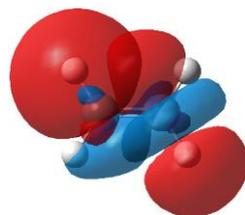


Figura 8. Interação hiperconjugativa entre orbitais $\sigma_{C2H5} \rightarrow \sigma^*_{C1H4}$ na molécula do etileno, caracterizando uma componente pertencente ao termo não-Lewis (NL).

Já a *repolarização residual*, que também consiste na transferência de densidade para um orbital antiligante σ_i^* ou para um orbital de Rydberg ry_i^* , realiza a transferência sobre a própria ligação, ou seja, há uma redistribuição eletrônica dentro da ligação³² (Figura 9).



Figura 9. Interação repolarização residual entre orbitais $\sigma_{C_2H_5} \rightarrow \sigma^*_{C_2H_5}$ na molécula do etileno, caracterizando uma transferência de densidade sem alterar a estrutura de Lewis, associado a componente não-Lewis (NL).

Assim, para obter a energia envolvida nas hiperconjugações utiliza-se a *energia de perturbação de segunda ordem* (E^2), a qual mede a estabilização adquirida pelo sistema molecular devido a transferência de carga, logo quanto menor a diferença energética entre os orbitais que estão interagindo, maior o valor de E^2 .

Com isso, o acoplamento pode ser descrito como sendo a soma de todas as contribuições anteriores (eq 6).

$$J = J^{(L)} + J^{(deloc)} + J^{(repol)} = J^{(L)} + J^{(NL)} \quad (\text{eq 6})$$

1.4 PIP-HSQMBC-IPAP

Os valores teóricos dos acoplamentos estudados devem ser comparados com as medidas experimentais⁹ a fim de assegurar que a descrição realizada pelo modelo mecânico quântico está adequada. E dentre os experimentos disponíveis para a realização de medidas das constantes de acoplamento, destaca-se a sequência PIP-HSQMBC-IPAP,³³ em que aplicação do bloco IPAP separa os termos em fase e anti fase, permitindo assim a medida da magnitude e sinal dos acoplamentos.

A proposta de mensuração de pequenas constantes de acoplamento (${}^nJ_{CH}$, $n > 1$) com precisão e sem distorções consideráveis no espectro requer a utilização de uma sequência modificada, uma vez que a sequência tradicional de HSQMBC (*Hetero Single Quantum Multiple Bond Correlation*) que é baseada na transferência direta de ${}^nJ_{CH}$ ³⁴ (Figura 10) (modificação da sequência de HSQC) possui alguns problemas com a evolução do acoplamento homonuclear J_{HH} . Além disso, a sequência tradicional de

HSQMBC, também introduz modulações indesejáveis no multipletto - causada pela evolução de outras contribuições - e na transferência de coerência, não fornecendo, também, informação sobre o sinal do acoplamento.³⁴

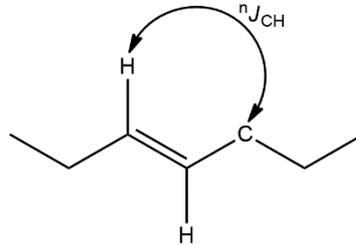


Figura 10. Caminho de transferência da sequência tradicional de HSQMBC para medir ${}^nJ_{CH}$.

Assim, a proposta da sequência PIP-HSQMBC-IPAP (Figura 11) consiste na introdução de um filtro z adiabático (pontos a e b na Figura 11) posicionados antes da refocalização do gradiente de *perfect-echo*, visando à remoção da contribuição anti fase homo- e heteronuclear para alcançar um espectro sem distorções dos sinais. A inclusão do PIP (do inglês, *Pure in Phase*) na sequência para adquirir multipletos IP puros possui apenas a desvantagem de perda de sensibilidade pela eliminação das componentes dispersivas.

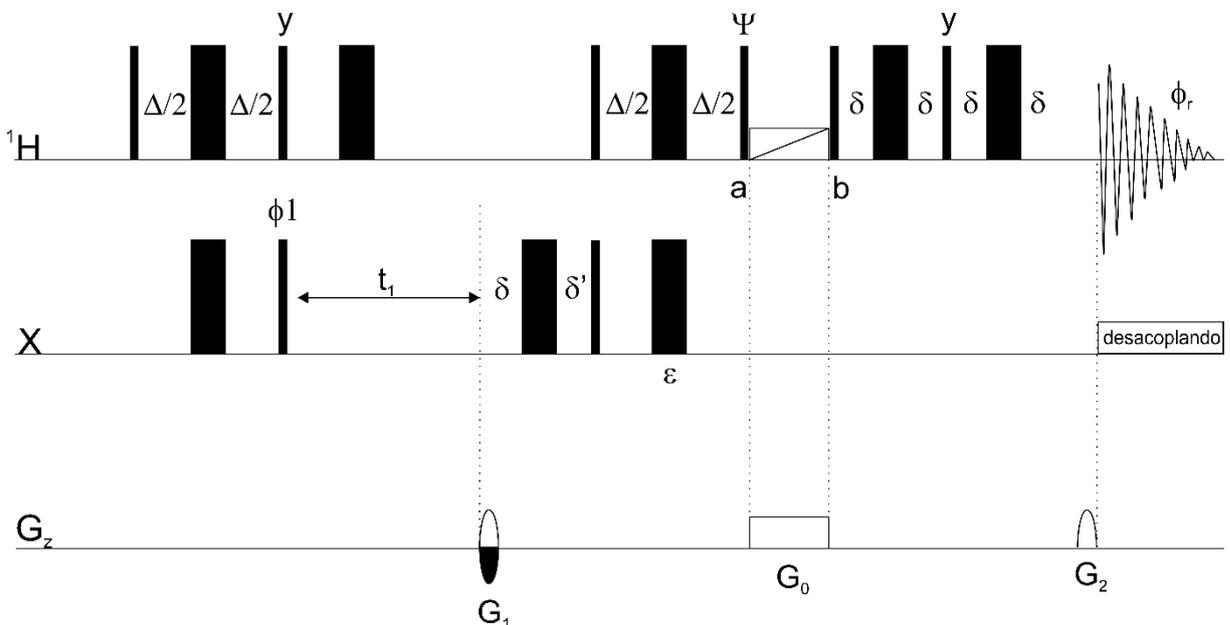


Figura 11. Sequência de pulso Pure In-Phase HSQMBC (PIP-HSQMBC): Correlação heteronuclear e multipletos IP com cross-peaks de J_{CH} e passivo J_{HH} . O *delay* para a sequência de PIP-HSQMBC é representada como $\Delta = 1/[2 {}^nJ_{CH}]$ e o filtro z pelo pulso CHIRP adiabático de 180° concomitante a uma aplicação do gradiente G_0 . G_1 (80%) e G_2 (20%).

Uma opção presente na sequência é o uso do IPAP, que separa os dados em *in-phase* (IP) e *anti-phase* (AP), para isso realiza-se algumas modificações na fase do pulso de $90^\circ(^1\text{H})$, destacado como ψ , e no pulso de 180° heteronuclear, destacado como ε , na Figura 11. Ou seja, para multipletos IP aplica-se ψ em y e $\varepsilon=\text{on}$ (pulso 180° heteronuclear aplicado na sequência) e para AP aplica-se ψ em x e $\varepsilon=\text{off}$ (pulso 180° heteronuclear não aplicado) tendo ao final o termo anti fase. Com isso, gera-se um FID (do inglês *Free Induction Decay*) IP e outro AP, permitindo, portanto, a medida do sinal e magnitude de $^nJ_{\text{CH}}$ de forma mais precisa.

Para mensurar o sinal do acoplamento separam-se as transições α e β do multipletto através da soma e subtração dos FIDs obtidos (IP+AP/IP-AP), o qual é executado com o processamento do espectro após sua aquisição, conforme ilustrado pela figura 12. Já obtenção do sinal do $^nJ_{\text{CH}}$ é realizada a partir de um referencial já conhecido (positivo ou negativo) na amostra (i.e $^1J_{\text{CH}}$), pois sua determinação é uma medida indireta.

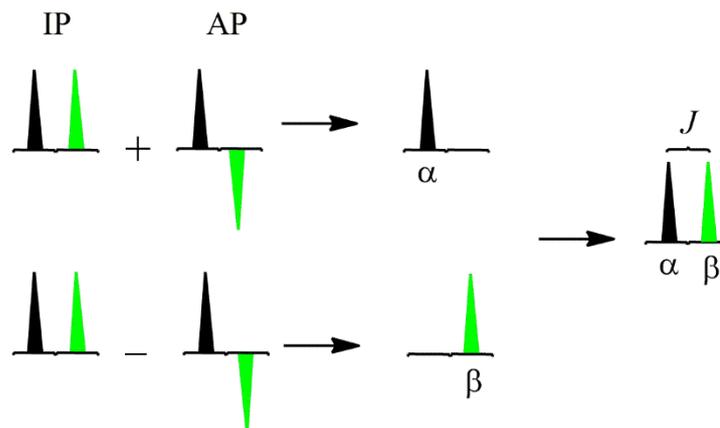


Figura 12. Representação da metodologia IPAP para adquirir os espectros, realizar a medida e determinação de sinal (relativa) do J .

2. OBJETIVO

Avaliar teoricamente os fatores estereoeletrônicos responsáveis pela variação de sinal e magnitude no acoplamento $^2J_{CH}$ pela adição sucessiva dos grupos X nos derivados olefínicos mono-, di- e trissubstituídos (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂).

3. MÉTODO

3.1 CÁLCULOS TEÓRICOS

As otimizações de geometrias e os cálculos de frequência foram realizados utilizando funcional M06-2X e função de base TZ2P disponível no software *Amsterdam Density Functional* (ADF, versão 2018³⁵). Para o cálculo das constantes de acoplamento realizou-se uma calibração de método preliminar com as moléculas *cis*- e *trans*-1,2-dihaloetilenos (halo = Cl, Br e I), a fim de determinar o nível de teoria que melhor descrevesse os valores experimentais. Testou-se diferentes combinações de funcionais (B3LYP, PBE0 e BHandH), conjuntos de função de base (TZ2P, TZ2P-J, QZ4P, QZ4P-J e JCPL), a influência da inclusão de solvatação implícita com clorofórmio pelo modelo COSMO (do inglês, *Conductor-like Screening Model*) e dos efeitos relativísticos via o Hamiltoniano spin-órbita ZORA (do inglês, *Zero-order regular approximation*). A decomposição do J em contribuições dos orbitais localizados foi realizada utilizando o programa NBO 6.0 implementado no ADF2018, com o nível de teoria definido no estudo de calibração.

Realizou-se também o cálculo dos acoplamentos geminais aplicando teoria de *Coupled Cluster* SOPPA(CCSD) com o conjunto de bases EPR-III para compostos mono-, di- e trissubstituídos com cloro e bromo para comparação entre magnitudes e sinais obtidas por DFT.

3.2 EXPERIMENTAL

Os valores de ${}^2J_{\text{CH}}$ foram somente medidos experimentalmente para as moléculas *cis*- e *trans*-1,2-dihaloetileno (halo = Cl, Br e I). Os compostos foram adquiridos comercialmente com a empresa Sigma-Aldrich. É importante mencionar que apenas o 1,2-dibromoetileno se encontra com uma mistura dos isômeros e que a síntese dos isômeros 1,2-diiodoetileno foi realizada pelo Dr. Renan Viesser.

Efetou-se o preparo das amostras de RMN com 20 mg do composto diluídos em 0,6 mL de solvente deuterado, podendo ser este clorofórmio (CDCl_3) ou dimetilsulfóxido ($\text{DMSO}-d_6$). As caracterizações foram realizadas em espectrômetro Bruker Avance III de 600 MHz (frequência nominal para ${}^1\text{H}$), através dos experimentos de ${}^1\text{H}$ e ${}^{13}\text{C}$ usando sonda TBI 5mm a 25 °C. Para a determinação do sinal e magnitude do acoplamento ${}^2J_{\text{CH}}$ fez-se uso da sequência de pulsos PIP-HSQMBC-IPAP.

Para a separação das transições α -/ β - e, conseqüente determinação da magnitude e sinal do acoplamento geminal, foi necessário a criação de duas pastas

após finalização do experimento, ambas com cópias dos experimentos IP e AP, para então em uma delas realizar a soma dos FIDs (IP+AP) e na outra sua subtração (IP-AP), separando os mapas de contorno de cada transição.³⁴ Após isso, as diferentes transições foram sobrepostas, no qual mediram-se os acoplamentos e determinaram-se seus sinais (positivo/negativo), mediante a um referencial relativo (positivo/negativo) já conhecido e, nesse caso, $^1J_{CH}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO ${}^2J_{CH}$

A fim de interpretar o espectro e inferir onde encontram-se e quais são os acoplamentos ${}^2J_{CH}$ nas amostras analisadas, realizou-se o experimento de 1H em $CDCl_3$. A figura 13 se refere a mistura isomérica do 1,2-dibromoetileno e representa a caracterização da amostra. Pela simetria apresentada na molécula, notou-se a presença de dois sinais centrais mais intensos (6,66 ppm e 7,04 ppm) e já esperados, bem como dos respectivos sinais satélites. Os sinais satélites surgem devido ao efeito isotópico do carbono, ou seja, os sinais mais intensos localizados em 6,66 ppm e 7,04 ppm são referentes ao H ligado ao ${}^{12}C$ (maior abundância) dos isômeros *trans*- e *cis*-1,2-dibromoetileno, respectivamente, enquanto os satélites correspondem ao H ligado ao ${}^{13}C$. Como a abundância natural do ${}^{13}C$ é de apenas 1,1%, os sinais satélites observados (Figura 13) correspondem aos sinais de 1H contendo apenas um dos carbonos na forma do isótopo mais pesado. Isso possibilita a quebra da simetria da molécula, já que um dos 1H da dupla está ligado a um ${}^{12}C$ e o outro a um ${}^{13}C$, ou seja, esses hidrogênios são quimicamente não equivalentes. Como o ${}^{13}C$ é um núcleo ativo em RMN, foi possível identificar os desdobramentos de ${}^nJ_{CH}$ (${}^1J_{CH}$ e ${}^2J_{CH}$) e ${}^3J_{HH}$ diretamente pelos sinais satélites dos espectros de 1H .

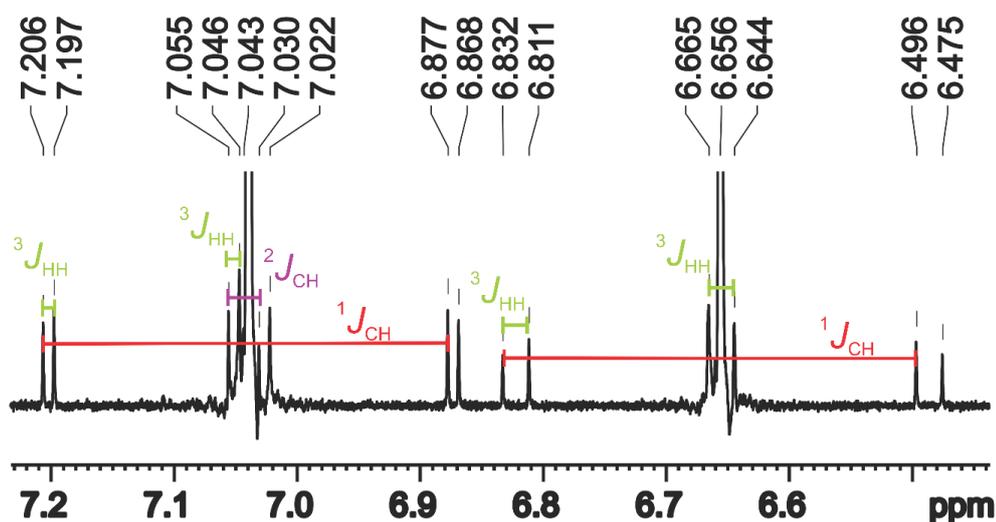


Figura 13. Espectro de RMN de 1H dos isômeros *cis* e *trans* da mistura 1,2-dibromoetileno em $CDCl_3$ e respectivos acoplamentos observados na amostra.

Para a atribuição dos sinais em relação às respectivas estruturas, utilizou-se como referencial o ${}^3J_{HH}$, pois este acoplamento é maior no diedro de 180° para o

isômero *trans*- ($^3J_{HH} = 12,7$ Hz) em relação a forma *cis*- com diedro de 0° ($^3J_{HH} = 5,3$ Hz), como previsto pela relação de Karplus mostrada na seção 1.1. Portanto, os deslocamentos químicos para os isômeros *cis*- e *trans*-1,2-dibromoetileno estão situados, respectivamente, em 7,04 ppm e 6,66 ppm (Figura 13).

Nas figuras 14-18 estão demonstrados os espectros (1H , ^{13}C acoplado e PIP-HSQMBC-IPAP) utilizados nas caracterizações dos isômeros do 1,2-dibromoetileno. Os valores dos sinais satélites referentes aos acoplamentos geminais para cada respectivo isômero foram confirmados com espectro de ^{13}C acoplado (Figura 15), para, então, mensurar seu sinal e magnitude com a sequência PIP-HSQMBC-IPAP (Figuras 16-18).

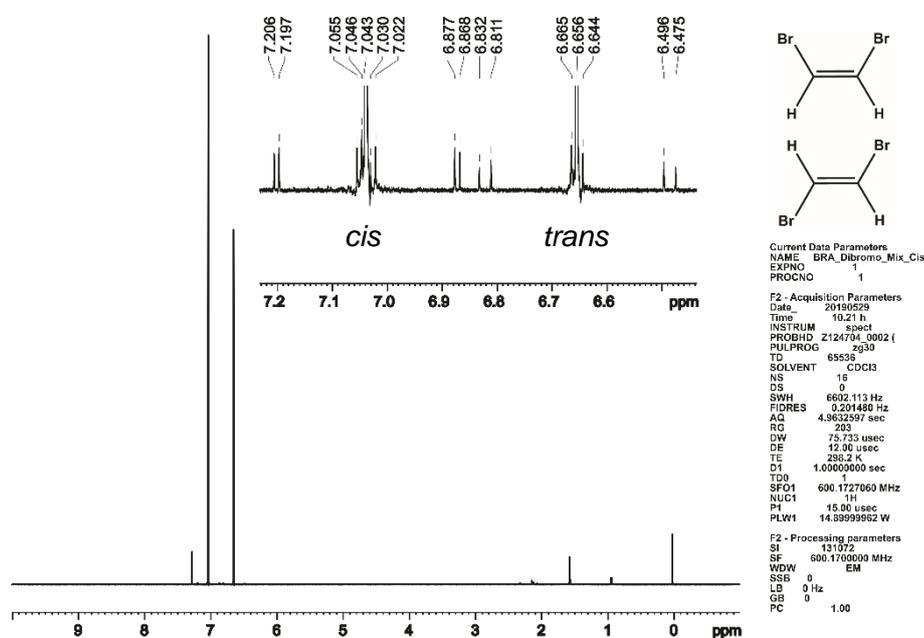


Figura 14. Espectro de RMN de 1H dos isômeros *cis* e *trans* da mistura 1,2-dibromoetileno em $CDCl_3$.

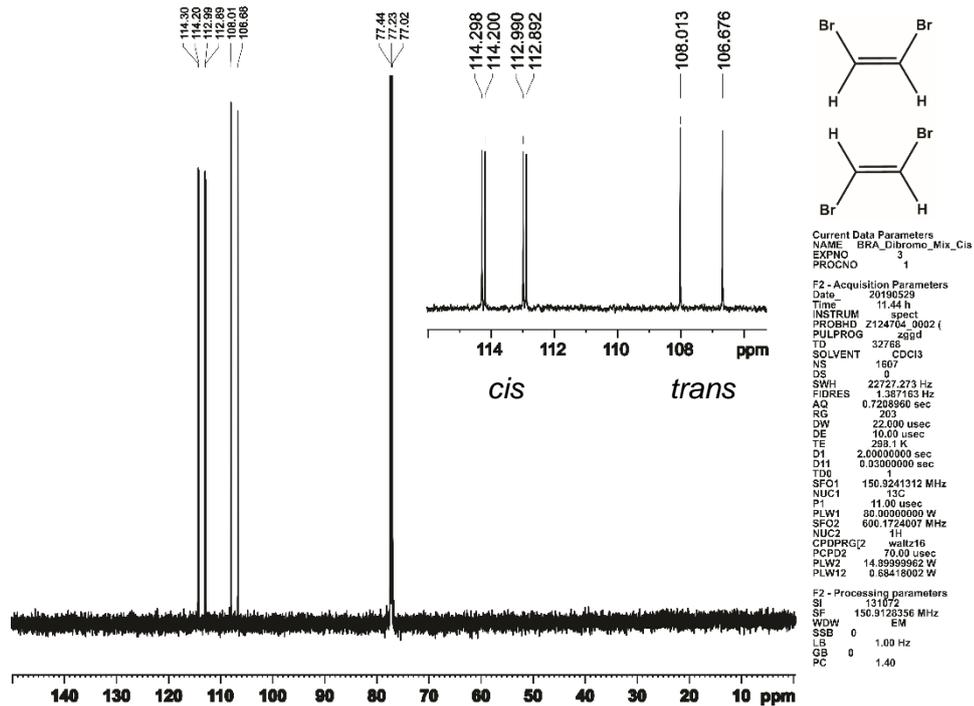


Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C acoplado dos isômeros *cis* e *trans* da mistura 1,2-dibromoetileno em CDCl_3 .

Anteriormente mencionado, os valores experimentais de $^2J_{\text{CH}}$ para a mistura isomérica do 1,2-dibromoetileno foram obtidos com a sequência de pulso PIP-HSQMBC-IPAP (Figura 11), onde a magnitude do acoplamento foi obtida e o sinal do acoplamento determinado usando as projeções de RMN em 1D (Figuras 19 e 20). Dessa forma, as figuras 16 e 17 demonstram como a determinação do sinal foi inferida (+/-).

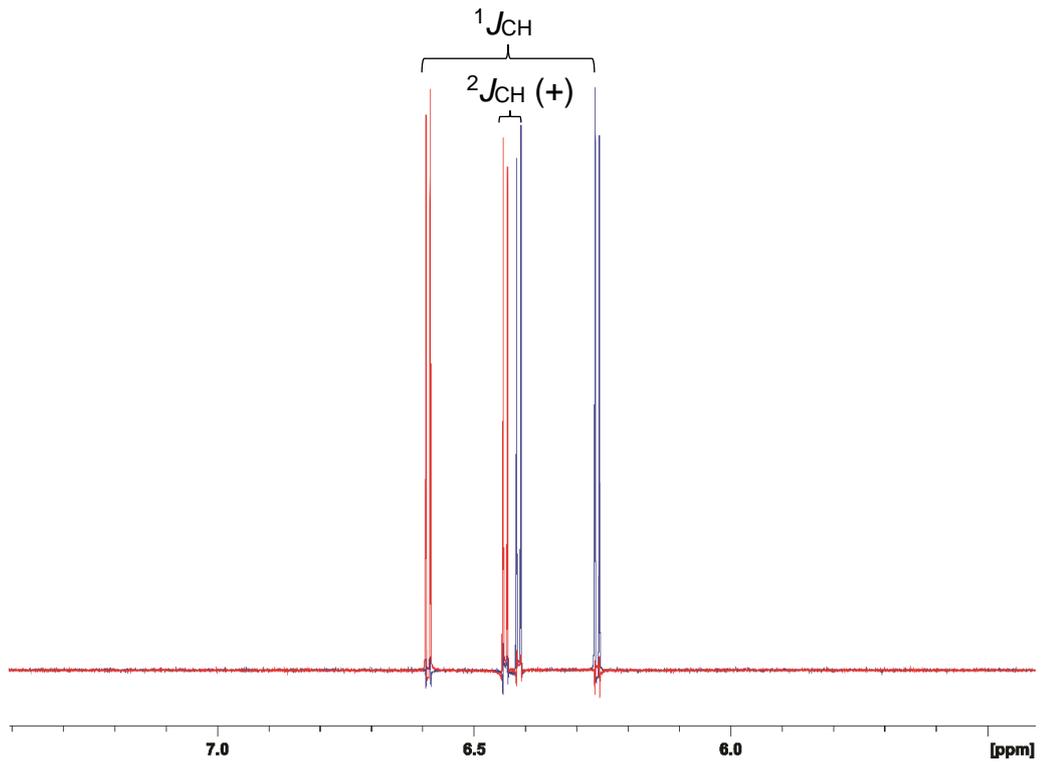


Figura 16. Projeção de RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os slices (IP+AP/IP-AP) para *cis*-1,2-dihaloetileno com determinação de $^2J_{CH}$ positivo.

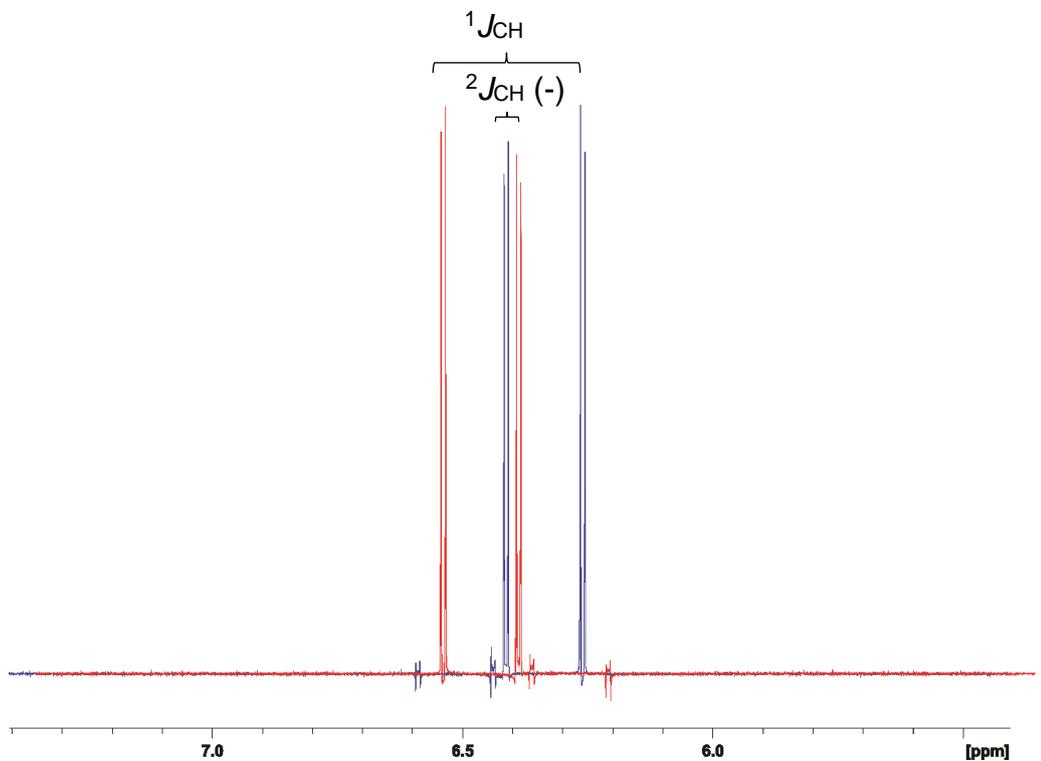


Figura 17. Projeção hipotética de RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os slices (IP+AP/IP-AP) para *cis*-1,2-dihaloetileno com determinação de $^2J_{CH}$ negativo.

Como anteriormente mencionado, a Figura 18 exibe o mapa de contorno para a mistura isomérica do 1,2-dibromoetileno obtido através da sequência de pulso PIP-HSQMBC-IPAP.

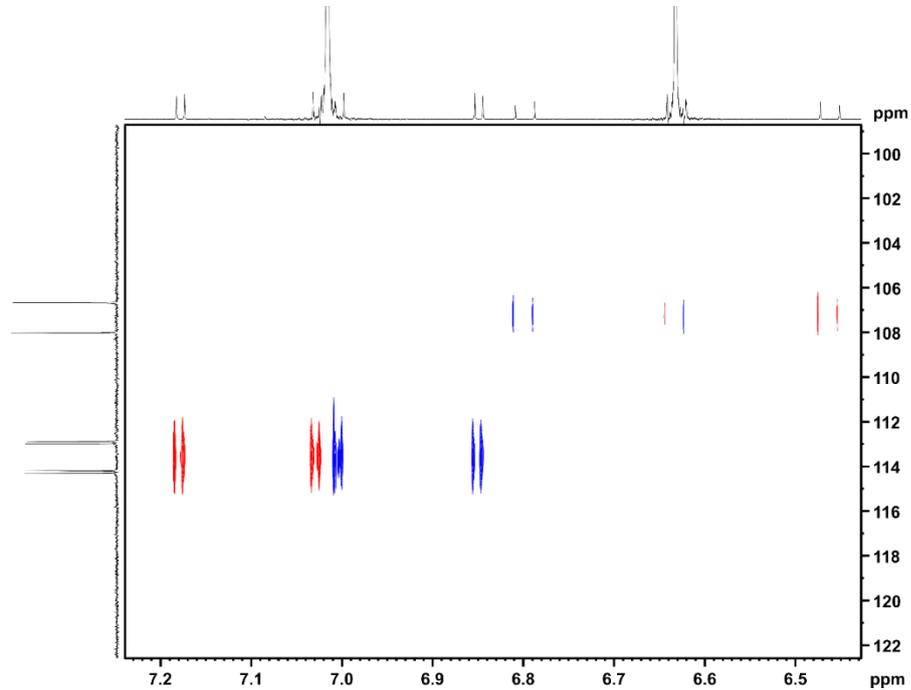


Figura 18. Mapa de contorno de PIP-HSQMBC-IPAP para a mistura dos isômeros *cis*- e *trans*-1,2-dibromoetileno, obtido através da soma IP+AP (IP+AP) e pela subtração IP-AP (IP-AP).

Em que, os respectivos sinais e magnitudes mensurados são realizados a partir das projeções 1D, sendo para *cis*-1,2-dibromoetileno (Figura 19) +14,83 Hz e para seu isômero *trans*- (Figura 20) +0,71 Hz.

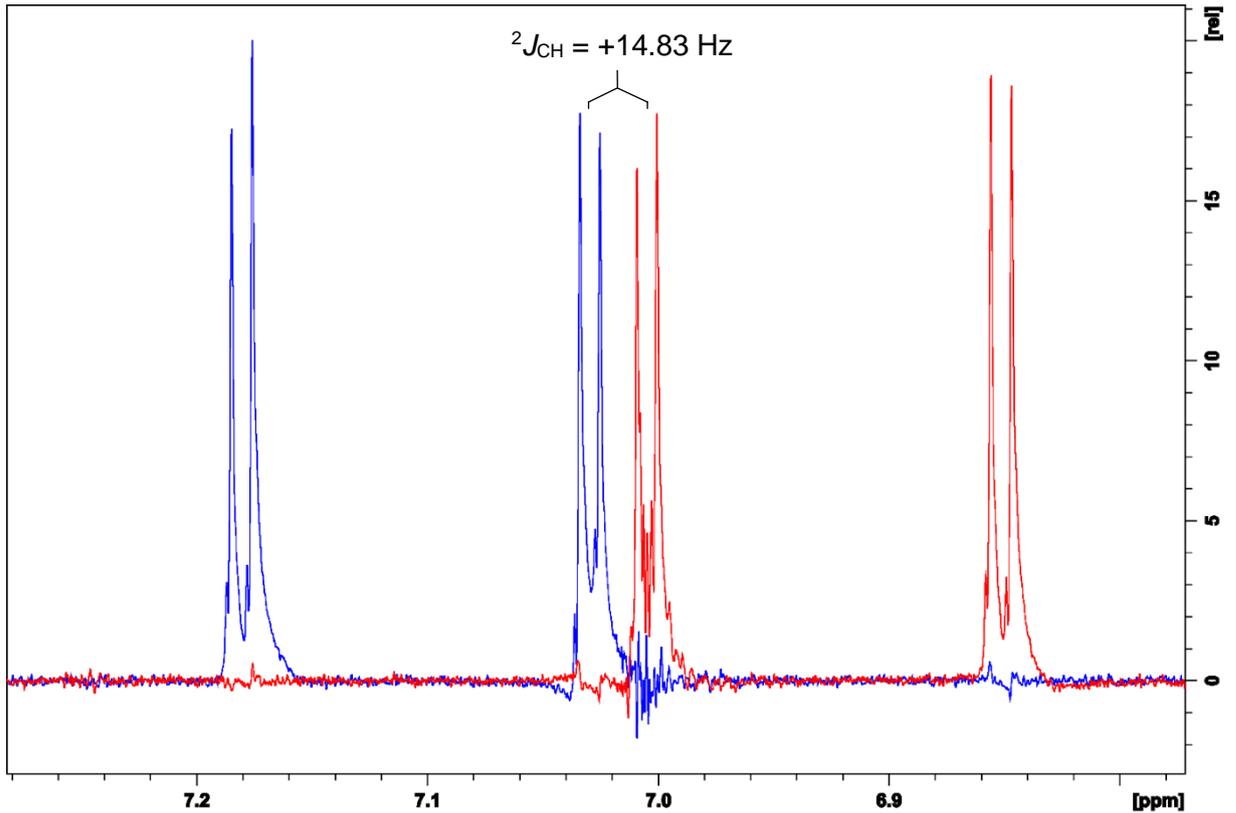


Figura 19. Projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os *slices* (IP+AP/IP-AP) para *cis*-1,2-dibromoetileno com valores de ${}^2J_{CH} = +14,83$ Hz.

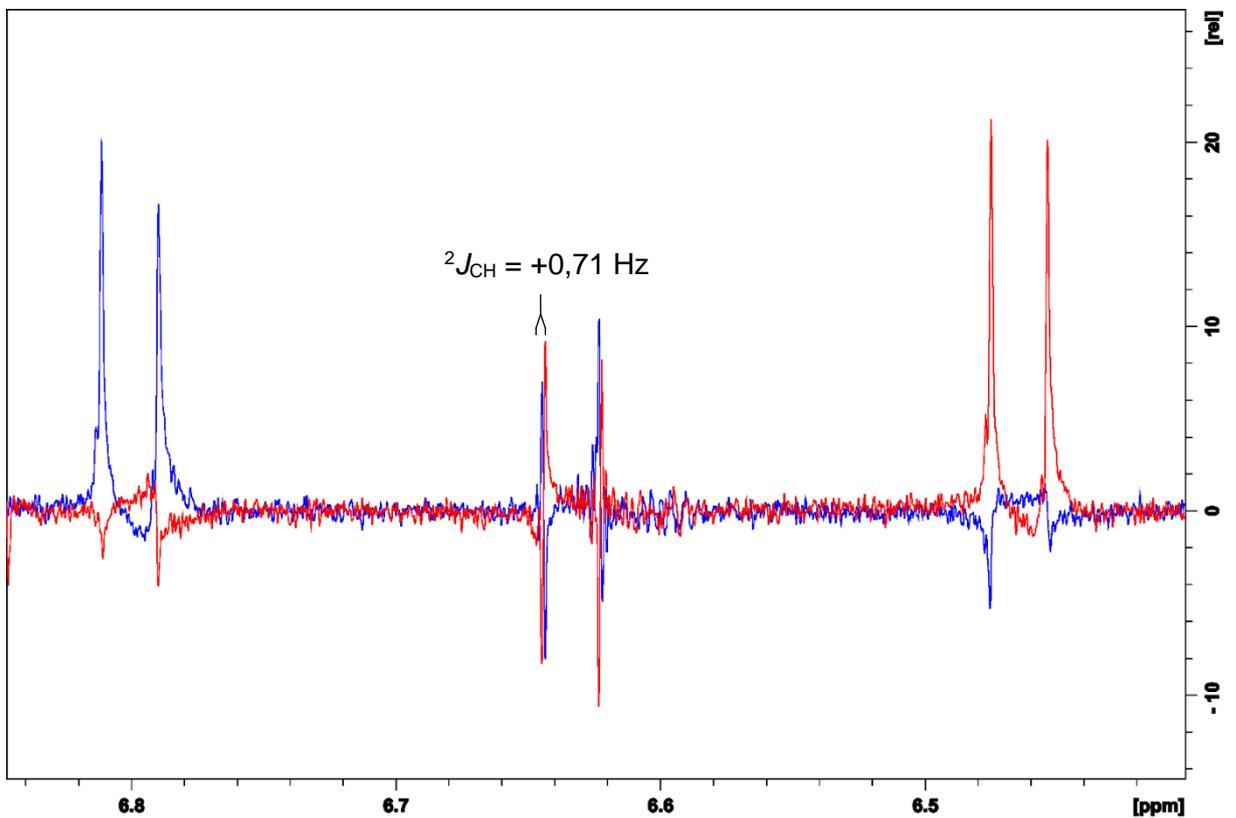


Figura 20. Projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os *slices* (IP+AP/IP-AP) para *trans*-1,2-dibromoetileno com valor de ${}^2J_{CH} = +0,71$ Hz.

Os valores experimentais de ${}^2J_{CH}$ obtidos pela sequência PIP-HSQMBC-IPAP para as moléculas *cis*- e *trans*-1,2-dihaloetileno (halo = Cl, Br e I) são apresentadas na Tabela 1. As caracterizações referentes às moléculas 1,2-dicloroetileno e 1,2-diiodoetileno estão disponíveis em *anexos* (tópico 7.6).

Tabela 1. Valores de ${}^2J_{CH}^a$ determinados experimentalmente utilizando PIP-HSQMBC-IPAP para os isômeros *cis*- e *trans*-1,2-dihaloetileno (halo = Cl, Br e I).

${}^2J_{CH}^a$	1,2-dicloroetileno	1,2-dibromoetileno	1,2-diiodoetileno
<i>cis</i> -	+15,76	+14,83	+10,53
<i>trans</i> -	0	+0,71	+1,77

^a Hz.

4.2 CALIBRAÇÃO NÍVEL DE TEORIA

4.2.1 CÁLCULO DE J

Para uma melhor descrição do acoplamento investigou-se qual nível teórico (funcional/função de base) - selecionando os mais utilizados para o estudo das constantes de acoplamento, forneceria valores de ${}^2J_{CH}$ mais próximos dos experimentais (Tabela 1) para as moléculas *cis*- e *trans*-1,2-dihaloetileno (halo = Cl, Br e I). Além do funcional e da função de base, avaliou-se também a influência do solvente através da solvatação implícita com COSMO (CHCl₃) e de efeitos relativísticos (ZORA), visto que estes podem ter contribuição para as moléculas contendo átomos pesados como bromo e iodo.

Assim, a figura 21 contém os desvios médios absolutos referente aos seis isômeros (Cl, Br e I), em comparação aos valores experimentais, provenientes de cada combinação entre o funcional que apresentou melhor desempenho (PBE0) com variação das bases TZ2P, TZ2P-J, QZ4P, QZ4P-J e JCPL (Figura referente ao desempenho de outros funcionais em tópico 7.1 nos *anexos*).

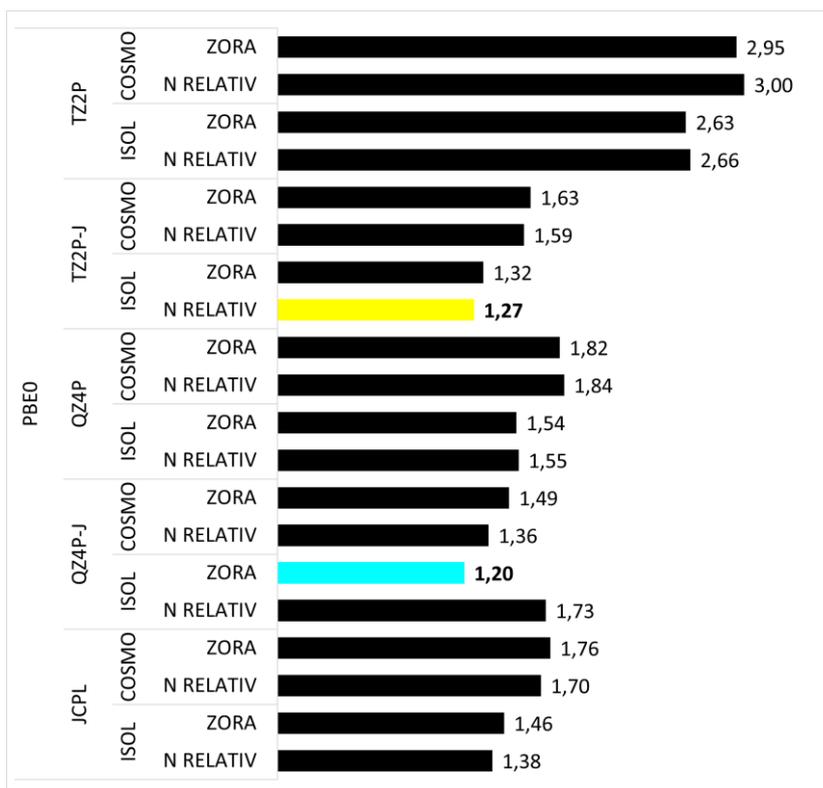


Figura 21. Desvios médios absolutos (σ) de $^2J_{CH}$ em Hz referente a funcional PBE0. Legenda: COSMO = adição de solvatação implícita, ISOL = fase isolada, ZORA = com correção relativística, N RELATIV = sem correção relativística.

A inclusão da correção relativística com a aproximação ZORA deve ser considerada ao cálculo quando há presença de um átomo pesado, i.e. como os átomos de bromo e iodo. O efeito relativístico é sentido também pelos orbitais de valência, mas este é predominantemente mais intenso para os orbitais mais próximos ao núcleo (caráter s). Esse efeito causa um aumento da energia cinética e potencial dos elétrons, levando a contração de seus orbitais,³⁶ sendo observado a partir do quarto período da tabela periódica, com o aumento da massa atômica. Apesar dos átomos de bromo e iodo apresentarem tal efeito, este não é tão significativo quando comparado com átomos mais pesados (e.g Pb, Ce, etc), como é observado pelos resultados da figura 21 nas duas melhores condições destacadas, em que os resultados incluindo ZORA não se diferenciaram dos demais, logo não sendo necessária sua adição aos cálculos para uma correta caracterização dos sistemas estudados por não levarem a maior acurácia na descrição dos sistemas.

Já a solvatação implícita (COSMO) é responsável por interferir na geometria da molécula, e, conseqüentemente, nas energias dos orbitais, uma vez que

esta é uma correção energética da interação eletrostática que acontece entre o analito e solvente.³⁷ Assim, é possível aplicá-lo no estudo da influência nas constantes de acoplamento geminal. Com isso, analisou-se os resultados obtidos da solvatação implícita com clorofórmio (CHCl_3), onde sua consideração resultou em um maior valor de desvio médio absoluto (σ) para cada base separadamente. Dessa forma, entende-se que a inclusão de solvatação implícita não trouxe aumento significativo da acurácia dos cálculos de ${}^2J_{\text{CH}}$ e não será levada em consideração aos cálculos posteriores.

Com isso, as combinações destacadas em amarelo (PBE0/TZ2P-J/ISOL/N RELATIV) e azul (PBE0/QZ4P-J/ISOL/ZORA) (Figura 21) demonstraram menores valores de σ , em que a base TZ2P-J obteve bom desempenho em relação a QZ4P-J. Considerando que a base TZ2P-J detém menos funções de polarização, a mesma demonstrou descrição satisfatória dos elétrons mais internos e, como apresentado anteriormente, a inclusão do ZORA não demonstrou nos casos estudados (das melhores condições destacadas) diferença na descrição dos sistemas. Assim, não houve diferença de σ entre as bases, reforçando a eficiência da descrição dos sistemas eletrônicos propostos pela base mais simples, a qual é menos custosa computacionalmente. Assim, inicialmente levou-se em consideração o uso da função de base TZ2P-J aos subseqüentes cálculos de J .

4.2.2 DECOMPOSIÇÃO DO J

Durante o desenvolvimento do trabalho, destacaram-se algumas alterações nos resultados de decomposição do acoplamento escalar em orbitais moleculares frente as diferentes bases apresentadas anteriormente, indicando que uma nova avaliação da função de base para o cálculo teórico fosse requerida. Pesquisou-se então por relatos similares na literatura e encontrou-se um artigo publicado em 2014³⁸ em que os autores investigaram o impacto das diferentes funções de base para o estudo do etano e fluoroetano, aplicando o método de *coupled-perturbed* DFT (CP-DFT). Destacou-se nos resultados apresentados a proximidade dos valores de ${}^3J_{\text{HH}}$ entre as diferentes bases, mas quando analisadas as componentes de L e NL separadamente notou-se uma discordância em sua decomposição, onde seus valores mudam significativamente com a base. Tal comportamento relatado pelos autores também foi encontrado durante o desenvolvimento desta dissertação.

Com o intuito de avaliar as mudanças nas decomposições dos orbitais que geram as componentes de L e NL utilizando o funcional PBE0 (anteriormente definido), foi estudado como as diferentes bases atuam na descrição dos três possíveis acoplamentos ${}^2J_{\text{CH}}$ na molécula de cloroetileno, destacados na figura 22.

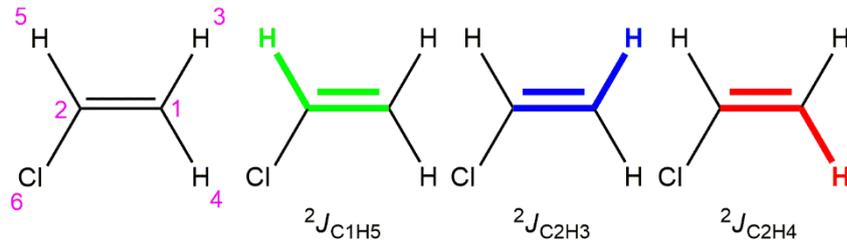


Figura 22. Molécula de cloroetileno com os acoplamentos ${}^2J_{\text{CH}}$ com posições do hidrogênio **geminal**, **trans** e **cis** em relação ao cloro, respectivamente.

Com isso, a figura 23 exibe as variações das contribuições de L e NL nas condições anteriormente citadas para cloroetileno.

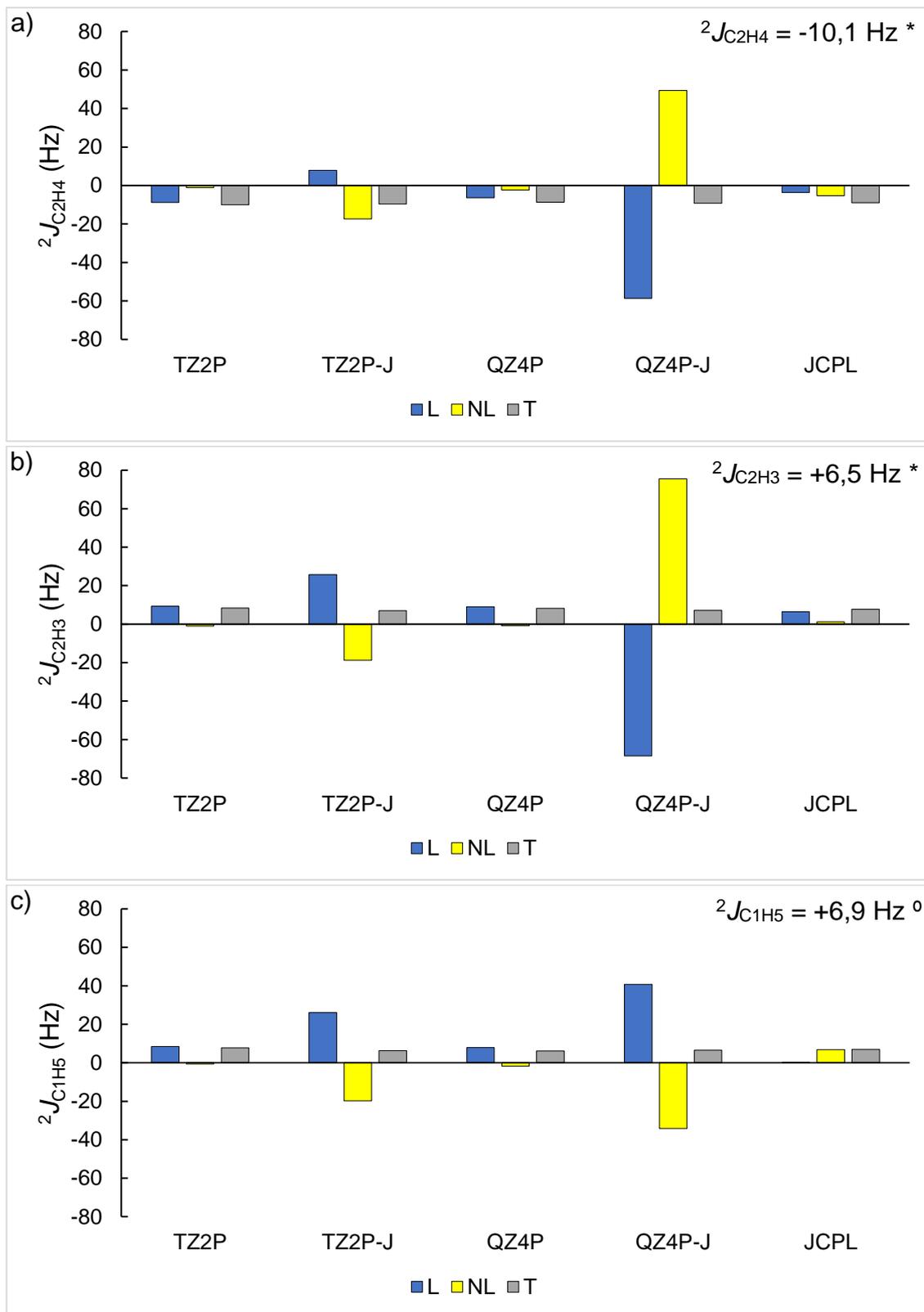


Figura 23. Gráficos referentes a decomposição orbitalar nas componentes de Lewis (L), não-Lewis (NL) e seu somatório (T) para averiguação do mecanismo de transmissão dos acoplamentos (a) ${}^2J_{C_2H_4}$, (b) ${}^2J_{C_2H_3}$ e (c) ${}^2J_{C_1H_5}$ na molécula de cloroetileno. Valores calculados com funcional PBE0 e as funções de base TZ2P,

TZ2P-J, QZ4P, QZ4P-J e JCPL. Valores destacados com '*' referem-se a medidas experimentais da referência 26 e 'o' da retirados da referência 28.

Como é possível observar na figura 23a-c, as contribuições de L e NL nos acoplamentos ${}^2J_{C2H4}$, ${}^2J_{C2H3}$ e ${}^2J_{C1H5}$ apresentaram variações significativas conforme muda-se a função de base. Nota-se que para as bases desenvolvidas especificamente para o cálculo de J (TZ2P-J, QZ4P-J e JCPL) as variações das componentes são mais evidentes e em alguns casos suas proporções são invertidas conforme o tamanho da base, como é o caso, por exemplo, do acoplamento ${}^2J_{C2H4}$ (Figura 23a). Ao aplicar a base TZ2P-J tem-se L com contribuição positiva e NL negativa, e para QZ4P-J obtêm-se o oposto. Acredita-se que a adição da função para descrição dos elétrons 1s do carbono pode estar originando os eventos apresentados.

Para as bases sem adição de função adicionais para descrição dos elétrons mais internos (TZ2P e QZ4P), foi apresentada uma similaridade nas proporções das componentes de L e NL. Observou-se apenas uma variação já esperada de magnitude entre ambas e em nenhum caso houve uma inversão de sinal entre as componentes.

Observou-se também que para todas as bases o somatório das componentes (T) não apresentou grande variação, bem como reportado,³⁸ e em todos os casos os principais orbitais para os acoplamentos foram os mesmos, independentemente da função de base empregada. Com isso, entendeu-se que apesar das implicações durante a geração das componentes de L e NL, seria possível analisá-las pelo seu total (T). Então, a combinação de informações do somatório (T), seus respectivos valores de energia de segunda ordem (E^2) e de troca estérica (E^X) provenientes das interações que caracterizam cada acoplamento, conjuntamente com outras propriedades da molécula (comprimento de ligação, caráter s e ocupância dos orbitais) podem ser estudadas para avaliar a origem do sinal e magnitude dos acoplamentos geminais.

Por conseguinte, a partir da interpretação dos dados obtidos, escolheu-se a função de base mais simples para os cálculos teóricos (TZ2P), que implica menor custo computacional, adotando o nível teórico PBE0/TZ2P, sem a inclusão de COSMO e ZORA, para o cálculo dos acoplamentos e sua decomposição.

Para fins comparativos, realizou-se também o cálculo de J aplicando teoria de *Coupled Cluster* SOPPA(CCSD) com o conjunto de bases EPR-III para compostos

mono-, di- e trissubstituídos com cloro e bromo, para aferir se as magnitudes e sinais obtidas aplicando DFT estão sendo bem descritas (Tabela 2).

Tabela 2. Valores teóricos de ${}^2J_{CH}$ (J_{total})^{a,b} a nível de teoria PBE0/TZ2P e SOPPA(CCSD)^{a,b} aplicando base EPR-III e experimentais (J_{exp})^a para compostos **1-8**.

Molécula	${}^2J_{CH}$	PBE0	CCSD	J_{exp}
1	${}^2J_{C1H5}$	7,20	8,86	-
	${}^2J_{C2H3}$	7,84	8,49	-
	${}^2J_{C2H4}$	-10,51	-7,26	-
2	${}^2J_{C2H3}$	16,56	18,07	15,76
3	${}^2J_{C2H4}$	-1,25	2,40	0
4	${}^2J_{C1H5}$	7,43	10,22	-
	${}^2J_{C1H5}$	4,60	7,89	-
5	${}^2J_{C2H3}$	7,11	7,83	-
	${}^2J_{C2H4}$	-9,98	-7,09	-
6	${}^2J_{C2H3}$	15,10	16,38	14,83
7	${}^2J_{C2H4}$	-1,91	2,09	0,71
8	${}^2J_{C1H5}$	6,36	8,73	-

^a em Hz. ^b $J_{total} = J_{FC} + J_{SD} + J_{PSO} + J_{DSO}$.

De acordo com as magnitudes e sinais obtidas teoricamente (DFT e CCSD) presentes na Tabela 2, observou-se que ambas desempenharam comportamento similar. Dessa forma, entende-se que é possível observar uma descrição satisfatória do conjunto teórico escolhido para os isômeros *cis*-1,2-dissubstituídos, uma vez que para os isômeros *trans*- (**3** e **7**) observa-se mudança de sinal entre a medida experimental e a teórica. Essa diferença pode estar atrelada as pequenas magnitudes desse acoplamento que implicam em maiores erros na descrição teórica. Em relação a DFT e ao SOPPA(CCSD), como há valor experimental, é possível apontar que o sinal obtido pela teoria CCSD obteve um melhor desempenho, no entanto em âmbito geral, os resultados de DFT descrevem muito bem os sistemas propostos. As tabelas completas com os valores das decomposições de J em suas componentes ($J_{FC}+J_{SD}$, J_{PSO} e J_{DSO}) encontram-se em *anexos* (tópico 7.3).

4.3 TEÓRICO VERSUS EXPERIMENTAL

Como mencionado anteriormente, somente as moléculas *cis*- e *trans*-1,2-dihaloetileno (halo = Cl, Br e I) foram analisadas experimentalmente. Dessa forma, a Tabela 3 reúne as magnitudes obtidas teoricamente (DFT) a nível de teoria PBE0/TZ2P e experimentalmente a partir da sequência de pulso PIP-HSQMBC-IPAP.

Tabela 3. Valores de ${}^2J_{CH}$ (J_{exp} e $J_{teórico}$)^a proveniente de cálculos de DFT (PBE0/TZ2P) e determinados experimentalmente utilizando PIP-HSQMBC-IPAP para *cis*- e *trans*-1,2-dihaloetileno (halo = Cl, Br e I).

Isômero	1,2-dicloroetileno		1,2-dibromoetileno		1,2-diiodoetileno	
	J_{exp}	$J_{teórico}$	J_{exp}	$J_{teórico}$	J_{exp}	$J_{teórico}$
<i>cis</i> -	+15,76	+16,56	+14,83	+15,10	+10,53	+10,78
<i>trans</i> -	0	-1,25	+0,71	-1,91	+1,77	-3,01

^a em Hz.

As seções seguintes serão responsáveis por estabelecer a tendência geral encontrada entre o sinal e a relação dos principais orbitais responsáveis pela transmissão dos acoplamentos geminais. Bem como identificar a origem dos caminhos de transmissão para os acoplamentos ${}^2J_{CH}$ a partir do método de NJC, que analisa o termo FC do acoplamento para calcular as contribuições individuais e em pares para o J .³² Além de verificar como outras propriedades da molécula (comprimento de ligação, caráter s , energia de interação dos orbitais) estão interligadas na determinação dos acoplamentos geminais (${}^2J_{C1H5}$, ${}^2J_{C2H3}$ e ${}^2J_{C2H4}$). Dessa forma, os resultados serão abordados em tópicos.

4.4 TENDÊNCIAS GERAIS

Antes de discutir os fatores que regem os acoplamentos geminais, é preciso analisar se os sistemas em estudo possuem alguma similaridade. A partir da interpretação dos resultados calculados teoricamente (PBE0/TZ2P) das olefinas mono-, di- e trissubstituídas, foi observado que os acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$, ${}^2J_{C2H3}$ e ${}^2J_{C2H4}$ apresentam uma tendência de sinal para a descrição dos ${}^2J_{CH}$, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Tendência geral de sinal observada de sinal dos acoplamentos geminais (${}^2J_{CH}$)^a ${}^2J_{C1H5}$, ${}^2J_{C2H3}$, ${}^2J_{C2H4}$ ^b, obtidos a nível PBE0/TZ2P. A substituição representa o etileno mono-, di- e trissubstituídos com os grupos Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂.

Substituição	Acoplamento	Sinal ${}^2J_{CH}$
monossubstituídos	${}^2J_{C1H5}$	+
	${}^2J_{C2H3}$	+
	${}^2J_{C2H4}$	-
dissubstituídos	${}^2J_{C2H3}$	+
	${}^2J_{C2H4}$	-
trissubstituídos	${}^2J_{C1H5}$	+

^a substituições com CH₃ e CN possuem todos os sinais negativos, porém para ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H3}$ suas magnitudes tornam-se menos negativas e próximas de zero. ^b sinal positivo para o etileno dissubstituído com OH.

Apesar das diferenças de magnitude conforme o grupo e quantidade de substituintes presente nas moléculas, é possível separar os acoplamentos em **positivos** quando o **hidrogênio** está em relação **geminal** (${}^2J_{C1H5}$) e **trans-** (${}^2J_{C2H3}$) ao grupo substituinte e **negativo** para **hidrogênio** em **relação cis-** (${}^2J_{C2H4}$) ao grupo substituinte (Figura 24). A relação apresentada é aplicada aos grupos Cl, Br, I, OH e NH₂. Para CH₃ e CN todos os acoplamentos são negativos, porém ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H3}$ apresentam valores menos negativos e mais próximos de zero.

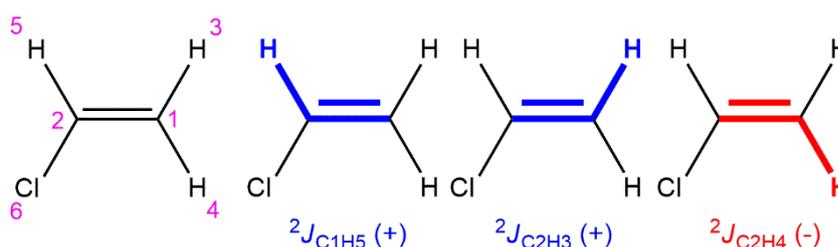


Figura 24. Representação dos sinais e numeração referentes aos acoplamentos geminais estudados, ${}^2J_{C1H5}$ ($H_{geminal}$), ${}^2J_{C2H3}$ (H_{trans}) e ${}^2J_{C2H4}$ (H_{cis}). A relação apresentada é estendida para moléculas di- e trissubstituídas. Conceito válido para quando X = Cl, Br, I, OH e NH₂. Para X = CH₃ e CN todos os acoplamentos têm sinais negativos, no entanto para ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H3}$ suas magnitudes tornam-se menos negativas e próximas de zero.

Definida a tendência geral que consiste num padrão de sinais (Figura 24 e Tabela 4), buscou-se entender os fatores que os regem e os orbitais envolvidos em suas transmissões.

4.5 DECOMPOSIÇÃO DO ACOPLAMENTO ESCALAR, J

Segundo dados da literatura,^{26,30-32} o termo FC é responsável por descrever majoritariamente a magnitude dos acoplamentos em compostos orgânicos. Averiguou-se então se de fato tal afirmação seria também verdadeira para os sistemas em estudo, através da análise de qual das componentes rege o J (DSO, PSO, FC + SD). Para isso, os valores dessas componentes para os isômeros *cis*- e *trans*-1,2-dihaloetileno (halo = Cl, Br e I) são apresentados na figura 25 (decomposições das outras moléculas encontram-se em *anexos*, tópicos 7.2 e 7.3).

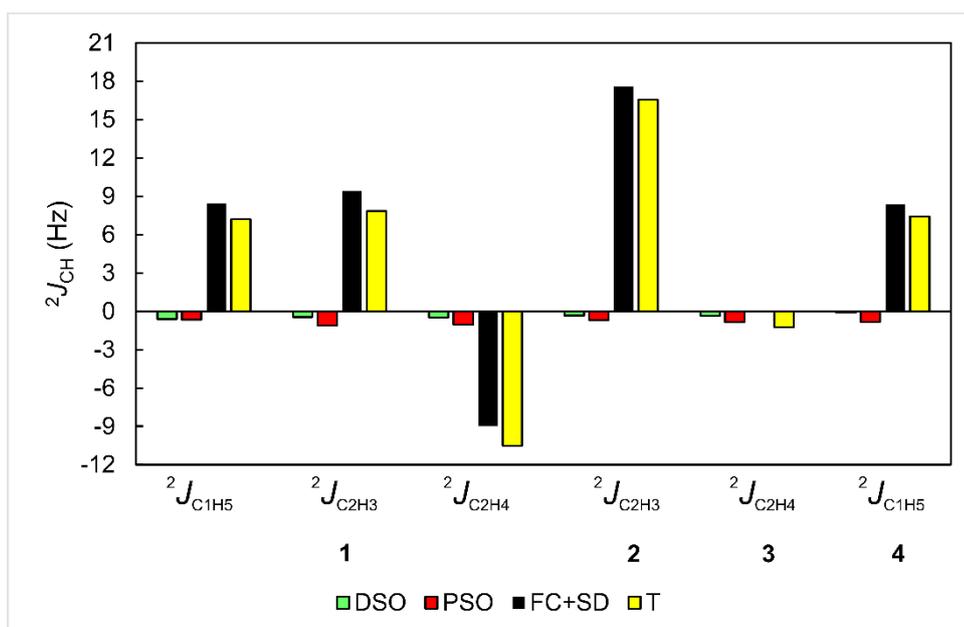


Figura 25. Decomposição do valor teórico total do acoplamento, ${}^{\text{total}}J = J_{\text{DSO}} + J_{\text{PSO}} + J_{\text{FC+SD}}$, para **1** (cloroetileno, ${}^2J_{\text{C1H5}}$, ${}^2J_{\text{C2H3}}$ e ${}^2J_{\text{C2H4}}$), **2** (*cis*-1,2-dicloroetileno, ${}^2J_{\text{C2H3}}$), **3** (*trans*-1,2-dicloroetileno, ${}^2J_{\text{C2H4}}$) e **4** (1,1,2-tricloroetileno, ${}^2J_{\text{C1H5}}$) a nível PBE0/TZ2P.

Após interpretação dos resultados exibidos na figura 25, confirmou-se que o valor da constante de acoplamento geminal é de fato descrito pelo termo FC conforme indicado na literatura,^{26,30-32} no somatório de FC e SD. Em que sua variação está atrelada diretamente com a mudança da magnitude e sinal para cada molécula.

4.6 MONO-, DI- E TRISSUBSTITUÍDOS

Explicitada as tendências observadas para os acoplamentos geminais e seu mecanismo de transmissão (termo FC), a seguir serão apresentados os resultados referentes aos efeitos observados de magnitude e sinal para ${}^2J_{C1H5}$ ($H_{geminal}$), ${}^2J_{C2H3}$ (H_{trans}) e ${}^2J_{C2H4}$ (H_{cis}) em olefinas mono- di- e trissubstituídas com X (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, NH₂ e OH). Ressalta-se novamente que a determinação dos caminhos de transmissão de J entre os principais orbitais envolvidos (hiperconjugação ou troca estérica) serão referenciados pelo somatório de L e NL, visto discussão da seção 4.2, e a numeração dos átomos (a mesma em todas as estruturas) estará disponível ao início de cada tópico.

Como a análise dos orbitais (NLMO) foi realizada considerando o somatório de L e NL, utilizou-se como auxílio na determinação das interações (hiperconjugação ou troca estérica) os resultados de ocupância (tópico 7.5 *anexos*). Então após determinar os principais orbitais que contribuem para o acoplamento, os mesmos foram submetidos a análise de suas ocupâncias, onde considerou-se a presença de orbitais antiligantes aqueles em que a ocupância fosse superior a 0,012 u.a e orbitais ligantes maiores que 1,97 u.a. As interações a serem indicadas foram confirmadas pelas tabelas de E^2 e E^X geradas nos cálculos.

Para analisar a relação das energias (E^2 e E^X) com o J , é preciso antes entender o que seus valores implicam. Como já citado na literatura³⁹, o arranjo espacial dos orbitais durante a sua interação para a transmissão de um acoplamento é um fator essencial, onde orbitais com relação anti-periplanar atingem tal condição pela sua maior sobreposição no espaço, por exemplo em compostos que apresentam acoplamento vicinal. Como o acoplamento geminal também apresenta dependência angular em sua transmissão, o mesmo pode ser aplicável a ele. Dessa forma, há dois meios em que os orbitais podem interagir entre si: 1) hiperconjugações (E^2) ou 2) troca estérica (E^X), onde maiores valores de energia (E^2 e E^X) estão associados a melhor sobreposição dos orbitais no espaço (E^2) ou a interações repulsivas onde os orbitais se encontram com maior proximidade no espaço (E^X). Portanto, entender o comportamento da energia envolvida na interação entre os orbitais responsáveis no acoplamento (E^2 ou E^X) implica na compreensão do caminho de transmissão do J (hiperconjugação ou troca estérica). Dessa forma, a tentativa de correlacionar os valores energéticos entre os orbitais que realizam a transmissão do acoplamento geminal com sua magnitude torna-se viável.

A organização dos resultados está separada por substituição (mono-, di- e trissubstituídos), no qual cada divisão abordará: i. decomposição dos orbitais por NLMO para ${}^2J_{C1H5}$, ${}^2J_{C2H3}$ e ${}^2J_{C2H4}$; ii. Energias de perturbação de 2ª ordem, energia de troca estérica e comprimento de ligação, explicando as tendências encontradas a partir da divisão dos grupos em halogênios (Cl, Br e I) e demais substituições (CH₃, CN, OH e NH₂); e iii. Caráter s, que adota a mesma subdivisão de ii.

4.7 MONOSSUBSTITUÍDOS

A figura 26 contém as estruturas monossubstituídas (**1**, **5**, **9**, **13**, **17**, **21** e **25**) sob estudo.

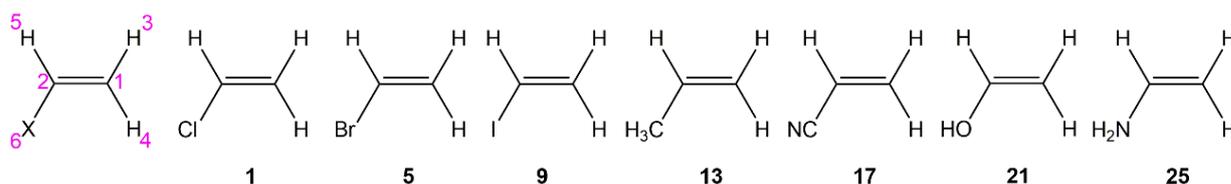


Figura 26. Estruturas monossubstituídas **1** (cloroetileno), **5** (bromoetileno), **9** (iodoetileno), **13** (propileno), **17** (acrilonitrila), **21** (etenol) e **25** (etenamina).

4.7.1 ${}^2J_{C1H5}$ (H_{geminal})

E a tabela 5 contém informações a respeito da decomposição em NLMOs para o acoplamento ${}^2J_{C1H5}$ (H_{geminal}).

Tabela 5. Contribuições orbitales de NLMO totais para o acoplamento ${}^2J_{C1H5}$ em olefinas monossubstituídas com X (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂) a nível teórico PBE0/TZ2P. Numeração dos orbitais segundo figura 26.

NLMO	CN	CH ₃	NH ₂	I	Br	Cl	OH
CR1 C1	1,94	1,82	1,63	1,79	1,85	1,29	1,77
LP(2)_{X6}	-	-	-	-	1,04	1,29	-
σ_{C1-C2}	-3,92	-2,33	-	-	-	0,30	-
σ_{C1-H3}	-	1,42	1,83	1,75	1,89	1,26	2,13
σ_{C1-H4}	-3,89	-4,85	-4,92	-5,91	-6,26	-3,60	-5,96
σ_{C2-H5}	-	3,77	5,14	5,70	7,11	8,16	8,80
σ_{C2-X6}	-	-	-	-1,73	-1,51	-1,11	-
outros	0,56	-0,24	-1,22	1,08	0,96	0,20	1,35
Total	-5,30	-0,41	2,46	2,69	5,09	7,79	8,09

Antes de propriamente avaliar os valores de decomposição referente a cada orbital, podemos realizar algumas afirmações para o acoplamento envolvendo o hidrogênio geminal ao grupo X substituinte (Tabela 5): I) Propositamente organizada, a tabela 5 encontra-se com valores de NLMO na ordem de sinal negativo a positivo, no qual entende-se que a eletronegatividade ou capacidade doadora de elétrons não é um parâmetro a ser aplicado para estabelecer algum tipo de correlação entre as magnitudes observadas e o tipo de substituinte na molécula; II) Há um grande intervalo de valores para ${}^2J_{C1H5}$, sendo esse negativo para CN e CH₃, positivo para NH₂, I, Br, Cl e OH.

Para entender o comportamento do acoplamento listado na Tabela 5, é preciso compreender sua origem a partir da determinação dos NLMOs de maior variação e que o descrevem majoritariamente. Assim, analisando a Tabela 5 observa-se que os valores de CRC1 não varia significativamente com a mudança do substituinte, a presença do LP(2)_{X6} apresenta algum acréscimo ao acoplamento apenas para Br e Cl e σ_{C1C2} torna-se importante apenas para os acoplamentos de sinais negativos (CN e CH₃), em que o somatório de todos os orbitais originam o valor final obtido. Logo, descartam-se esses três NLMOs como variantes que descrevam o acoplamento nos compostos de sinais positivos. Assim, as possibilidades são reduzidas a quatro contribuições: σ_{C1H3} , σ_{C1H4} , σ_{C2H5} e σ_{C2X6} .

Os maiores valores absolutos de decomposição são observados para σ_{C2H5} e σ_{C1H4} , onde em todos os casos os sinais de cada orbital possui sinal positivo e negativo, respectivamente. Isso implica que ao realizar o somatório de ambos sua resultante será, no âmbito geral, diminuta em relação à contribuição individual de cada orbital (Tabela 5), no entanto isso não anula seu papel como principais orbitais envolvidos nesse acoplamento. Com isso, de acordo com os resultados de ocupância, identificou-se que para esse acoplamento os orbitais interagem via troca estérica ($\sigma_{C2H5}/\sigma_{C1H4}$), com exceção de CH₃ (**13**) que realiza hiperconjugação ($\sigma_{C2H5} \rightarrow \sigma^*_{C1H4}$).

TROCA ESTÉRICA

Após determinar os principais orbitais envolvidos em ${}^2J_{C1H5}$, determinou-se que sua interação característica acontece por $\sigma_{C2H5}/\sigma_{C1H4}$, no qual os valores de E^X (com exceção de **13** que acontece via hiperconjugação, $E^2 = 3,88 \text{ kcal mol}^{-1}$ e ${}^2J_{C1H5} = -0,99$) encontram-se na tabela 6.

Tabela 6. Valores teóricos de ${}^2J_{C1H5}$ (${}^{total}J$, $\sigma_{C2H5}/\sigma_{C1H4}$)^a e energias de interação (E^X)^b a nível de teoria PBE0/TZ2P para moléculas monossustituídas (1, 5, 9, 17, 21 e 25).

Nº	E^X	${}^{total}J$
1	4,68	7,20
5	4,91	4,60
9	5,20	2,27
17	5,30	-5,94
21	4,17	7,49
25	4,50	1,88

^a Hz, ^b kcal mol⁻¹.

Deste modo, para o acoplamento ${}^2J_{C1H5}$, que realiza troca estérica (E^X) entre $\sigma_{C2H5}/\sigma_{C1H4}$, constata-se tendência linear de acordo com a eletronegatividade do substituinte na ligação C2-X6 (σ_{C2X6} , X = Cl, Br, I, CN, OH e NH₂), definindo que quanto maior caráter eletronegativo menor sua E^X tanto para os halogênios quanto para CN, OH e NH₂ (CH₃ não incluso por realizar hiperconjugação), sendo ambas grandezas inversamente proporcionais (Figura 27).

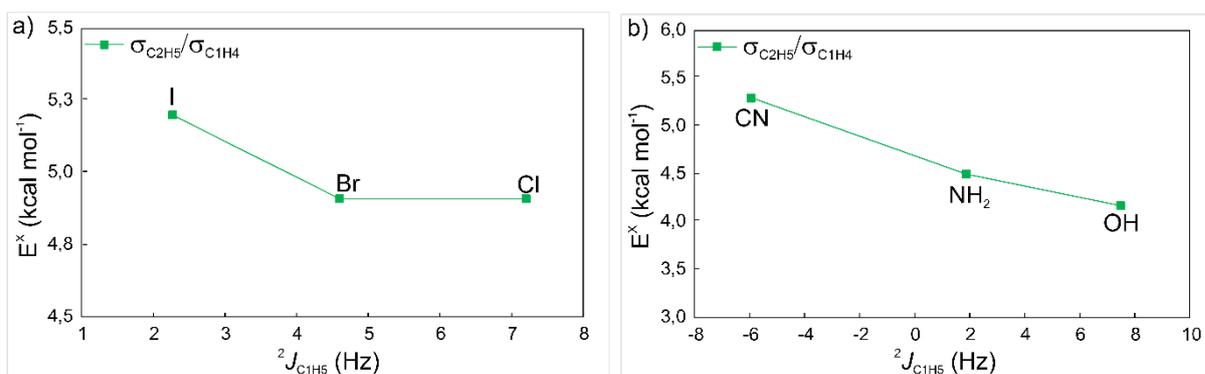


Figura 27. Energia de troca estérica da interação $\sigma_{C2H5}/\sigma_{C1H4}$ versus acoplamento ${}^2J_{C1H5}$ para etilenos monossustituídos em (a) compostos halogenados e (b) demais substituintes.

Uma outra abordagem de analisar sua interação no espaço seria olhando apenas a sobreposição dos orbitais $\sigma_{C2H5}/\sigma_{C1H4}$ através dos dados de PNLMOs (do inglês *Pre-Natural Localized Molecular Orbital* ou pre-NLMO), no qual é estabelecida uma conectividade direta com o ${}^2J_{C1H5}$, conforme figura 28.

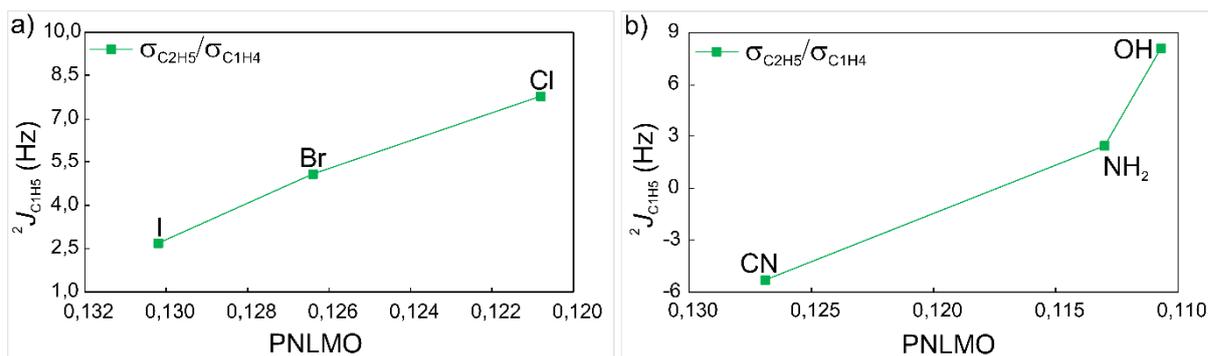


Figura 28. Relação entre os orbitais ligantes $\sigma_{C2H5}/\sigma_{C1H4}$ em sua interação repulsiva no espaço (PNLMO, valores em módulo) frente magnitude do acoplamento $^2J_{C1H5}$ (geminal) para etilenos monossustituídos: (a) halogênios e (b) demais substituições (CN, OH e NH₂).

4.7.2 $^2J_{C2H4}$ (H_{cis})

Para o acoplamento $^2J_{C2H4}$ (H_{cis}), a tabela 7 contém informações a respeito da decomposição de seus NLMOs.

Tabela 7. Contribuições orbitales de NLMO totais para os acoplamentos $^2J_{C2H4}$ na molécula de X-etileno (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂) a nível teórico PBE0/TZ2P. Numeração dos orbitais segundo figura 26.

NLMO	Cl	Br	I	OH	CN	NH ₂	CH ₃
CR1 C2	-2,60	1,61	1,72	1,35	1,74	1,35	1,72
LP(2)_{X6}	-	-	-	-	-	-	-
σ_{C1-C2}	-2,53	-5,71	-5,42	-4,21	-3,49	-1,93	-2,72
σ_{C1-H3}	-	-	-	-	-1,09	-1,00	-1,16
σ_{C1-H4}	-2,23	-1,67	-	-	1,72	2,05	3,14
σ_{C2-H5}	-1,58	-2,14	-2,44	-2,81	-4,37	-3,72	-4,41
σ_{C2-X6}	-	-	-	-	-	-	-
outros	-1,08	-1,75	-2,56	-2,11	0,37	-0,65	0,64
Total	-10,02	-9,66	-8,70	-7,78	-5,13	-3,89	-2,79

Nesse acoplamento envolvendo hidrogênio em posição *cis*- ao grupo X (Tabela 7), as contribuições de CRC2, LP(2)_{X6}, σ_{C2X6} e σ_{C1H3} não representam a origem das diferentes magnitudes de $^2J_{C2H4}$. Para esse caso, em que todos os

acoplamentos possuem sinal negativo, observa-se que σ_{C1C2} tem maior peso ao somatório final, juntamente com σ_{C2H5} e σ_{C1H4} que o caracterizam. Para Cl e Br σ_{C1H4} apresenta sinal negativo, para I e OH sua contribuição é menor que 1 Hz e encontra-se no somatório de *outros*, para CN, NH₂ e CH₃ seu sinal é positivo. Já σ_{C2H5} exibe sinal negativo em todos os substituintes. Isso significa que independente do caráter do grupo X, nesse caso, a contribuição do orbital contendo o hidrogênio geminal (σ_{C2H5}) tem sempre caráter negativo e hidrogênio *cis*- (σ_{C1H4}) varia, mas não de acordo com alguma regra geral. Observa-se também que conforme diminui-se a eletronegatividade dos halogênios existe um movimento contrário entre as contribuições de σ_{C1H4} e σ_{C2H5} , em que σ_{C1H4} torna-se menos negativo e σ_{C2H5} mais negativo, concidentemente obedecendo a ordem de redução de eletronegatividade na série (Cl > Br > I). O mesmo comportamento é obtido também para os demais substituintes, mas não há uma conexão entre o apresentado e a eletronegatividade dos átomos envolvidos num comportamento geral. Assim, a magnitude final é proveniente principalmente do somatório dos orbitais σ_{C1H4} , σ_{C2H5} e σ_{C1C2} . Em que, segundo dados de ocupância, a interação que a caracteriza realiza-se via hiperconjugação, $\sigma_{C1H4} \rightarrow \sigma^*_{C2H5}$.

PERTURBAÇÃO DE 2nd ORDEM

Os valores de E^2 para cada substituição estão contidos na tabela 8.

Tabela 8. Valores teóricos de ${}^2J_{C2H4}$ (${}^{total}J$, $\sigma_{C1H4} \rightarrow \sigma^*_{C2H5}$)^a, energias de interação (E^2)^b e diferença energética entre orbitais L e NL (ΔE)^c a nível de teoria PBE0/TZ2P para moléculas monossustituídas **1**, **5**, **9**, **13**, **17**, **21** e **25**.

Nº	E^2	ΔE	${}^{total}J$
1	3,65	0,85	-10,51
5	3,82	0,86	-9,98
9	3,98	0,87	-8,94
13	3,56	0,85	-3,35
17	3,60	0,85	-5,70
21	3,23	0,82	-8,29
25	3,37	0,83	-4,43

^a Hz, ^b kcal mol⁻¹, ^c a.u.

Na relação entre J e E^2 , observou-se que para ${}^2J_{C_2H_4}$ (*cis*-) os halogênios (Figura 29a) apresentam relação linear, mas o mesmo não é observado para as demais substituições (Figura 29b).

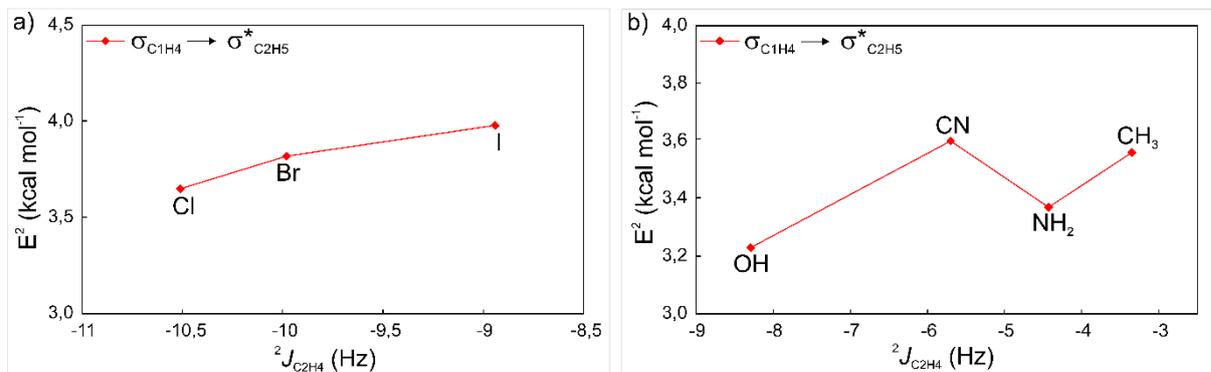


Figura 29. Comportamento da energia gerada na interação hiperconjugativa ($\sigma_{C_1H_4} \rightarrow \sigma^*_{C_2H_5}$) do ${}^2J_{C_2H_4}$ frente magnitude do acoplamento subdividida em (a) halogênios e (b) demais substituintes (CH₃, CN, NH₂ e OH).

4.7.3 ${}^2J_{C_2H_3}$ (H_{trans})

Para ${}^2J_{C_2H_3}$ (H_{trans}), a tabela 9 contém informações a respeito da decomposição de seus NLMOs.

Tabela 9. Contribuições orbitales de NLMO totais para os acoplamentos ${}^2J_{C_2H_3}$ na molécula de Xetileno (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂) a nível teórico PBE0/TZ2P. Numeração dos orbitais segundo figura 26.

NLMO	CH ₃	CN	NH ₂	I	OH	Br	Cl
CR1 C2	1,76	1,96	1,66	2,62	1,89	2,54	1,86
LP(2)_{X6}	-	-	-	-	-	-	-
$\sigma_{C_1-C_2}$	-2,62	-2,84	-1,46	-	-1,39	-	-
$\sigma_{C_1-H_3}$	4,08	4,56	5,92	10,29	8,25	11,14	9,91
$\sigma_{C_1-H_4}$	-1,21	-1,24	-1,18	-1,88	-1,22	-1,70	-1,48
$\sigma_{C_2-H_5}$	1,26	1,28	1,38	3,34	1,54	2,85	1,37
$\sigma_{C_2-X_6}$	-4,31	-3,62	-2,88	-8,39	-2,68	-6,47	-2,51
outros	-0,05	-0,01	-0,77	-1,01	-0,08	-0,90	-0,85
Total	-1,08	0,09	2,67	4,97	6,31	7,45	8,31

As variações do acoplamento ${}^2J_{C2H3}$ tem origem nos orbitais de maior relevância σ_{C1H3} e σ_{C2X6} , em que este é o primeiro caso onde a ligação C-X torna-se relevante para o acoplamento geminal. Nota-se também contribuição significativa referente à σ_{C1C2} para CH₃, CN, OH e NH₂, o mesmo não é apreciável nos halogênios visto que sua contribuição é menor que 1 Hz (e incluso em *outros*). Dentro da classe dos compostos halogenados, observa-se que há baixa variação da contribuição de σ_{C1H3} quando comparado à σ_{C2X6} , ou seja, a tendência de aumento de magnitude de J se dá devido a valores menos negativos advindos de σ_{C2X6} . Como os demais substituintes sofrem também influência de σ_{C1C2} esse comportamento também o leva em consideração. Os orbitais responsáveis pela transmissão interagem via hiperconjugação, $\sigma_{C1H3} \rightarrow \sigma^*_{C2X6}$.

PERTURBAÇÃO DE 2nd ORDEM

Os valores de E^2 do acoplamento ${}^2J_{C2H3}$ estão contidos na tabela 10.

Tabela 10. Valores teóricos de ${}^2J_{C2H4}$ (${}^{total}J$, $\sigma_{C1H4} \rightarrow \sigma^*_{C2H5}$)^a, energias de interação (E^2)^b e diferença energética entre orbitais L e NL (ΔE)^c a nível de teoria PBE0/TZ2P para moléculas monossustituídas **1**, **5**, **9**, **13**, **17**, **21** e **25**.

Nº	E^2	ΔE	total J
1	7,15	0,59	7,84
5	7,44	0,54	7,11
9	7,30	0,50	4,68
13	5,44	0,80	-1,68
17	5,20	0,91	-0,46
21	6,61	0,77	5,84
25	6,54	0,83	2,17

^a Hz, ^b kcal mol⁻¹, ^c a.u.

Para o acoplamento ${}^2J_{C2H3}$ (*trans*-) observa-se que o posicionamento do átomo X altera a o perfil de correlação entre a propriedade de E^2 e o J . Para esse caso, nos compostos halogenados não foi possível estabelecer uma correlação (Figura 30a); todavia para CN, OH e NH₂ (Figura 30b) nota-se uma ordenação do

sistema conforme muda-se o caráter eletronegativo de X (menor à maior), conferindo ligação entre as propriedades sob análise.

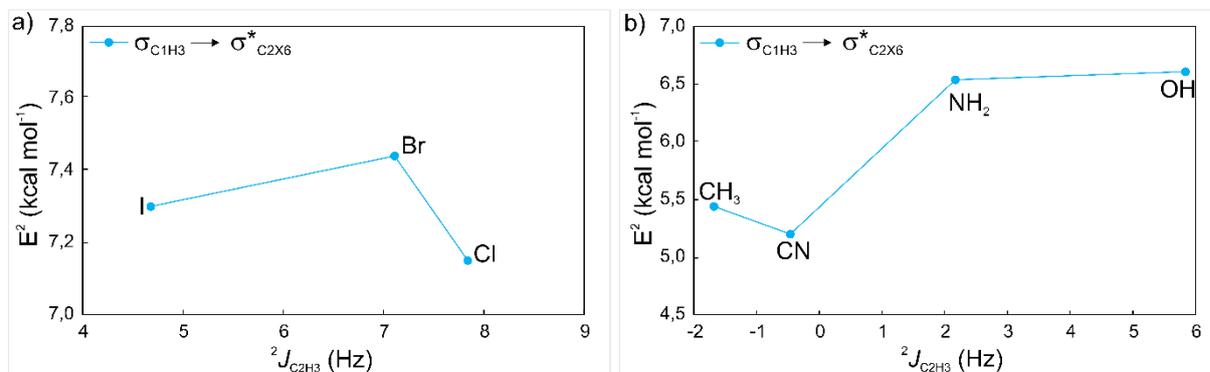


Figura 30. Comportamento da energia gerada na interação hiperconjugativa do $^2J_{C2H3}$ ($\sigma_{C1H3} \rightarrow \sigma_{C2X6}^*$) frente magnitude do acoplamento para monossustituídos em (a) halogênios e (b) demais substituintes (CH₃, CN, NH₂ e OH).

COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO $^2J_{C1H5}$, $^2J_{C2H4}$ E $^2J_{C2H3}$

Buscando avaliar como os substituintes X afetam o comprimento das ligações C-H e C=C acoplados, a tabela 11 contém os comprimentos para os compostos **1**, **5**, **9**, **13**, **17**, **21** e **25** em ângström (Å). Como referencial comparativo, os comprimentos das mesmas ligações foram medidos na molécula de etileno empregando nível de teoria otimizado (PBE0/TZ2P), que apresentou r_{CH} de 1,087 Å e r_{CC} de 1,339 Å.

Tabela 11. Comprimentos de ligação (r)^a de moléculas monossustituídas do etileno com grupos X (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂). A numeração dos átomos segue a ordem estabelecida na figura 26.

Nº	r_{C1-H3}	r_{C1-H4}	r_{C2-H5}	r_{C2-X6}	$r_{C1=C2}$
1	1,081	1,081	1,080	1,731	1,317
5	1,082	1,081	1,079	1,892	1,316
9	1,082	1,081	1,080	2,088	1,318
13	1,081	1,083	1,086	1,498	1,324
17	1,081	1,081	1,082	1,435	1,326
21	1,078	1,080	1,085	1,363	1,321
25	1,078	1,082	1,084	1,388	1,330

^a Å.

Como esperado, os comprimentos das ligações nos compostos monossustituídos sofreram modificações em relação ao etileno. Contudo, a variação de X não implicou em modificações significativas de C-H e C=C, logo sendo inviável a tentativa de correlação das ligações com ${}^2J_{CH}$.

CARÁTER S ${}^2J_{C1H5}$, ${}^2J_{C2H4}$ E ${}^2J_{C2H3}$

Como determinado na seção 4.5, a magnitude e o sinal do acoplamento escalar dos compostos de interesse podem ser descritos por sua componente FC. Sabe-se que o acoplamento via contato de Fermi depende fortemente dos elétrons próximos ao núcleo, por isso é comum associar seu valor ao caráter s de uma ligação. Deste modo, para estudar a possibilidade de correlacionar o caráter s do carbono da ligação C-H participante do J com os acoplamentos geminais, a figura 31a-f retrata o comportamento entre as duas propriedades (valores numéricos disponíveis em *anexos*).

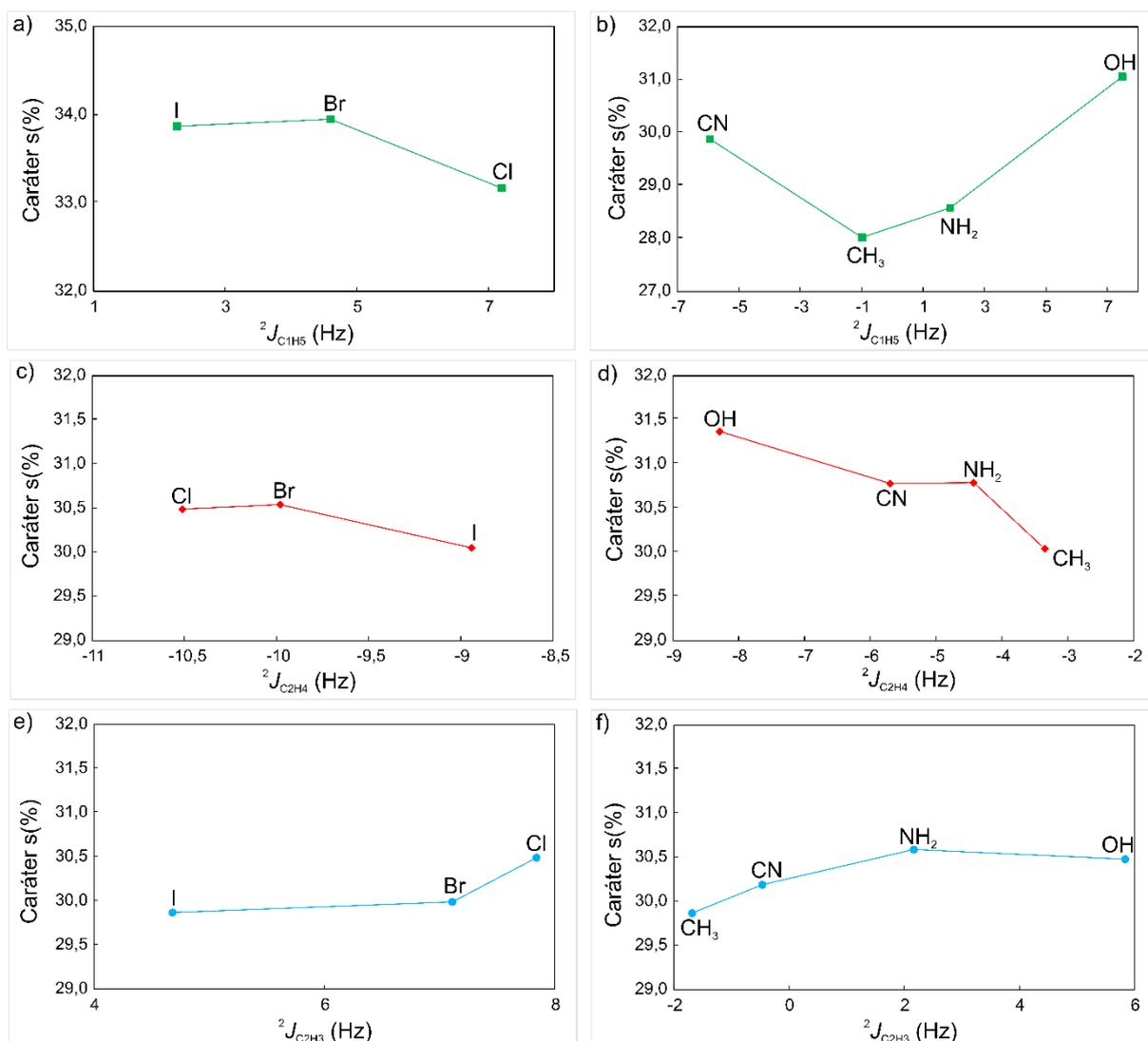


Figura 31. Caráter s do carbono da ligação C-H do acoplamento em moléculas monossustituídas frente ao acoplamento correspondente, com comportamento subdivido em (a, c, e) halogênios e (b, d, f) demais substituições (CH₃, CN, OH e NH₂).

Para os acoplamentos $^2J_{C1H5}$, $^2J_{C2H4}$ e $^2J_{C2H3}$ nos halogênios (Figura 31a, c, e) e acoplamentos $^2J_{C1H5}$ e $^2J_{C2H3}$ nos compostos CH₃, CN, OH e NH₂ (Figura 31b, f) não foram observados conectividade entre o $^2J_{CH}$ e o caráter s. No acoplamento $^2J_{C1H4}$ (Figura 31d) apesar de num primeiro momento indicar uma possível tendência, a ordem na sequência eletronegativa é invertida para CN e NH₂, logo não sendo possível correlacionar as propriedades.

4.8 DISSUBSTITUÍDOS

A figura 32 separa as estruturas conforme isômero, sendo *cis*-1,2-dissubstituídos **2**, **6**, **10**, **14**, **18**, **22**, **26** e *trans*- **3**, **7**, **11**, **15**, **19**, **23**, **27**.

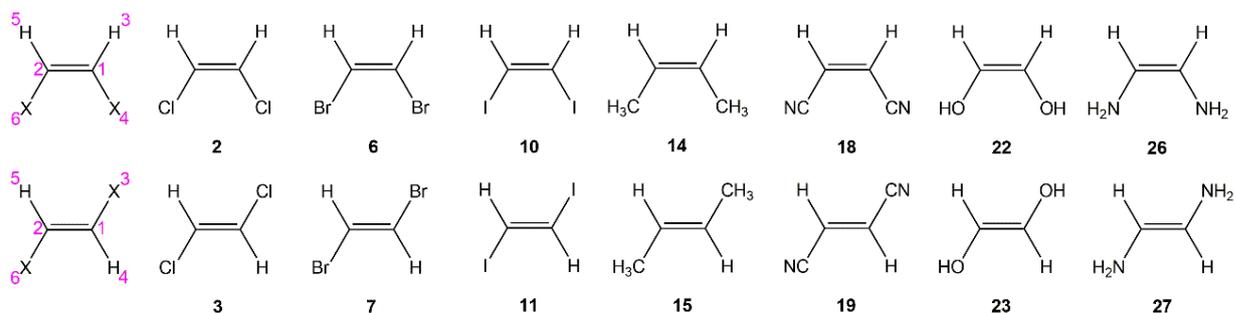


Figura 32. Estruturas isoméricas dissustituídas **2** (*cis*-1,2-dicloroetileno) e **3** (*trans*-1,2-dicloroetileno), **6** (*cis*-1,2-dibromoetileno) e **7** (*trans*-1,2-dibromoetileno), **10** (*cis*-1,2-diiodoetileno) e **11** (*trans*-1,2-diiodoetileno), **14** (*cis*-2-buteno) e **15** (*trans*-2-buteno), **18** (*cis*-1,2-dicianoetileno) e **19** (*trans*-1,2-dicianoetileno), **22** (*cis*-1,2-etilenodiol) e **23** (*trans*-1,2-etilenodiol), **26** (*cis*-1,2-diaminoetileno) e **27** (*trans*-1,2-diaminoetileno).

Para as moléculas dissustituídas, representadas na figura 32, existem duas possibilidades do acoplamento geminal, ${}^2J_{C_2H_3}$ representado pelos compostos *cis*-1,2-dissustituídos e ${}^2J_{C_2H_4}$ representado pelos compostos *trans*-1,2-dissustituídos.

4.8.1 *CIS*-1,2-DISSUBSTITUÍDOS: ${}^2J_{C_2H_3}$

A tabela 12 contém as decomposições em NLMOs para ${}^2J_{C_2H_3}$.

Tabela 12. Contribuições orbitales de NLMO totais para os acoplamentos ${}^2J_{C_2H_3}$ para os isômeros *cis*-1,2-diXetileno (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂) a nível teórico PBE0/TZ2P.

NLMO	CN	CH ₃	NH ₂	I	Br	OH	Cl
CR1 C2	2,15	1,81	1,83	2,56	2,58	2,10	2,52
LP(2)_{X6}	-	-	-	1,72	1,85	-	1,90
σ_{C1-C2}	-4,13	-3,02	-	1,99	2,64	1,66	2,43
σ_{C1-H3}	1,88	3,48	7,54	12,48	14,34	12,82	14,62
σ_{C1-X4}	-	-	-	-2,50	-1,92	-	-1,45
σ_{C2-H5}	-	1,17	1,50	3,65	3,00	1,79	2,56
σ_{C2-X6}	-3,06	-3,85	-3,42	-8,60	-6,83	-3,11	-5,40
outros	0,09	-0,50	-1,00	-0,54	-0,48	0,47	-0,29
Total	-3,07	-0,91	6,46	10,75	15,18	15,72	16,89

Para esse acoplamento observam-se sinais negativos de magnitude para CN e CH₃ e positivo em NH₂, I, Br, OH e Cl. Nos acoplamentos de sinal negativo (CN e CH₃), σ_{C1C2} possui maior influência no somatório dos NLMOs, em que seria esperado que a soma com a contribuição de σ_{C2X6} gerasse um valor final maior e mais negativo. No entanto os NLMOs de sinal positivo, principalmente de σ_{C1H3} , tornam o montante final mais próximo à zero. Então, assim como observado na tabela 9 (${}^2J_{C_2H_3}$ monossustituído), para valores de sinais positivos as variações de magnitudes provêm essencialmente do somatório entre os orbitais σ_{C1H3} e σ_{C2X6} , (que têm sinais positivo e negativo, respectivamente).

Notou-se também que esse acoplamento, em relação aos compostos monossustituídos, dobrou de magnitude para OH e NH₂ em razão do aumento de contribuição de σ_{C1H3} ; tornou-se negativo para CN, pelo aumento positivo de σ_{C1H3} e negativo de σ_{C1C2} . Para os halogênios as contribuições não modificaram-se consideravelmente (σ_{C1H3} e σ_{C2X6}), mas a ausência ou redução de σ_{C1C2} , σ_{C2H5} e LP(2)_{X6} impactaram no *J* final. Por fim, determinou-se que os orbitais destacados - pós análise de ocupância - interagem via hiperconjugação, $\sigma_{C1H3} \rightarrow \sigma^*_{C2X6}$.

PERTURBAÇÃO DE 2nd ORDEM E COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO

Os valores de E^2 para o acoplamento ${}^2J_{C_2H_3}$ encontram-se na tabela 13.

Tabela 13. Valores teóricos de ${}^2J_{C_2H_3}$ (${}^{total}J$, $\sigma_{C_1H_3} \rightarrow \sigma^*_{C_2X_6}$)^a, energias de interação (E^2)^b e diferença energética entre orbitais L e NL (ΔE)^c a nível de teoria PBE0/TZ2P para moléculas *cis*-dissubstituídas (**2**, **6**, **10**, **14**, **18**, **22** e **26**).

Nº	E^2	ΔE	${}^{total}J$
2	6,28	0,63	16,56
6	6,80	0,57	15,10
10	7,42	0,52	10,78
14	6,29	0,79	-1,36
18	4,79	0,92	-3,53
22	5,65	0,81	15,35
26	5,15	0,83	6,02

^a Hz, ^b kcal mol⁻¹, ^c a.u.

O acoplamento ${}^2J_{C_2H_3}$ (H_{trans}) pode ser correlacionado com E^2 para todas as substituições estudadas, conforme figura 31a-b. Para os halogêneos a presença de mais um átomo configurou ordem inversa entre E^2 e J , ou seja, quanto maior a constante de acoplamento (e maior eletronegatividade do halogênio), menores os valores de E^2 (Figura 33a). Para as demais substituições observa-se também correlação, porém oposta aos halogênios, quanto maior a magnitude de J (e caráter eletronegativo do grupo), maior sua E^2 (Figura 33b).

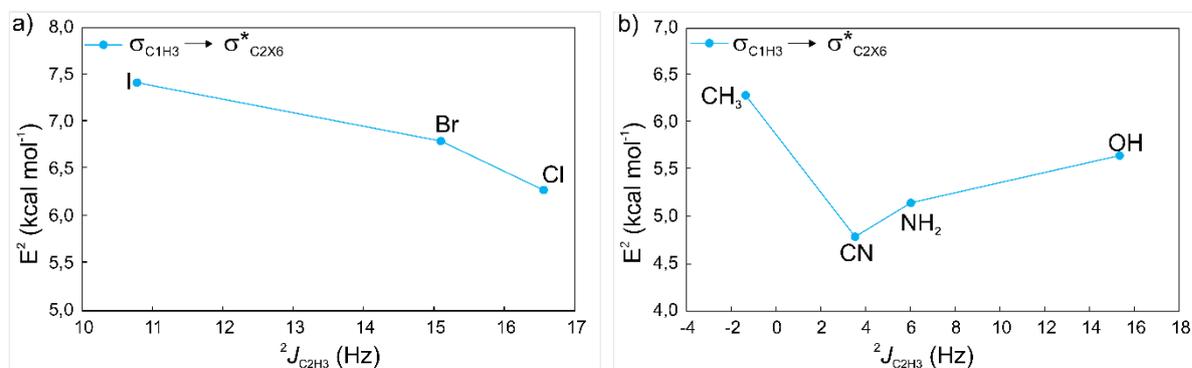


Figura 33. Comportamento da energia gerada na interação hiperconjugativa do ${}^2J_{C_2H_3}$ ($\sigma_{C_1H_3} \rightarrow \sigma^*_{C_2X_6}$) frente magnitude do acoplamento para *cis*-1,2-dissubstituídos, subdividido em (a) halogênios e (b) demais substituintes (CH₃, CN, NH₂ e OH).

Em relação ao comprimento de ligação C-H e C=C (Tabela 14) não houve variações com a adição de X (em C1-X4), não sendo possível sua correlação com ${}^2J_{C2H3}$.

Tabela 14. Comprimentos de ligação (r)^a para ${}^2J_{C2H3}$ do etileno *cis*-dissubstituído com grupos X (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂). A numeração dos átomos segue a ordem estabelecida na figura 32.

Nº	r _{C1-H3}	r _{C1-X4}	r _{C2-H5}	r _{C2-X6}	r _{C1=C2}
2	1,079	1,715	1,079	1,715	1,321
6	1,079	1,875	1,079	1,875	1,319
10	1,079	2,075	1,079	2,075	1,320
14	1,085	1,499	1,085	1,499	1,328
18	1,081	1,430	1,081	1,430	1,332
22	1,081	1,367	1,081	1,367	1,324
26	1,079	1,410	1,079	1,410	1,330

^a Å.

CARÁTER S

Em relação ao caráter s, a introdução de X geminal ao hidrogênio acoplado possibilitou estabelecer conectividade com o acoplamento para CH₃, CN, NH₂ e OH, em que a regra de Bent é seguida (Figura 34b). A regra de Bent estabelece que o caráter s é predominante em substituintes eletropositivos, e de maior caráter p para substituintes eletronegativos no fragmento C-Y, em que Y refere-se ao átomo eletronegativo.⁴⁰ Ou seja, o halogênio *trans*- ao hidrogênio, pertencente ao acoplamento, resultou num aumento do caráter s para σ_{C1H3} . O mesmo não é observado para os halogênios (Figura 34a).

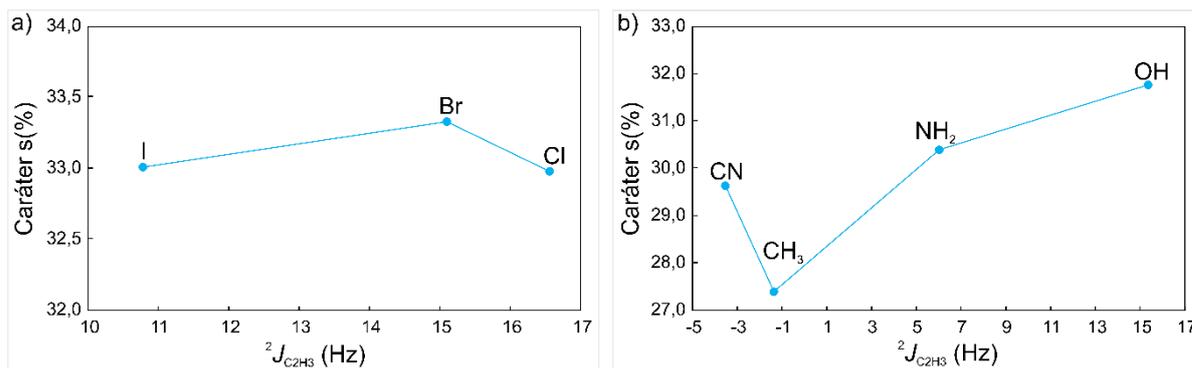


Figura 34. Caráter s do orbital do carbono 2 envolvida na ligação C-H do acoplamento ${}^2J_{C2H3}$ em moléculas *cis*-1,2-dissubstituídas para (a) halogênios e (b) demais substituições (CH₃, CN, OH e NH₂).

4.8.2 TRANS-1,2-DISSUBSTITUÍDOS: ${}^2J_{C2H4}$

Prosseguindo com a análise nos dissubstituídos, a tabela 15 contém as decomposições em NLMOs para ${}^2J_{C2H4}$.

Tabela 15. Contribuições orbitales de NLMO totais para o acoplamento ${}^2J_{C2H4}$ para os isômeros *trans*-1,2-diXetileno (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂) a nível teórico PBE0/TZ2P.

NLMO	CN	I	NH ₂	Br	CH ₃	Cl	OH
CR1 C	1,95	1,72	1,56	1,75	1,80	1,75	1,63
LP(2) _{X6}	-	-	-	-	-	-	-
σ_{C1-C2}	-4,86	-2,32	-2,57	-1,85	-2,47	-1,84	-1,00
σ_{C1-H4}	-3,38	-4,02	-3,40	-4,25	-4,30	-4,30	-4,13
σ_{C2-H5}	-	2,62	2,12	3,17	3,66	3,56	4,94
σ_{C2-X6}	-	-1,50	-	-1,30	-	-1,01	-
σ_{C1-X3}	-	-	-	-	-	-	-
outros	-1,50	0,44	-0,39	0,66	0,32	0,95	0,56
Total	-7,79	-3,06	-2,67	-1,83	-0,99	-0,88	1,99

Os sinais de ${}^2J_{C2H4}$ (H_{cis}) mantiveram-se negativos majoritariamente, sendo OH a exceção. A adição de X em *trans*- a X6 (σ_{C2X6} , Figura 30), quando comparadas ao análogo monossustituído, implicou em magnitudes menos negativas para I, NH₂,

Br, CH₃ e Cl ou maiores que zero (OH). Exceto para o grupo CN que obteve valor de ${}^2J_{C_2H_4}$ mais negativo.

As modificações apresentadas são dirigidas pelas mudanças no comportamento dos principais NLMOs envolvidos, $\sigma_{C_1C_2}$, $\sigma_{C_1H_4}$ e $\sigma_{C_2H_5}$. O orbital $\sigma_{C_1C_2}$ sofreu aumento de contribuição, bem como $\sigma_{C_1H_4}$, no entanto, seus sinais os diferenciam. O NLMO $\sigma_{C_1C_2}$ continuou negativo mesmo após a adição de um segundo grupo X (em X3, C1-X3); $\sigma_{C_1H_4}$ que anteriormente apresentava-se negativa para Cl e I, positiva para CN, NH₂ e CH₃ e inclusa em *outros* (*outros*: somatório dos orbitais com contribuições menores que 1 Hz) para I e OH (Tabela 7) passou agora a ser mais intenso e negativo para todas as variações (Tabela 15). Outra mudança importante foi em relação ao sinal do orbital $\sigma_{C_2H_5}$ que foi invertido, passando a ser positivo em todas as moléculas. A transmissão do acoplamento segue sendo via hiperconjugação, $\sigma_{C_1H_4} \rightarrow \sigma^*_{C_2H_5}$.

PERTURBAÇÃO DE 2nd ORDEM E COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO

Os valores de E^2 para o acoplamento ${}^2J_{C_2H_4}$ encontram-se na tabela 16.

Tabela 16. Valores teóricos de ${}^2J_{C_2H_4}$ (${}^{total}J$, $\sigma_{C_1H_4} \rightarrow \sigma^*_{C_2H_5}$)^a, energias de interação (E^2)^b e diferença energética entre orbitais L e NL (ΔE)^c a nível de teoria PBE0/TZ2P para moléculas *trans*-dissubstituídas (**3**, **7**, **11**, **15**, **19**, **23** e **27**).

Nº	E^2	ΔE	${}^{total}J$
3	3,12	0,87	-1,25
7	3,43	0,88	-1,91
11	3,98	0,89	-3,01
15	3,98	0,84	-1,45
19	3,20	0,86	-8,27
23	2,68	0,85	1,58
27	3,33	0,84	-3,08

^a Hz, ^b kcal mol⁻¹, ^c a.u.

O decaimento de E^2 e ${}^2J_{C_2H_4}$ segue também a redução da eletronegatividade dos halogênios (Figura 35a). Mas comparando com a figura 29 nota-se que o átomo X nesse posicionamento implica em acoplamentos menos

negativos, mas com ordenamento inverso à molécula monossubstituída ($I > Br > Cl$ passa a ser $Cl > Br > I$). É importante lembrar que o posicionamento das ligações C-X no espaço estão em anti-periplanar, e a habilidade doadora e acceptora na interação $\sigma_{CX} \rightarrow \sigma^*_{CX}$ é mais favorecida do que envolvendo átomos de H,³⁹ em que existe a possibilidade da densidade eletrônica do acoplamento estar sendo atingida por essa interação. Para CH_3 , CN, OH e NH_2 (Figura 35b) não é possível conectar ambas propriedades.

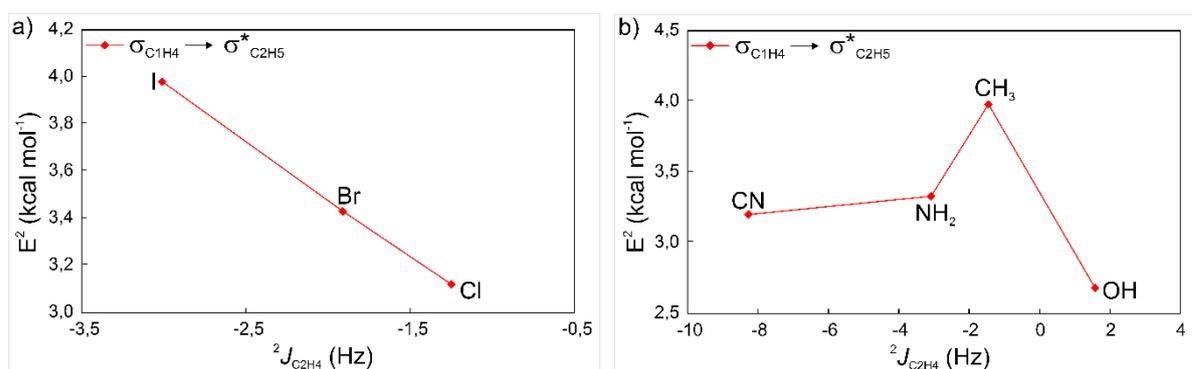


Figura 35. Comportamento da energia gerada na interação hiperconjugativa do $^2J_{C2H4}$ ($\sigma_{C1H4} \rightarrow \sigma^*_{C2H5}$) frente magnitude do acoplamento para *trans*-1,2-dissubstituídos, subdividido em (a) halogênios e (b) demais substituintes (CH_3 , CN, NH_2 e OH).

Em relação ao comprimento da ligação C1-H4 (Tabela 17), houve sutil encurtamento para **3**, **7** e **11** (halogenados) e aumento para **15**, **19**, **23** e **27** devido ao tamanho dos grupos, já a ligação C=C manteve-se constante. As mudanças observadas não justificam as variações observadas no valor de J , pois exprimiram alterações muito pequenas.

Tabela 17. Comprimentos de ligação (r)^a de ${}^2J_{C_2H_4}$. A numeração dos átomos segue a ordem estabelecida na figura 32.

Nº	r_{C1-X3}	r_{C1-H4}	r_{C2-H5}	r_{C2-X6}	$r_{C1=C2}$
3	1,723	1,079	1,079	1,723	1,319
7	1,889	1,079	1,079	1,889	1,317
11	2,086	1,079	1,079	2,086	1,317
15	1,498	1,087	1,087	1,498	1,325
19	1,431	1,082	1,082	1,431	1,332
23	1,373	1,083	1,084	1,374	1,321
27	1,431	1,089	1,083	1,392	1,329

^a Å.

CARÁTER S

Não foi possível também estabelecer conexão entre caráter s e ${}^2J_{C_2H_4}$ para nenhuma substituição (Figura 36a-b).

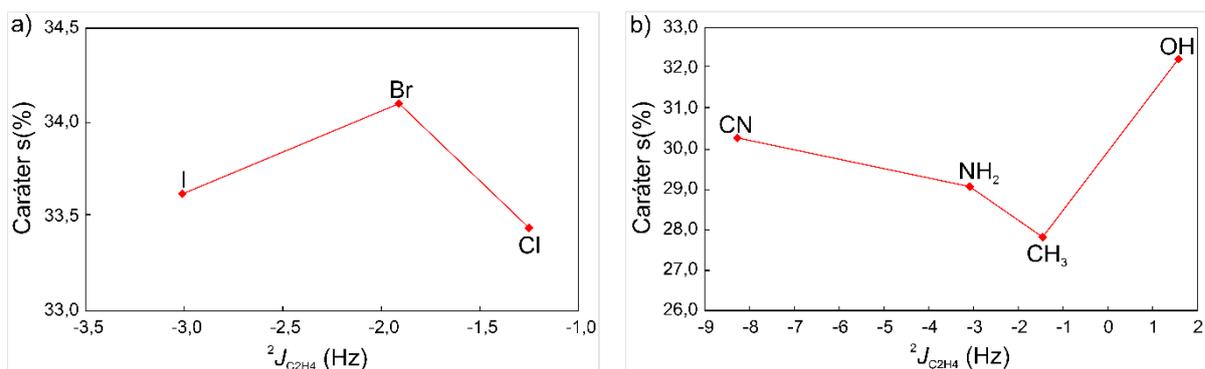


Figura 36. Caráter s do orbital do carbono 2 envolvida na ligação C-H do acoplamento ${}^2J_{C_2H_4}$ em moléculas *trans*-1,2-dissubstituídas para (a) halogênios e (b) demais substituições (CH₃, CN, OH e NH₂).

4.9 TRISSUBSTITUÍDOS

A figura 37 contém as estruturas trissubstituídas **4**, **8**, **12**, **16**, **20**, **24** e **28** de ${}^2J_{C_1H_5}$ sob estudo.

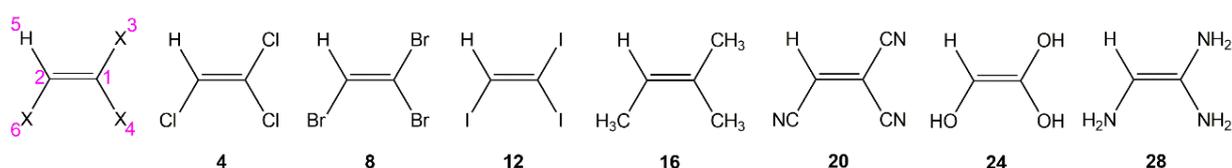


Figura 37. Estruturas trissubstituídas **4** (1,1,2-tricloroetileno), **8** (1,1,2-

tribromoetileno), **12** (1,1,2-triiodoetileno), **16** (1-metilbuteno), **20** (1,1,2-tricianoetileno), **24** (etileno-1,1,2-triol) e **28** (1,1,2-triaminoetileno).

E a tabela 18 contém as contribuições de NLMOs para o acoplamento.

Tabela 18. Contribuições orbitales de NLMO totais no acoplamento ${}^2J_{C1H5}$ para 1,1,2-triXetileno (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂) a nível teórico PBE0/TZ2P.

NLMO	CN	CH ₃	I	Br	Cl	NH ₂	OH
CR1 C2	2,17	1,78	2,37	2,32	2,24	1,60	1,60
LP(2)_{X6}	-	-	-	1,64	1,66	2,99	1,23
σ_{C1-C2}	-5,08	-3,24	-	-	-	-	2,65
σ_{C1-X3}	-	-	1,94	1,00	-	-	-
σ_{C1-X4}	-2,72	-3,34	-7,40	-5,60	-4,28	-2,71	-2,55
σ_{C2-H5}	0,61	3,12	8,80	9,58	9,56	6,94	10,66
σ_{C2-X6}	-	-	-2,61	-1,95	-1,41	-	-
outros	-1,16	-0,16	-0,34	-0,79	-0,24	1,67	0,89
Total	-6,18	-1,85	2,77	6,19	7,53	10,49	14,47

O comportamento de ${}^2J_{C1H5}$ ($H_{geminal}$) das moléculas trissubstituídas é similar ao acoplamento análogo na tabela 5 (monossubstituídos), sendo as exceções OH e NH₂ que sofrem grande aumento com a adição de X nas posições 3 e 4 (Figura 37), de aproximadamente 6 Hz e 8 Hz, respectivamente. Em relação aos sinais do acoplamento, apenas CN e CH₃ são negativos.

Para CN, CH₃, I, Br e Cl as contribuições de σ_{C1H4} e σ_{C2H5} aumentaram proporcionalmente, conseqüentemente mantendo resultados próximos aos monossubstituídos. Em relação a OH, nota-se que seu aumento é resultante da diminuição (3 Hz) de σ_{C1H4} , aumento (2 Hz) de σ_{C2H5} e contribuição de LP(2)_{X6} e σ_{C1C2} que antes eram ausentes na forma mono-, a mesma analogia é aplicável a NH₂ (que não há contribuição de σ_{C1C2}). Com isso, entende-se que OH e NH₂ sofreram efeitos aditivos devido a presença de mais substituintes na molécula.

A transmissão desse acoplamento mantém a relação espacial dos principais orbitais envolvidos (σ_{C2H5} e σ_{C1X4}), porém muda-se a via de interação de troca estérica (mono-) para hiperconjugação (tri-), $\sigma_{C1H4} \rightarrow \sigma^*_{C2H5}$.

PERTURBAÇÃO DE 2nd ORDEM E COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO

Pelas origens distintas de transmissão do ${}^2J_{C1H5}$ nos compostos mono- (E^X) e trissubstituídos (E^2) não é possível realizar comparações entre *gaps* de energia, com exceção de CH_3 (**13**, Tabela 5) que inicialmente foi determinado por acontecer via hiperconjugação. Viu-se que para este substituinte ΔE diminuiu, o que acarretou no aumento de E^2 . Todos os valores de E^2 e ΔE estão contidos na tabela 19.

Tabela 19. Valores teóricos de ${}^2J_{C1H5}$ (${}^{total}J$, $\sigma_{C2H5} \rightarrow \sigma^*_{C1H4}$)^a, energias de interação (E^2)^b e diferença energética entre orbitais L e NL (ΔE)^c a nível de teoria PBE0/TZ2P para moléculas trissubstituídas (**4**, **8**, **12**, **16**, **20**, **24** e **28**).

Nº	E^2	ΔE	total J
4	6,28	0,61	7,43
8	7,03	0,55	6,36
12	7,76	0,51	3,82
16	6,71	0,79	-2,17
20	4,76	0,92	-6,18
24	4,53	0,81	12,00
28	5,65	0,81	5,17

^a Hz, ^b kcal mol⁻¹, ^c a.u.

Para os halogênios (Figura 38a) observa-se também correlação do aumento do acoplamento (e redução de E^2) conforme aumenta-se eletronegatividade dos átomos. Apesar de origens distintas (E^2 e E^X), o mesmo acoplamento ao análogo monossustituído apresentou mesma tendência. As demais substituições (Figura 38b) não demonstraram nenhuma conectividade entre as propriedades.

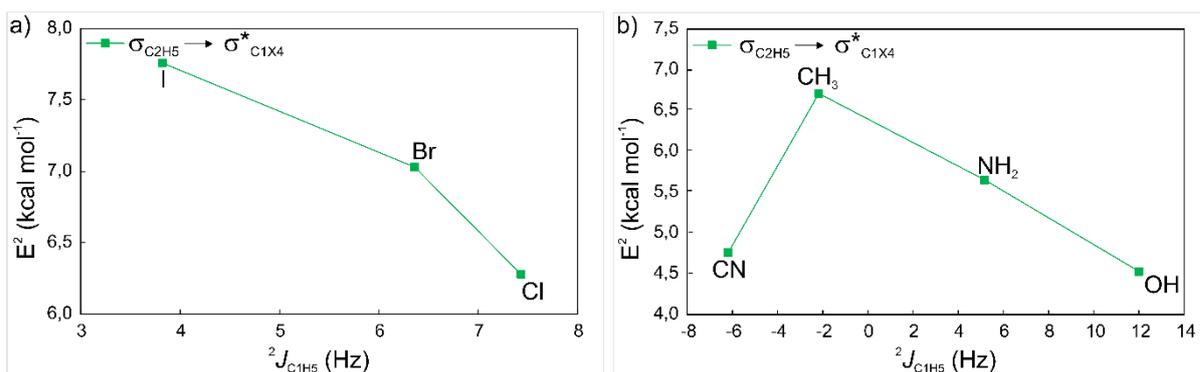


Figura 38. Comportamento da energia gerada na interação hiperconjugativa do ${}^2J_{C1H5}$ ($\sigma_{C2H5} \rightarrow \sigma^*_{C1X4}$) frente magnitude do acoplamento para 1,1,2-trissubstituídos, subdividido em (a) halogênios e (b) demais substituintes (CH₃, CN, NH₂ e OH).

Em relação ao comprimento da ligação C2-H5 e C=C (Tabela 20) observou-se leve encurtamento apenas para **16**. Os demais substituintes apresentaram constância de valores, indicando que a presença de três substituintes diferentes de hidrogênio não gera modificações significativas nos comprimentos moleculares de C-H e C=C que possam justificar a diferença nos valores de acoplamento ${}^2J_{CH}$ calculados.

Tabela 20. Comprimentos de ligação (r^a) de ${}^2J_{C1H5}$ (trissubstituídos). A numeração dos átomos segue a ordem estabelecida na figura 37.

Nº	r_{C1-X3}	r_{C1-X4}	r_{C2-H5}	r_{C2-X6}	$r_{C1=C2}$
4	1,722	1,711	1,079	1,713	1,325
8	1,888	1,874	1,079	1,872	1,323
12	2,098	2,083	1,078	2,075	1,324
16	1,505	1,389	0,969	1,499	1,247
20	1,437	1,436	1,082	1,426	1,341
24	1,346	1,353	1,078	1,392	1,328
28	1,413	1,412	1,082	1,415	1,334

^a Å.

CARÁTER S

A adição de X nas posições X3 e X4 também não estabelece conexão do caráter s e ${}^2J_{C1H5}$ para os halogênios (Figura 39a). As substituições CN e NH₂ apesar

de possuírem magnitudes e sinais opostos de acoplamento não se diferenciam no caráter s (Figura 39b). Logo, o J de interesse não apresenta qualquer relação com o caráter s do carbono 2.

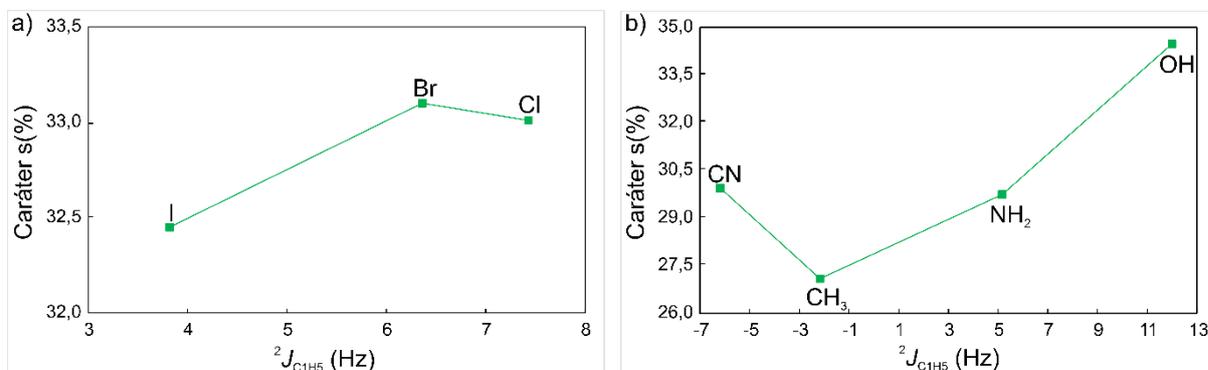


Figura 39. Caráter s do orbital do carbono 1 envolvida na ligação C-H do acoplamento $^2J_{C1H5}$ em moléculas 1,1,2-trissubstituídas para (a) halogênios e (b) demais substituições (CH₃, CN, OH e NH₂).

4.10 PRINCIPAIS ORBITAIS PARA $^2J_{CH}$

Resumidamente, a transmissão dos acoplamentos $^2J_{C1H5}$, $^2J_{C2H4}$ e $^2J_{C2H3}$ e seus respectivos sinais são representados pelas interações orbitais presentes na figura 40.

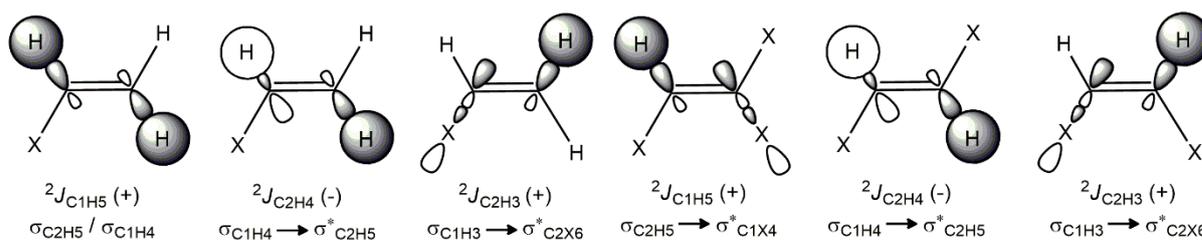


Figura 40. Orbitais responsáveis pela transmissão em cada diferente acoplamento geminal estudado ($^2J_{C2H4}$, $^2J_{C2H3}$ e $^2J_{C1H5}$). Exceção para o acoplamento $^2J_{C1H5}$ no propileno (**13**) que é realizado via hiperconjugação. X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH, NH₂.

5. CONCLUSÕES

A partir dos cálculos de decomposição compreende-se como o posicionamento dos hidrogênios no sistema, e conseqüentemente a posição do halogênio, exerce influência na magnitude final de cada J . Analisando os três acoplamentos, nota-se que cada orbital referente a ligação C-H possui diferentes contribuições e sinais, em que os principais orbitais em cada acoplamento estudado são: σ_{C2H5} e σ_{C1H4} (${}^2J_{C1H5}$); σ_{C1H3} e σ_{C2X6} (${}^2J_{C2H3}$); σ_{C1C2} , σ_{C1H4} e σ_{C2H5} (${}^2J_{C2H4}$).

Para a molécula trissubstituída (${}^2J_{C1H5}$) observa-se que o comportamento das contribuições dos orbitais decaem e apresentam desempenho muito similar a forma monossubstituída, indicando, portanto, que a presença dos três átomos X não resultam em qualquer efeito aditivo para o J analisado. Percebe-se também que mesmo com a mudança de σ_{C1H4} para σ_{C1X4} (adição de X à posição), o sinal do acoplamento ${}^2J_{CH}$ continua negativo. De forma geral, as contribuições dos NLMOs são semelhantes em relação as moléculas monossubstituídas. Para os substituintes OH e NH₂ o orbital σ_{C1C2} não se difere significativamente nas formas mono- e trissubstituída e, somente para esses dois grupos, o valor de J praticamente dobrou indicando que esse efeito provém do orbital σ_{C1H5} que exibiu aumento de sua contribuição. Para CH₃ e CN as magnitudes e contribuições são similares tanto para as moléculas mono- quanto trissubstituídas.

Para ${}^2J_{C2H3}$ e ${}^2J_{C2H4}$, o fator importante observado é a contribuição e influência referente ao orbital σ_{C2H5} . Para ${}^2J_{C2H3}$ sua contribuição é positiva e agrega-se ao somatório dos principais orbitais (σ_{C1H3} e σ_{C2C16}) que descrevem ${}^2J_{C2H3}$, resultando na descrição majoritária do mesmo. Mas, o mesmo não é observado para ${}^2J_{C2H4}$, pois apesar de também proporcionar sinal positivo, esse orbital causará uma redução da magnitude final por possuir sinal oposto a σ_{C1H4} , ou seja, há um cancelamento na interação entre esses orbitais, que resulta na diminuição da magnitude do J .

Dessa forma, com os resultados provenientes de NLMO em conjunto com seus dados de ocupância foi possível estabelecer a via de transmissão dos acoplamentos de acordo com a posição adotada pelo hidrogênio na molécula: para hidrogênios com relação *cis*- ao grupo X o acoplamento apresentou transmissão via hiperconjugação, representada pela interação $\sigma_{C1H4} \rightarrow \sigma^*_{C2H5}$; hidrogênios em posição *trans*- ao grupo X a transmissão se dá também via hiperconjugação, representada

pela relação $\sigma_{C_2H_5} \rightarrow \sigma^*_{C_1X_4}$ ($X = Cl, Br, I, CH_3, CN, OH$ e NH_2); nas moléculas monossustituídas, hidrogênios geminais ao grupo X (${}^2J_{C_1H_5}$) apresentaram magnitudes e sinais de acoplamento semelhantes as trissustituídas, no qual sua transmissão ocorre via troca estérica, envolvendo os orbitais ligantes $\sigma_{C_2H_5}/\sigma_{C_1H_4}$, com exceção do propileno (**13**) que acontece por hiperconjugação; em moléculas trissustituídas, hidrogênio geminal a X (${}^2J_{C_1H_5}$) apresentou transmissão via hiperconjugação entre os orbitais $\sigma_{C_2H_5} \rightarrow \sigma^*_{C_1X_4}$. Apenas foi possível relacionar o sinal com a posição do acoplamento (${}^2J_{C_1H_5}$, ${}^2J_{C_2H_4}$, ${}^2J_{C_2H_3}$) para substituições contendo halogênios e grupo NH_2 .

Analisou-se também as propriedades de energia de interação, comprimento de ligação e caráter s . O estudo de determinação da correlação entre o acoplamento com caráter s , E^X e E^2 para halogênios mostram que para alguns casos somente é possível relacioná-los com a magnitude do acoplamento, não havendo uma regra geral que possa ser estabelecida de acordo com a substituição molecular e o tipo de grupo X adicionado ($X = Cl, Br, I, CH_3, CN, OH$ e NH_2), logo não sendo possível estabelecer uma ordem que rege todos os substituintes juntos. Constatou-se também nesse trabalho a importância do estudo e decomposição do acoplamento em diferentes bases, visto que, apesar dos orbitais envolvidos nas transmissões dos acoplamentos escalares serem os mesmos em qualquer uma das bases estudadas (TZ2P, TZ2P-J, QZ4P, QZ4P-J, JCPL), houve divergência nos valores de cada uma das componentes separadamente (L e NL).

Com isso, concluiu-se que nos acoplamentos geminais estudados (${}^2J_{C_1H_5}$, ${}^2J_{C_2H_4}$, ${}^2J_{C_2H_3}$) em olefinas mono-, di- e trissustituídas a racionalização para o sinal e magnitude entre o número de átomos X e sua orientação relativa aos núcleos acoplado não pode ser estendida a todos os grupos estudados, como foi o caso das substituições de CH_3 , CN e OH .

6. REFERÊNCIAS

- [1] J. Autschbach, B.L. Guennic. *J. Chem. Educ.*, 2007, **84**, 156-171.
- [2] K. Nikitin, R. O’Gara, *Chem. Eur. J.*, 2018, **25**, 4551-4589.
- [3] A. Emwas, et al, *Metabolites*, 2019, **9(7)**, 123.
- [4] D. S. Wishart, *J. Magn. Reson.*, 2019, **9**, 306.
- [5] E. Hatzakis, *Compr. Ver. Food Sci. Food Saf.*, 2019, **18**, 189-220.
- [6] S. S. Fernandes, D. Tonato, M. A. Mazutti, B. R. Abreu, D. C. Cabreira, C. D. R. M. D’Oca, C. P. Hernández, M. de las M. Salas-Mellado, *J. Food Eng.*, 2019, **262**, 200-208.
- [7] F. A. Carey; *Química Orgânica*, 7nd ed., vol. 1 AMGH Editora Ltda, 2011.
- [8] J. McMurry; *Química Orgânica*, 8nd ed. Cengage Learning, 2011, p. 1376.
- [9] G. Bifulco, V. Dambruoso, L. Gomez-Paloma, V. Riccio, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3744-3779.
- [10] C.F. Tormena, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2016, **96**, 73-88.
- [11] R.H. Contreras, J.E. Peralta, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2000, **37**, 321-425
- [12] M. Karplus. *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 11-15.
- [13] M. Karplus. *J. Phys. Chem.*, 1961, **64**, 1793-1798.
- [14] J. M. Minch, *Concepts Magn. Reason.*, 1994, **6**, 41-56.
- [15] U.R. Couto, A. Navarro-Vázquez, C.F. Tormena., *Magn Reson Chem.* 2019, **57**, 939–945.
- [16] A. Navarro-Vázquez, R. Santamaría-Fernández, F.J. Sardina., *Magn. Reson. Chem.*, 2017, **56**, 505-512.
- [17] A. Navarro-Vázquez, R. Santamaría-Fernández, F. Javier Sardina, *Magn. Reson. Chem.*, 2018, **56**, 505.
- [18] R.J. Abraham, K.A. McLauchlan, *Mol. Phys.*, 1962, **5(5)**, 513–523.
- [19] R. Aydin, H. Günther, *Magn. Reson. Chem.* 1990, **28**, 448.
- [20] R.R. Frase, M. Kaufman, T. Morand, G. Govil, *Can. J. Chem.*, 1969, **47**, 403- 409.
- [21] R. Aydin, H. Günther, *Magn. Reson. Chem.*, 1990, **28**, 448-457.
- [22] A. Navarro-Vázquez, *Magn. Reson. Chem.*, 2020, **58**, 763-768.
- [23] J. Fohrer, U. Reinscheid, M. Henning, T. Carlomagno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7033-7036.
- [24] H.-Y. Kim, J. Saurí, R. D. Cohen, G. E. Martin, *Magn. Reson. Chem.*, 2018, **56**, 775-781.

- [25] M. R. M. Koos, A. Navarro-Vázquez, C. Anklin, R. R. Gil, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **132**, 3966-3969.
- [26] R. H. Contreras, P.F. Provasi, F. P. dos Santos, C. F. Tormena, *Magn. Reson. Chem.*, 2009, **47**, 113-120.
- [27] R. H. Contreras, F.P. dos Santos, L.C. Ducati, and C.F. Tormena, *Magn. Reson. Chem.*, 2010, **48**, 151-158.
- [28] U. Vögeli, D. Herz, W. Von Philipsborn. *Org. Magn. Reson.*, 1980, **13**, 200-209.
- [29] R. H. Contreras e J. E. Peralta. *Progress. Nucl. Magn. Reson. Spectro.*, 2000, **37**, 321-425.
- [30] D. Cremer, J. Gräfenstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 2791-2816
- [31] T. Helgaker, M. Jaszuński, K. Ruud, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 293-352.
- [32] S.J. Wilkens, W. M. Westler, J. L. Markley, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 12026-12036.
- [33] L. Castañar, J. Saurí, R. T. Williamson, A. Virgilli, T. Parella, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 8379-8382.
- [34] J. Saurí, J. F. Espinosa, T. Parella, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 3919-3922.
- [35] G. Te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, 2001, **22**, 931-967.
- [36] J. Autschbach, *Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed and Biological Systems*, 2013, **3**, 69-117.
- [37] S. Sinnecker, A. Rajendran, A. Klamt, M. Diedenhofen, F. Neese, *J. Phys. Chem. A.*, 2006, **110**, 2235-2245.
- [38] J. M. G. de la Vega, J. S. Fabián, *J. Mol. Model.*, 2014, **20**, 2225.
- [39] I. V. Alabugin, K. M. Gilmore, P. W. Peterson., *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2011, **1**, 109-141.
- [40] I.V.Alabugin, S. Bresch, M. Manoharan, *J. Phys. Chem. A.*, 2014, **118**, 3663-3677.

7. ANEXOS

7.1 CALIBRAÇÃO DE MÉTODO

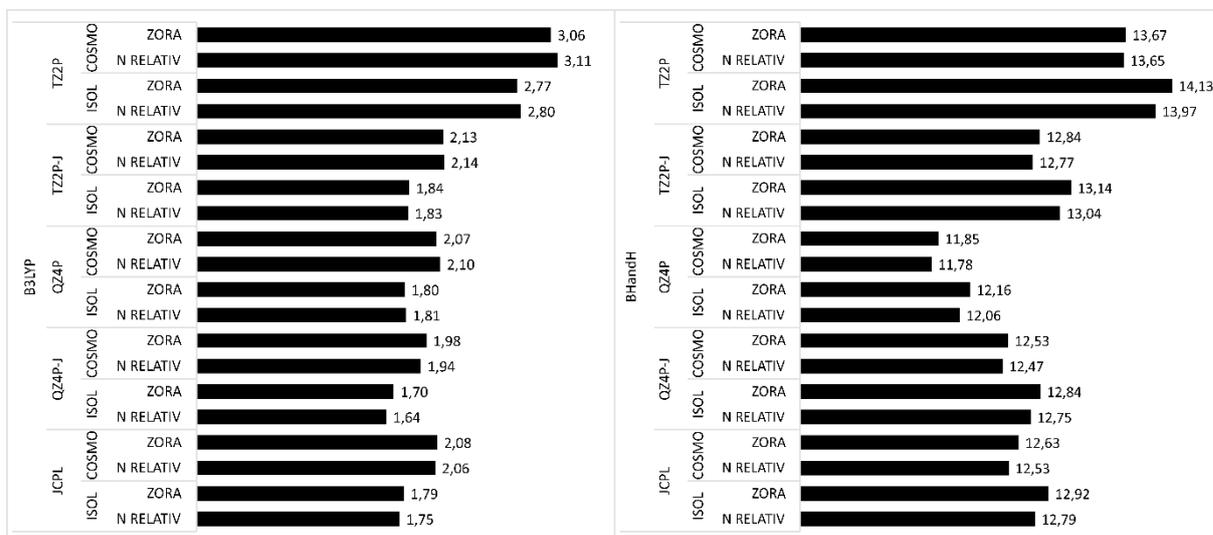


Figura 41. Estudo de calibração de método referente aos desvios médios absolutos (σ) de $^2J_{CH}$ em Hz dos funcionais estudados B3LYP e BHandH. Legenda: COSMO = presença de solvente, ISOL = fase isolada, ZORA = termo relativístico, N RELATIV = sem termo relativístico.

Tabela 21. Resumo comparativo entre Xetileno, *cis*- e *trans*-1,2-diXetileno e 1,1,2-triXetileno (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂) contendo contribuições de J^L , J^{NL} e J^{total} dos acoplamentos geminais. Valores em Hz.

Nº	Molécula	$^2J_{CH}$	J^L	J^{NL}	total J
1	cloroetileno	$^2J_{C2H3}$	9,34	-1,04	7,84
		$^2J_{C2H4}$	-8,90	-1,12	-10,51
		$^2J_{C1H5}$	8,43	-0,63	7,20
2	<i>cis</i> -1,2-dicloroetileno	$^2J_{C2H3}$	15,89	1,11	16,56
		$^2J_{C2H4}$	0,03	-0,91	-1,25
3	<i>trans</i> -1,2-dicloroetileno	$^2J_{C2H3}$	8,41	-0,96	7,11
		$^2J_{C2H4}$	-8,21	-1,45	-9,98
4	1,1,2-tricloroetileno	$^2J_{C1H5}$	5,20	-0,11	4,60
		$^2J_{C2H3}$	14,33	0,85	15,10
5	bromoetileno	$^2J_{C2H4}$	-0,91	-0,91	-1,91
		$^2J_{C1H5}$	6,56	-0,37	6,36
6	<i>cis</i> -1,2-dibromoetileno	$^2J_{C2H3}$	8,41	-0,96	7,11
		$^2J_{C2H4}$	-8,21	-1,45	-9,98
7	<i>trans</i> -1,2-dibromoetileno	$^2J_{C1H5}$	5,20	-0,11	4,60
		$^2J_{C2H3}$	14,33	0,85	15,10
8	1,1,2-tribromoetileno	$^2J_{C2H4}$	-0,91	-0,91	-1,91
		$^2J_{C1H5}$	6,56	-0,37	6,36

Nº	Molécula	$^2J_{CH}$	J	J_{NL}	total J
		$^2J_{C_2H_3}$	6,11	-1,15	4,68
9	iodoetileno	$^2J_{C_2H_4}$	-7,38	-1,32	-8,64
		$^2J_{C_1H_5}$	3,26	-0,57	2,27
10	<i>cis</i> -1,2-diiodoetileno	$^2J_{C_2H_3}$	11,26	-0,51	10,78
11	<i>trans</i> -1,2-diiodoetileno	$^2J_{C_2H_4}$	-1,89	-1,17	-3,01
12	1,1,2-triiodoetileno	$^2J_{C_1H_5}$	4,04	-1,27	3,82
		$^2J_{C_2H_3}$	-0,37	-0,72	-1,68
13	propileno	$^2J_{C_2H_4}$	-1,65	-1,13	-1,48
		$^2J_{C_1H_5}$	-0,16	-0,25	-0,99
14	<i>cis</i> -2-buteno	$^2J_{C_2H_3}$	-0,92	0,01	-1,36
15	<i>trans</i> -2-buteno	$^2J_{C_2H_4}$	-0,79	-0,20	-1,45
16	1-metilbuteno	$^2J_{C_1H_5}$	-1,93	0,08	-2,17
		$^2J_{C_2H_3}$	0,20	-0,11	-0,46
17	acrilonitrila	$^2J_{C_2H_4}$	-4,59	-0,54	-5,70
		$^2J_{C_1H_5}$	-4,45	-0,85	-5,94
18	<i>cis</i> -1,2-dicianoetileno	$^2J_{C_2H_3}$	-3,11	0,03	-3,53
19	<i>trans</i> -1,2-dicianoetileno	$^2J_{C_2H_4}$	-7,19	-0,60	-8,27
20	1,1,2-tricianoetileno	$^2J_{C_1H_5}$	-5,60	-0,58	-6,18
		$^2J_{C_2H_3}$	6,5	-0,22	5,84
21	etenol	$^2J_{C_2H_4}$	-6,42	-1,36	-8,29
		$^2J_{C_1H_5}$	8,19	-0,10	7,49
22	<i>cis</i> -1,2-etilenodiol	$^2J_{C_2H_3}$	15,30	0,43	15,35
23	<i>trans</i> -1,2-etilenodiol	$^2J_{C_2H_4}$	2,74	-0,75	1,58
24	etileno-1,1,2-triol	$^2J_{C_1H_5}$	13,59	0,88	12,00
		$^2J_{C_2H_3}$	3,19	-0,52	2,67
25	etenamina	$^2J_{C_2H_4}$	-2,73	-1,17	-4,43
		$^2J_{C_1H_5}$	2,81	-0,35	1,88
26	<i>cis</i> -1,2-diaminoetileno	$^2J_{C_2H_3}$	6,84	-0,38	6,02
27	<i>trans</i> -1,2-diaminoetileno	$^2J_{C_2H_4}$	-1,92	-0,75	-3,08
28	1,1,2-triaminoetileno	$^2J_{C_1H_5}$	11,41	-0,92	5,17

7.2 ESTUDO DE CASO: CLOROETILENO

Tabela 22. Comparação entre as componentes de Lewis (L) e não-Lewis (NL) frente diferentes bases Y (Y = TZ2P, TZ2P-J, QZ4P, QZ4P-J e JCPL) para avaliar se há um padrão estabelecido entre elas. Nível teórico PBE0/Y.

${}^2J_{C1H5}$					
	TZ2P	TZ2P-J	QZ4P	QZ4P-J	JCPL
J^L	8,43	26,09	7,93	40,75	0,13
J^{NL}	-0,63	-19,78	-1,73	-34,15	6,77
total J	7,79	6,31	6,20	6,60	6,90
${}^2J_{C2H3}$					
	TZ2P	TZ2P-J	QZ4P	QZ4P-J	JCPL
J^L	9,34	25,76	9,02	-68,41	6,46
J^{NL}	-1,04	-18,78	-0,82	75,52	1,18
total J	8,31	6,98	8,20	7,11	7,63
${}^2J_{C2H4}$					
	TZ2P	TZ2P-J	QZ4P	QZ4P-J	JCPL
J^L	-8,90	7,84	-6,45	-58,62	-3,66
J^{NL}	-1,12	-17,45	-2,28	49,33	-5,36
total J	-10,02	-9,61	-8,73	-9,29	-9,02

Tabela 23. Comparação dos principais orbitais nos acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$, ${}^2J_{C2H3}$ e ${}^2J_{C2H4}$ a nível teórico PBE0/Y (Y = TZ2P, TZ2P-J, QZ4P, QZ4P-J e JCPL). Numeração da molécula conforme figura 26.

Base	Acoplamento	Orbitais
TZ2P	${}^2J_{C1H5}$	LP(2) _{C16} , σ_{C2H5} , σ_{C1H4} , σ_{C1H3}
	${}^2J_{C2H3}$	σ_{C1H3} , σ_{C1H4} , σ_{C2Cl6}
	${}^2J_{C2H4}$	σ_{C1C2} , σ_{C1H4} , σ_{C2H5}
TZ2P-J	${}^2J_{C1H5}$	LP(2) _{C16} , σ_{C2H5} , σ_{C1H4} , σ_{C1H3}
	${}^2J_{C2H3}$	σ_{C2Cl6} , σ_{C1H3} , σ_{C1C2} , σ_{C2H5}
	${}^2J_{C2H4}$	σ_{C1C2} , σ_{C1H4} , σ_{C2H5}
QZ4P	${}^2J_{C1H5}$	LP(2) _{C16} , σ_{C2H5} , σ_{C1H4} , σ_{C1H3}
	${}^2J_{C2H3}$	σ_{C2Cl6} , σ_{C1H3} , σ_{C2H5}
	${}^2J_{C2H4}$	σ_{C1C2} , σ_{C2H5} , σ_{C1H4}
QZ4P-J	${}^2J_{C1H5}$	LP(2) _{C16} , σ_{C2H5} , σ_{C1H4} , σ_{C1H3}
	${}^2J_{C2H3}$	σ_{C2Cl6} , σ_{C1H3} , σ_{C2H5}
	${}^2J_{C2H4}$	σ_{C1C2} , σ_{C1H4} , σ_{C2H5}
JCPL	${}^2J_{C1H5}$	LP(2) _{C16} , σ_{C2H5} , σ_{C1H4} , σ_{C1H3}
	${}^2J_{C2H3}$	σ_{C2Cl6} , σ_{C1H3}
	${}^2J_{C2H4}$	σ_{C1C2} , σ_{C1H4} , σ_{C2H5}

Tabela 24. Contribuições orbitales de NLMO com as contribuições de Lewis (L) e non-Lewis (NL) para os acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H4}$, ${}^2J_{C2H3}$ na molécula de cloroetileno a nível teórico PBE0/TZ2P.

NLMO	${}^2J_{C1H5}$			${}^2J_{C2H4}$			${}^2J_{C2H3}$		
	J^L	J^{NL}	total J	J^L	J^{NL}	total J	J^L	J^{NL}	total J
CR1 C	1,19	0,10	1,29	-2,57	-0,02	-2,60	1,68	0,18	1,86
LP(2)_{Cl6}	-0,04	1,33	1,29	-	-	-	-	-	-
σ_{C1-C2}	1,12	-0,82	0,30	-2,22	-0,31	-2,53	0,77	-1,17	-0,40
σ_{C1-H3}	0,72	0,55	1,26	-	-	-	9,53	0,38	9,91
σ_{C1-H4}	-2,48	-1,11	-3,60	-1,87	-0,35	-2,23	-1,71	0,24	-1,48
σ_{C2-H5}	8,71	-0,55	8,16	-1,07	-0,51	-1,58	0,93	0,43	1,37
σ_{C2-Cl6}	-0,99	-0,12	-1,11	-	-	-	-1,57	-0,94	-2,51
outros	0,21	-0,01	0,20	-1,17	0,08	-1,08	-0,29	-0,15	-0,45
Total	8,43	-0,63	7,79	-8,90	-1,12	-10,02	9,34	-1,04	8,31

Tabela 25. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (${}^{total}J$)^a, ${}^{total}J = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ para cloroetileno a nível teórico PBE0/TZ2P.

Nº	${}^2J_{CH}$	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J
1	${}^2J_{C1H5}$	-0,60	-0,65	8,45	7,20
	${}^2J_{C2H3}$	-0,47	-1,12	9,43	7,84
	${}^2J_{C2H4}$	-0,49	-1,04	-8,98	-10,51

^a Hz.

Tabela 26. Contribuições orbitales de NLMO com as contribuições de Lewis (L) e non-Lewis (NL) para os acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H4}$, ${}^2J_{C2H3}$ na molécula de cloroetileno a nível teórico PBE0/TZ2P-J.

NLMO	${}^2J_{C1H5}$			${}^2J_{C2H4}$			${}^2J_{C2H3}$		
	J^L	J^{NL}	total J	J^L	J^{NL}	total J	J^L	J^{NL}	total J
CR1 C	1,87	-0,03	1,84	1,60	-0,03	1,57	2,36	-0,04	2,31
LP(2)_{Cl6}	-6,19	7,36	1,17	-	-	-	-	-	-
σ_{C1-C2}	14,46	-14,29	0,17	-3,41	-2,46	-5,87	10,63	-11,81	-1,18
σ_{C1-H3}	5,96	-3,86	2,09	-3,17	2,49	-0,68	23,05	-12,99	10,06
σ_{C1-H4}	-15,00	8,74	-6,26	16,46	-18,33	-1,86	-14,63	-13,09	-1,54
σ_{C2-H5}	26,72	-18,61	8,11	-4,32	2,17	-2,15	7,49	-5,13	2,35
σ_{C2-Cl6}	-2,63	1,48	-1,15	-	-	-	-2,48	-2,30	-4,78
outros	0,90	-0,55	0,35	0,68	-1,30	-0,61	-0,65	0,40	-0,24
Total	26,09	-19,78	6,31	7,84	-17,45	-9,61	25,76	-18,78	6,98

Tabela 27. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (${}^{total}J$)^a, ${}^{total}J = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ para cloroetileno a nível teórico PBE0/TZ2P-J.

Nº	${}^2J_{CH}$	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J
1	${}^2J_{C1H5}$	-0,60	-0,62	6,94	5,72
	${}^2J_{C2H3}$	-0,46	-1,16	8,14	6,51
	${}^2J_{C2H4}$	-0,48	-1,04	-8,58	-10,11

^a Hz.

Tabela 28. Contribuições orbitales de NLMO com as contribuições de Lewis (L) e non-Lewis (NL) para os acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H4}$, ${}^2J_{C2H3}$ na molécula de cloroetileno a nível teórico PBE0/QZ4P.

NLMO	${}^2J_{C1H5}$			${}^2J_{C2H4}$			${}^2J_{C2H3}$		
	L	NL	total J	L	NL	total J	L	NL	total J
CR1 C	-	-	-	-2,44	0,10	-2,34	1,83	0,15	1,98
LP(2)_{Cl6}	-0,06	1,23	1,17	-	-	-	-	-	-
σ_{C1-C2}	-	-	-	-1,47	-0,90	-2,36	-	-	-
σ_{C1-H3}	0,50	0,61	1,11	-	-	-	9,17	0,19	9,35
σ_{C1-H4}	-1,09	-2,07	-3,16	-0,78	-0,86	-1,45	-1,95	0,57	-1,37
σ_{C2-H5}	7,77	-0,15	7,62	-0,59	-0,86	-1,45	0,56	0,77	1,33
σ_{C2-Cl6}	-0,34	-0,66	-1,00	-	-	-	-1,32	-0,85	-2,17
outros	1,15	-0,68	0,47	-1,17	0,23	-0,94	0,72	-1,64	-0,92
Total	7,93	-1,73	6,20	-6,45	-2,28	-8,73	9,02	-0,82	8,20

Tabela 29. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (${}^{total}J$)^a, ${}^{total}J = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ para cloroetileno a nível teórico PBE0/QZ4P.

Nº	${}^2J_{CH}$	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J
1	${}^2J_{C1H5}$	-0,60	-0,66	8,08	6,82
	${}^2J_{C2H3}$	-0,47	-1,22	9,42	7,74
	${}^2J_{C2H4}$	-0,49	-1,12	-7,61	-9,22

^a Hz.

Tabela 30. Contribuições orbitales de NLMO com as contribuições de Lewis (L) e non-Lewis (NL) para os acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H4}$, ${}^2J_{C2H3}$ na molécula de cloroetileno a nível teórico PBE0/QZ4P-J.

NLMO	${}^2J_{C1H5}$			${}^2J_{C2H4}$			${}^2J_{C2H3}$		
	J^L	J^{NL}	total J	J^L	J^{NL}	total J	J^L	J^{NL}	total J
CR1 C	2,87	-1,58	1,29	-3,59	1,07	-2,52	3,47	-1,82	1,65
LP(2)_{Cl6}	-5,66	6,78	1,13	-	-	-	-	-	-
σ_{C1-C2}	33,23	-33,34	-0,11	-19,06	16,69	-2,37	20,06	-20,59	-0,54
σ_{C1-H3}	27,83	-26,79	1,04	-	-	-	-118,62	127,24	8,62
σ_{C1-H4}	14,98	-18,05	-3,07	-50,24	48,17	-2,07	21,57	-22,91	-1,33
σ_{C2-H5}	11,44	-4,38	7,06	4,44	-5,82	-1,38	14,60	-13,37	1,24
σ_{C2-Cl6}	-45,50	44,55	-0,95	-	-	-	-8,03	5,91	-2,12
outros	1,56	-1,34	0,22	9,83	-10,78	-0,95	-1,48	1,06	-0,41
Total	40,75	-34,15	6,60	-58,62	49,33	-9,29	-68,41	75,52	7,11

Tabela 31. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (${}^{total}J$)^a, ${}^{total}J = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ para cloroetileno a nível teórico PBE0/QZ4P-J.

Nº	${}^2J_{CH}$	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J
1	${}^2J_{C1H5}$	-0,60	-0,67	7,28	6,01
	${}^2J_{C2H3}$	-0,47	-1,23	8,34	6,64
	${}^2J_{C2H4}$	-0,49	-1,14	-8,16	-9,78

^a Hz.

Tabela 32. Contribuições orbitales de NLMO com as contribuições de Lewis (L) e non-Lewis (NL) para os acoplamentos ${}^2J_{C1H5}$ e ${}^2J_{C2H4}$, ${}^2J_{C2H3}$ na molécula de cloroetileno a nível teórico PBE0/JCPL.

NLMO	${}^2J_{C1H5}$			${}^2J_{C2H4}$			${}^2J_{C2H3}$		
	L	NL	T	L	NL	T	L	NL	T
CR1 C	1,02	0,22	1,23	-2,32	-0,02	-2,34	1,64	0,19	1,83
LP(2)_{Cl6}	-2,91	4,07	1,16	-	-	-	-	-	-
σ_{C1-C2}	1,63	-1,68	-0,05	-5,94	3,45	-2,49	-3,95	3,38	-0,57
σ_{C1-H3}	-0,73	1,83	1,10	-1,20	0,59	-0,61	13,50	-4,25	9,25
σ_{C1-H4}	-11,68	8,50	-3,18	9,96	-11,69	-1,72	-8,03	6,60	-1,44
σ_{C2-H5}	15,06	-7,62	7,44	-3,27	1,82	-1,45	1,48	-0,21	1,28
σ_{C2-Cl6}	-2,04	1,06	-0,98	-	-	-	2,77	-5,08	-2,30
outros	-0,22	0,40	0,18	-0,88	0,49	-0,40	-0,95	0,54	-0,41
Total	0,13	6,77	6,90	-3,66	-5,36	-9,02	6,46	1,18	7,63

Tabela 33. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento (${}^{total}J$)^a, ${}^{total}J = DSOJ + PSOJ + FC+SDJ$ para cloroetileno a nível teórico PBE0/JCPL.

Nº	${}^2J_{CH}$	DSOJ	PSOJ	FC+SDJ	total J
1	${}^2J_{C1H5}$	-0,60	-0,65	7,56	6,32
	${}^2J_{C2H3}$	-0,47	-1,12	8,75	7,17
	${}^2J_{C2H4}$	-0,49	-1,04	-7,98	-9,50

^a Hz.

7.3 DECOMPOSIÇÃO J

Tabela 34. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento em Hz (${}^{\text{total}}J$), ${}^{\text{total}}J = {}^{\text{DSO}}J + {}^{\text{PSO}}J + {}^{\text{FC+SD}}J$ a nível teórico PBE0/TZ2P para moléculas monossustituídas (**1**, **5**, **9**, **13**, **17**, **21** e **25**).

Nº	${}^2J_{\text{CH}}$	${}^{\text{DSO}}J$	${}^{\text{PSO}}J$	${}^{\text{FC+SD}}J$	${}^{\text{total}}J$
1	${}^2J_{\text{C1H5}}$	-0,60	-0,65	8,45	7,20
	${}^2J_{\text{C2H3}}$	-0,47	-1,12	9,43	7,84
	${}^2J_{\text{C2H4}}$	-0,49	-1,04	-8,98	-10,51
5	${}^2J_{\text{C1H5}}$	-0,49	-0,72	5,81	4,60
	${}^2J_{\text{C2H3}}$	-0,33	-1,21	8,6	7,11
	${}^2J_{\text{C2H4}}$	-0,31	-1,12	-8,55	-9,98
9	${}^2J_{\text{C1H5}}$	-0,41	-0,86	3,54	2,27
	${}^2J_{\text{C2H3}}$	-0,29	-1,22	6,18	4,68
	${}^2J_{\text{C2H4}}$	-0,23	-1,11	-7,60	-8,64
13	${}^2J_{\text{C1H5}}$	-0,59	-1,14	0,73	-0,99
	${}^2J_{\text{C2H3}}$	-0,59	-1,19	0,10	-1,68
	${}^2J_{\text{C2H4}}$	-0,57	-1,31	-1,48	-3,35
17	${}^2J_{\text{C1H5}}$	-0,63	-1,07	-4,24	-5,94
	${}^2J_{\text{C2H3}}$	-0,55	-1,17	1,26	-0,46
	${}^2J_{\text{C2H4}}$	-0,57	-1,12	-4,01	-5,70
21	${}^2J_{\text{C1H5}}$	-0,60	-0,70	8,79	7,49
	${}^2J_{\text{C2H3}}$	-0,48	-1,14	7,45	5,84
	${}^2J_{\text{C2H4}}$	-0,52	-1,18	-6,60	-8,29
25	${}^2J_{\text{C1H5}}$	-0,58	-0,79	3,24	1,88
	${}^2J_{\text{C2H3}}$	-0,51	-1,08	3,76	2,17
	${}^2J_{\text{C2H4}}$	-0,53	-1,15	-2,75	-4,43

Tabela 35. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento ($total J$)^a, $total J = DSO J + PSO J + FC+SD J$ a nível teórico PBE0/TZ2P para moléculas dissustituídas (**2, 3, 6, 7, 10, 11, 14, 15, 18, 19, 22, 23, 26 e 27**).

Nº	${}^2J_{CH}$	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J
2	${}^2J_{C2H3}$	-0,34	-0,69	17,59	16,56
3	${}^2J_{C2H4}$	-0,37	-0,86	-0,02	-1,25
6	${}^2J_{C2H3}$	-0,09	-0,86	16,05	15,10
7	${}^2J_{C2H4}$	-0,09	-0,97	-0,87	-1,91
10	${}^2J_{C2H3}$	0,04	-0,98	11,72	10,78
11	${}^2J_{C2H4}$	0,07	-1,00	-2,08	-3,01
14	${}^2J_{C2H3}$	-0,45	-1,23	0,32	-1,36
15	${}^2J_{C2H4}$	-0,45	-1,32	0,32	-1,45
18	${}^2J_{C2H3}$	-0,46	-1,09	-1,99	-3,53
19	${}^2J_{C2H4}$	-0,48	-1,06	-6,74	-8,27
22	${}^2J_{C2H3}$	-0,38	-0,75	16,47	15,35
23	${}^2J_{C2H4}$	-0,42	-1,14	3,14	1,58
26	${}^2J_{C2H3}$	-0,44	-0,90	7,35	6,02
27	${}^2J_{C2H4}$	-0,41	-1,12	-1,12	-3,08

^a Hz.

Tabela 36. Média das contribuições da decomposição do valor total do acoplamento ($total J$)^a, $total J = DSO J + PSO J + FC+SD J$ a nível teórico PBE0/TZ2P para moléculas trissustituídas (**4, 8, 12, 16, 20, 24 e 28**).

Nº	${}^2J_{CH}$	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J
4	${}^2J_{C1H5}$	-0,11	-0,83	8,36	7,43
8	${}^2J_{C1H5}$	0,33	-1,07	7,09	6,36
12	${}^2J_{C1H5}$	0,53	-1,12	4,41	3,82
16	${}^2J_{C1H5}$	-0,32	-1,43	-0,42	-2,17
20	${}^2J_{C1H5}$	-0,32	-1,10	-4,77	-6,18
24	${}^2J_{C1H5}$	-0,23	-1,06	13,30	12,00
28	${}^2J_{C1H5}$	-0,26	-1,11	6,54	5,17

7.4 INTERAÇÕES, ENERGIAS, $^2J_{CH}$ EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS

Tabela 37. Valores experimentais (J_{exp})^a obtidos pela sequência PIP-HSQMBC-IPAP, teóricos de $^2J_{CH}$ ($^{total}J$)^b a nível de teoria PBE0 e SOPPA(CCSD)^b aplicando bases TZ2P e EPR-III respectivamente, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X)^c para compostos **1**, **2**, **3** e **4**.

Molécula	$^2J_{CH}$	Interação	E	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J	CCSD	J_{exp}
	$^2J_{C1H5}$	$\sigma_{C2H5}/\sigma_{C1H4}$	4,91	-0,60	-0,65	8,45	7,20	8,86	-
1	$^2J_{C2H3}$	$\sigma_{C1H3} \rightarrow \sigma^*_{C2Br6}$	7,15	-0,47	-1,12	9,43	7,84	8,49	-
	$^2J_{C2H4}$	$\sigma_{C1H4} \rightarrow \sigma^*_{C2H5}$	3,65	-0,49	-1,04	-8,98	-10,51	-7,26	-
2	$^2J_{C2H3}$	$\sigma_{C1H3} \rightarrow \sigma^*_{C2Br6}$	6,28	-0,34	-0,69	17,59	16,56	18,07	15,76
3	$^2J_{C2H4}$	$\sigma_{C1H4} \rightarrow \sigma^*_{C2H5}$	3,12	-0,37	-0,86	-0,02	-1,25	2,40	0,00
4	$^2J_{C1H5}$	$\sigma_{C2H5} \rightarrow \sigma^*_{C1Br4}$	6,28	-0,11	-0,83	8,36	7,43	10,22	-

^a em Hz. ^b $^{total}J = FCJ + SDJ + PSOJ + DSOJ$. ^c kcal mol⁻¹.

Tabela 38. Valores experimentais (J_{exp})^a obtidos pela sequência PIP-HSQMBC-IPAP, teóricos de $^2J_{CH}$ ($^{total}J$)^b a nível de teoria PBE0 e SOPPA(CCSD)^b aplicando bases TZ2P e EPR-III respectivamente, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X)^c para compostos **5**, **6**, **7** e **8**.

Molécula	$^2J_{CH}$	Interação	E	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J	CCSD	J_{exp}
	$^2J_{C1H5}$	$\sigma_{C2H5}/\sigma_{C1H4}$	4,91	-0,49	-0,72	5,81	4,60	7,89	-
5	$^2J_{C2H3}$	$\sigma_{C1H3} \rightarrow \sigma^*_{C2Br6}$	7,44	-0,33	-1,21	8,65	7,11	7,83	-
	$^2J_{C2H4}$	$\sigma_{C1H4} \rightarrow \sigma^*_{C2H5}$	3,82	-0,31	-1,12	-8,55	-9,98	-7,09	-
6	$^2J_{C2H3}$	$\sigma_{C1H3} \rightarrow \sigma^*_{C2Br6}$	6,80	-0,09	-0,86	16,05	15,10	16,38	14,83
7	$^2J_{C2H4}$	$\sigma_{C1H4} \rightarrow \sigma^*_{C2H5}$	3,43	-0,09	-0,97	-0,87	-1,91	2,09	0,71
8	$^2J_{C1H5}$	$\sigma_{C2H5} \rightarrow \sigma^*_{C1Br4}$	7,03	0,33	-1,07	7,09	6,36	8,73	-

^a em Hz. ^b $^{total}J = FCJ + SDJ + PSOJ + DSOJ$. ^c kcal mol⁻¹.

Tabela 39. Valores experimentais (J_{exp})^a obtidos pela sequência PIP-HSQMBC-IPAP, teóricos de ${}^2J_{\text{CH}}$ ($\text{total } J$)^b a nível de teoria PBE0 e SOPPA(CCSD)^b aplicando bases TZ2P e EPR-III respectivamente, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X)^c para compostos **9-12**.

Molécula	${}^2J_{\text{CH}}$	Interação	E	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J	J_{exp}
	${}^2J_{\text{C1H5}}$	$\sigma_{\text{C2H5}}/\sigma_{\text{C1H4}}$	5,20	-0,41	-0,86	3,54	2,27	-
9	${}^2J_{\text{C2H3}}$	$\sigma_{\text{C1H3}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2I6}}$	7,30	-0,29	-1,22	6,18	4,68	-
	${}^2J_{\text{C2H4}}$	$\sigma_{\text{C1H4}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2H5}}$	3,98	-0,23	-1,11	-7,60	-8,94	-
10	${}^2J_{\text{C2H3}}$	$\sigma_{\text{C1H3}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2I6}}$	7,42	0,04	-0,98	11,72	10,78	10,53
11	${}^2J_{\text{C2H4}}$	$\sigma_{\text{C1H4}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2H5}}$	3,98	0,07	-1,00	-2,08	-3,01	1,77
12	${}^2J_{\text{C1H5}}$	$\sigma_{\text{C2H5}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1I4}}$	7,76	0,53	-1,12	4,41	3,82	-

^a em Hz. ^b $\text{total } J = \text{FC } J + \text{SD } J + \text{PSO } J + \text{DSO } J$. ^c kcal mol⁻¹.

Tabela 40. Valores teóricos de ${}^2J_{\text{CH}}$ ($\text{total } J$)^a a nível de teoria PBE0/TZ2P, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X)^b para compostos **13-16**.

Molécula	${}^2J_{\text{CH}}$	Interação	E	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J
	${}^2J_{\text{C1H5}}$	$\sigma_{\text{C2H5}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1H4}}$	3,88	-0,59	-1,14	0,73	-0,99
13	${}^2J_{\text{C2H3}}$	$\sigma_{\text{C1H3}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2I6}}$	5,44	-0,59	-1,19	0,10	-1,68
	${}^2J_{\text{C2H4}}$	$\sigma_{\text{C1H4}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2H5}}$	3,56	-0,57	-1,31	-1,48	-3,35
14	${}^2J_{\text{C2H3}}$	$\sigma_{\text{C1H3}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2I6}}$	6,29	-0,45	-1,23	0,32	-1,36
15	${}^2J_{\text{C2H4}}$	$\sigma_{\text{C1H4}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2H5}}$	3,98	-0,45	-1,32	0,32	-1,45
16	${}^2J_{\text{C1H5}}$	$\sigma_{\text{C2H5}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1I4}}$	6,71	-0,32	-1,43	-0,42	-2,17

^a em Hz. ^b kcal mol⁻¹.

Tabela 41. Valores teóricos de ${}^2J_{\text{CH}}$ (${}^{\text{total}}J$)^a a nível de teoria PBE0/TZ2P, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X)^b para compostos 17-20.

Molécula	${}^2J_{\text{CH}}$	Interação	E	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J
	${}^2J_{\text{C1H5}}$	$\sigma_{\text{C2H5}}/\sigma_{\text{C1H4}}$	5,30	-0,63	-1,07	-4,24	-5,94
17	${}^2J_{\text{C2H3}}$	$\sigma_{\text{C1H3}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2I6}}$	5,20	-0,55	-1,17	1,26	-0,46
	${}^2J_{\text{C2H4}}$	$\sigma_{\text{C1H4}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2H5}}$	3,60	-0,57	-1,12	-4,01	-5,70
18	${}^2J_{\text{C2H3}}$	$\sigma_{\text{C1H3}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2I6}}$	4,79	-0,46	-1,09	-1,99	-3,53
19	${}^2J_{\text{C2H4}}$	$\sigma_{\text{C1H4}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2H5}}$	3,20	-0,48	-1,06	-6,74	-8,27
20	${}^2J_{\text{C1H5}}$	$\sigma_{\text{C2H5}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1I4}}$	4,76	-0,32	-1,10	-4,77	-6,18

^a em Hz. ^b kcal mol⁻¹.

Tabela 42. Valores teóricos de ${}^2J_{\text{CH}}$ (${}^{\text{total}}J$)^a a nível de teoria PBE0/TZ2P, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X)^b para compostos 21-24.

Molécula	${}^2J_{\text{CH}}$	Interação	E	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J
	${}^2J_{\text{C1H5}}$	$\sigma_{\text{C2H5}}/\sigma_{\text{C1H4}}$	4,17	-0,60	-0,70	8,79	7,49
21	${}^2J_{\text{C2H3}}$	$\sigma_{\text{C1H3}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2I6}}$	6,61	-0,48	-1,14	7,45	5,84
	${}^2J_{\text{C2H4}}$	$\sigma_{\text{C1H4}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2H5}}$	3,23	-0,52	-1,18	-6,60	-8,29
22	${}^2J_{\text{C2H3}}$	$\sigma_{\text{C1H3}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2I6}}$	5,65	-0,38	-0,75	16,47	15,35
23	${}^2J_{\text{C2H4}}$	$\sigma_{\text{C1H4}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2H5}}$	2,68	-0,42	-1,14	3,14	1,58
24	${}^2J_{\text{C1H5}}$	$\sigma_{\text{C2H5}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1I4}}$	4,53	-0,23	-1,06	13,30	12,00

^a em Hz. ^b kcal mol⁻¹.

Tabela 43. Valores teóricos de ${}^2J_{\text{CH}}$ (${}^{\text{total}}J$)^a a nível de teoria PBE0/TZ2P, orbitais envolvidos na transmissão do acoplamento e sua energia (E^2 ou E^X)^b para compostos 25-28.

Molécula	${}^2J_{\text{CH}}$	Interação	E	DSO J	PSO J	FC+SD J	total J
	${}^2J_{\text{C1H5}}$	$\sigma_{\text{C2H5}}/\sigma_{\text{C1H4}}$	4,50	-0,58	-0,79	3,24	1,88
25	${}^2J_{\text{C2H3}}$	$\sigma_{\text{C1H3}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2I6}}$	6,54	-0,51	-1,08	3,76	2,17
	${}^2J_{\text{C2H4}}$	$\sigma_{\text{C1H4}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2H5}}$	3,37	-0,53	-1,15	-2,75	-4,43
26	${}^2J_{\text{C2H3}}$	$\sigma_{\text{C1H3}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2I6}}$	5,15	-0,44	-0,90	7,35	6,02
27	${}^2J_{\text{C2H4}}$	$\sigma_{\text{C1H4}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C2H5}}$	3,33	-0,41	-1,12	-1,12	-3,08
28	${}^2J_{\text{C1H5}}$	$\sigma_{\text{C2H5}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C1I4}}$	5,65	-0,26	-1,11	6,54	5,17

^a em Hz. ^b kcal mol⁻¹.

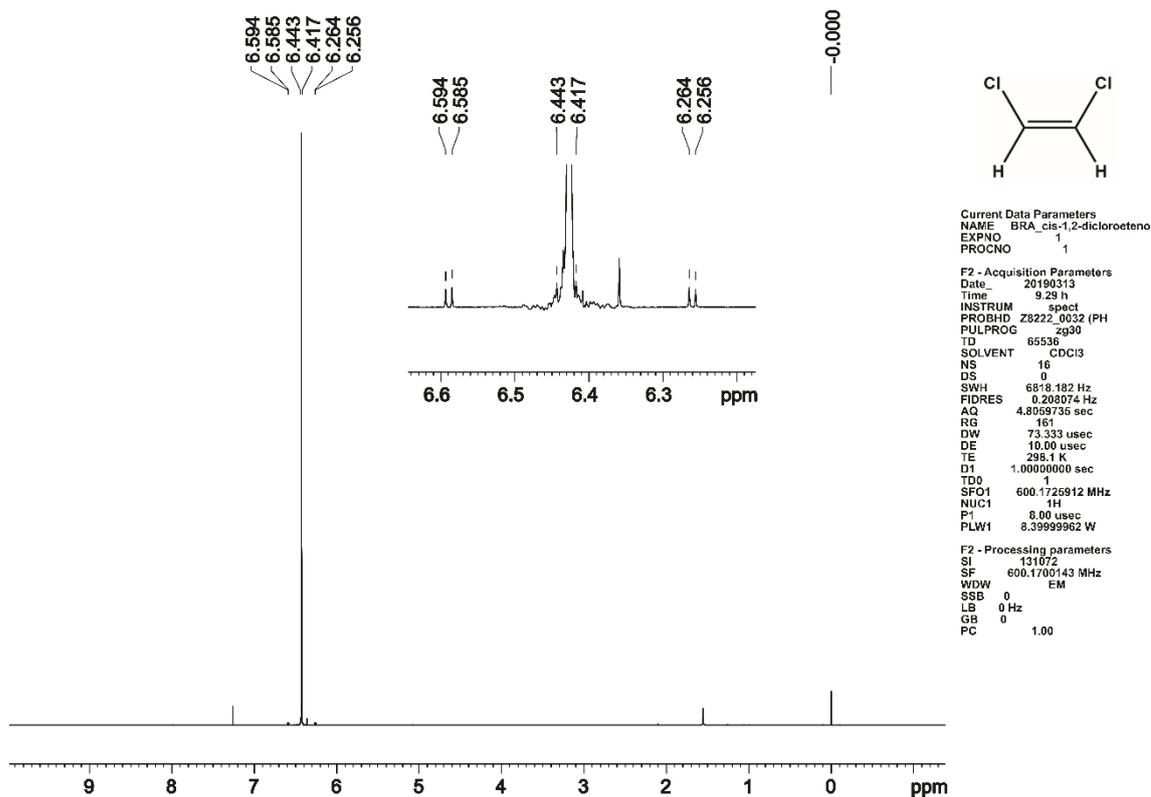
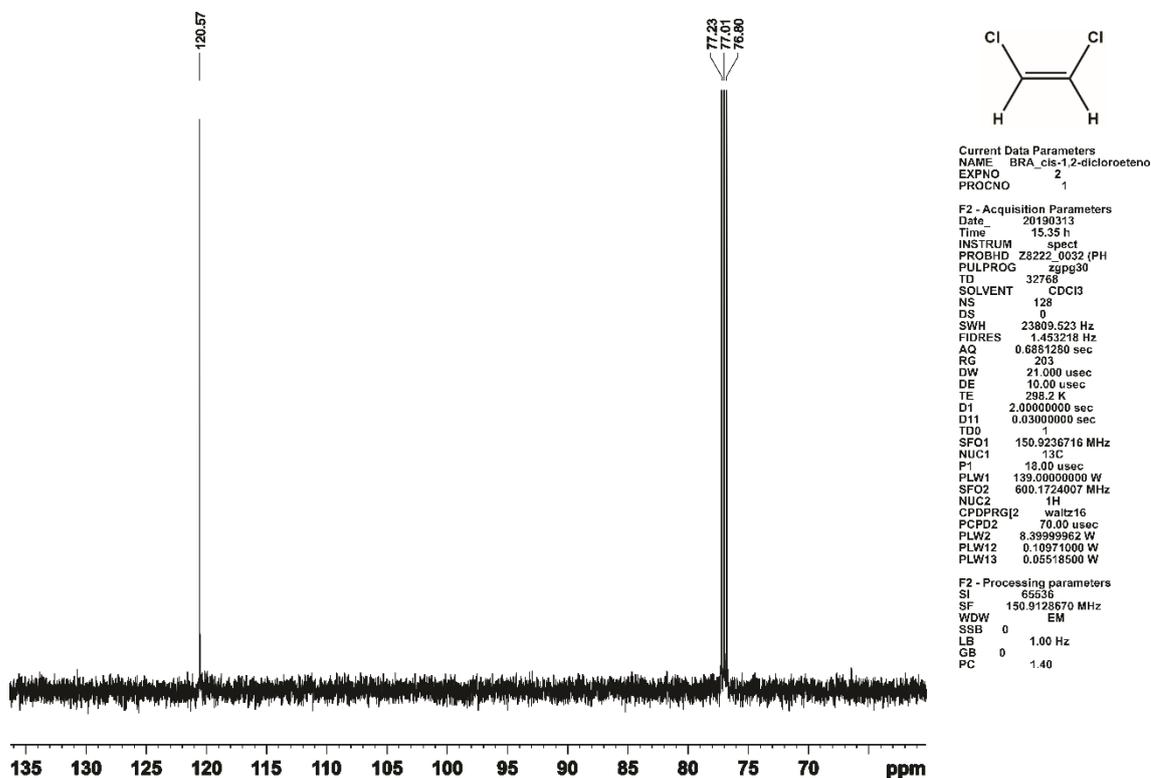
7.5 OCUPÂNCIA E CARÁTER S

Tabela 44. Ocupância para moléculas **1-28**, em que X nas ligações podem ser hidrogênio (H) ou substituinte X (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂), isso dependerá da substituição da molécula em questão. A numeração conforme figura 24.

Nº	σ_{C1-X3}	σ_{C1-X4}	σ_{C2-H5}	σ_{C2-X6}	$\sigma_{C1=C2}$	σ^*_{C1-X3}	σ^*_{C1-X4}	σ^*_{C2-H5}	σ^*_{C2-X6}	$\sigma^*_{C1=C2}$
1	1,973	1,985	1,986	1,990	1,996	0,008	0,008	0,025	0,028	0,013
2	1,976	1,991	1,976	1,991	1,995	0,021	0,020	0,021	0,020	0,029
3	1,984	1,986	1,986	1,984	1,996	0,020	0,021	0,021	0,020	0,023
4	1,984	1,990	1,976	1,985	1,997	0,052	0,052	0,021	0,018	0,039
5	1,970	1,984	1,985	1,987	1,996	0,010	0,010	0,022	0,031	0,011
6	1,973	1,987	1,973	1,987	1,996	0,020	0,026	0,020	0,026	0,026
7	1,976	1,985	1,985	1,976	1,996	0,028	0,019	0,019	0,028	0,020
8	1,974	1,984	1,973	1,978	1,996	0,058	0,056	0,020	0,026	0,036
9	1,970	1,985	1,984	1,983	1,996	0,012	0,011	0,021	0,030	0,011
10	1,969	1,983	1,969	1,983	1,996	0,020	0,031	0,020	0,031	0,026
11	1,967	1,984	1,984	1,967	1,995	0,036	0,020	0,020	0,036	0,020
12	1,960	1,978	1,968	1,969	1,996	0,060	0,057	0,021	0,039	0,038
13	1,985	1,988	1,978	1,987	1,992	0,009	0,011	0,018	0,012	0,007
14	1,975	1,989	1,975	1,989	1,990	0,016	0,014	0,016	0,014	0,012
15	1,985	1,979	1,979	1,985	1,990	0,009	0,019	0,019	0,009	0,011
16	1,979	1,984	1,975	1,987	1,988	0,016	0,022	0,017	0,011	0,018
17	1,983	1,988	1,969	1,989	1,984	0,007	0,008	0,018	0,031	0,006
18	1,966	1,989	1,966	1,989	1,976	0,015	0,029	0,015	0,029	0,012
19	1,986	1,970	1,970	1,986	1,975	0,027	0,016	0,016	0,027	0,011
20	1,976	1,978	1,966	1,986	1,968	0,037	0,039	0,014	0,026	0,019
21	1,980	1,985	1,987	1,995	1,996	0,004	0,007	0,025	0,020	0,119
22	1,983	1,996	1,983	1,996	1,990	0,019	0,012	0,019	0,012	0,020
23	1,993	1,987	1,987	1,993	1,995	0,008	0,023	0,023	0,008	0,080
24	1,994	1,995	1,985	1,992	1,992	0,029	0,036	0,024	0,006	0,035
25	1,982	1,987	1,977	1,994	1,991	0,005	0,008	0,019	0,015	0,049
26	1,979	1,993	1,979	1,993	1,988	0,014	0,011	0,014	0,011	0,013
27	1,993	1,979	1,979	1,993	1,988	0,011	0,014	0,014	0,011	0,013
28	1,990	1,991	1,979	1,990	1,989	0,026	0,028	0,019	0,008	0,034

Tabela 45. Caráter s (1-28), em que X nas ligações podem ser hidrogênio (H) ou substituinte X (X = Cl, Br, I, CH₃, CN, OH e NH₂). Numeração conforme figura 24.

	Caráter s (%)							
	σ_{C2H5}		σ_{C1X3}		σ_{C1X4}		σ_{C2X6}	
	C2(σ_{C2H5})	C1(σ_{CC})	C1(σ_{C1X3})	C1(σ_{CC})	C1(σ_{C1X4})	C1(σ_{CC})	C2(σ_{C2X6})	C1(σ_{CC})
1	33,17	39,08	30,18	39,08	30,79	39,08	23,74	39,08
2	32,98	41,95	32,98	41,95	25,07	41,95	25,08	41,95
3	33,44	41,85	24,73	41,85	33,44	41,85	24,79	41,85
4	33,01	44,67	27,34	44,67	27,85	44,67	25,76	44,67
5	33,95	39,55	29,99	39,55	30,54	39,55	22,61	39,55
6	33,33	42,72	33,33	42,72	23,93	42,72	23,93	42,72
7	34,10	42,64	23,23	42,64	34,10	42,64	23,23	42,64
8	33,10	45,76	26,60	45,76	27,55	45,76	24,35	45,76
9	33,87	43,08	29,87	43,08	30,05	43,08	23,07	43,08
10	33,01	43,19	33,01	43,19	23,84	43,19	23,83	43,19
11	33,62	43,11	23,30	43,11	33,61	43,11	23,30	43,11
12	32,45	45,90	26,47	45,90	27,70	45,90	23,81	45,90
13	28,02	40,08	29,87	40,08	30,04	40,08	32,72	40,08
14	27,40	39,69	27,40	39,69	32,92	39,69	32,92	39,69
15	27,82	39,52	32,67	39,52	27,83	39,52	32,69	39,52
16	27,09	40,00	30,12	40,00	30,80	40,00	32,89	40,00
17	29,88	39,06	30,19	39,06	30,78	39,06	30,22	39,06
18	29,64	39,32	29,64	39,32	31,02	39,32	31,02	39,32
19	30,28	39,08	30,63	39,08	30,28	39,08	30,63	39,08
20	29,94	38,68	30,33	38,68	30,86	38,68	31,35	38,68
21	31,06	38,09	30,48	38,09	31,37	38,09	27,18	38,09
22	31,77	40,39	31,77	40,39	28,02	40,39	28,02	40,39
23	32,23	27,64	27,92	27,64	32,17	27,64	27,92	27,64
24	34,48	38,28	29,36	38,28	28,20	38,28	27,46	38,28
25	28,58	29,59	30,59	29,59	30,79	29,59	30,71	29,59
26	30,40	39,47	30,41	39,47	30,29	39,47	30,29	39,47
27	29,07	38,41	31,03	38,41	30,42	38,41	30,95	38,41
28	29,74	38,73	30,49	38,73	29,48	38,73	31,29	38,73

7.6 ESPECTROS de ^1H , ^{13}C e PIP-HSQMBC-IPAPFigura 42. Espectro de RMN de ^1H do isômero *cis*-1,2-dicloroeteno em CDCl_3 .Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C desacoplado do isômero *cis*-1,2-dicloroeteno em CDCl_3 .

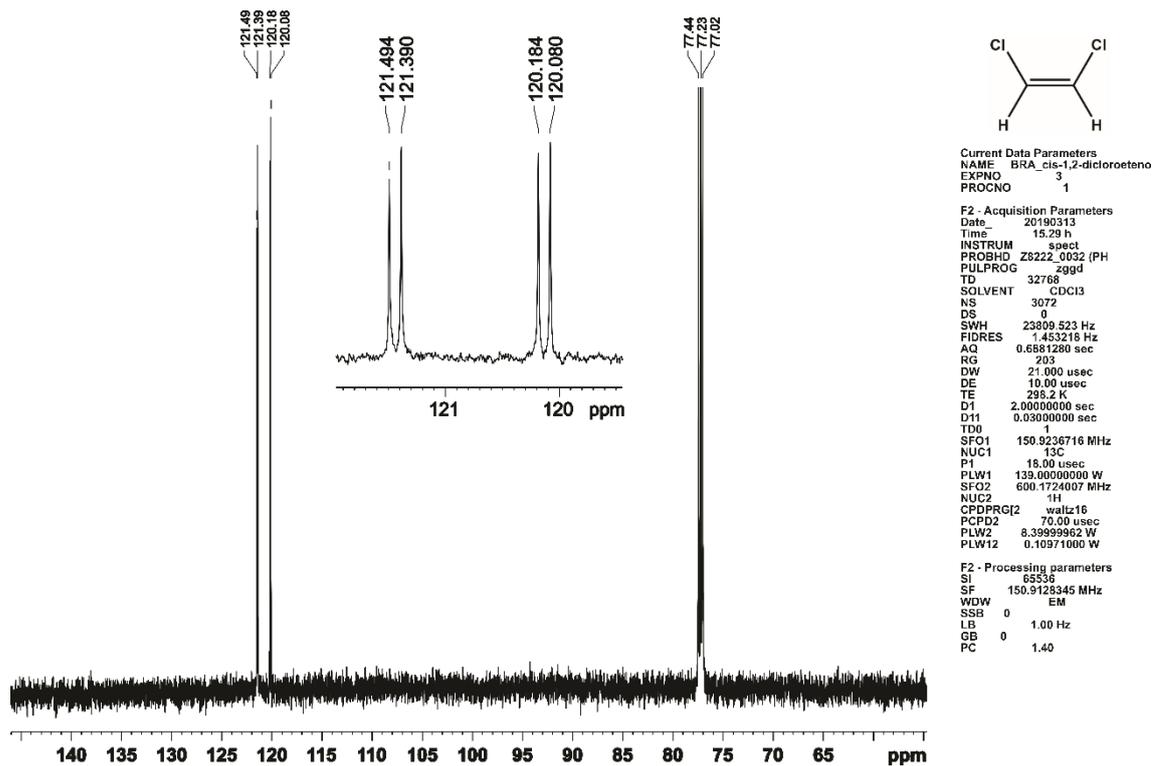
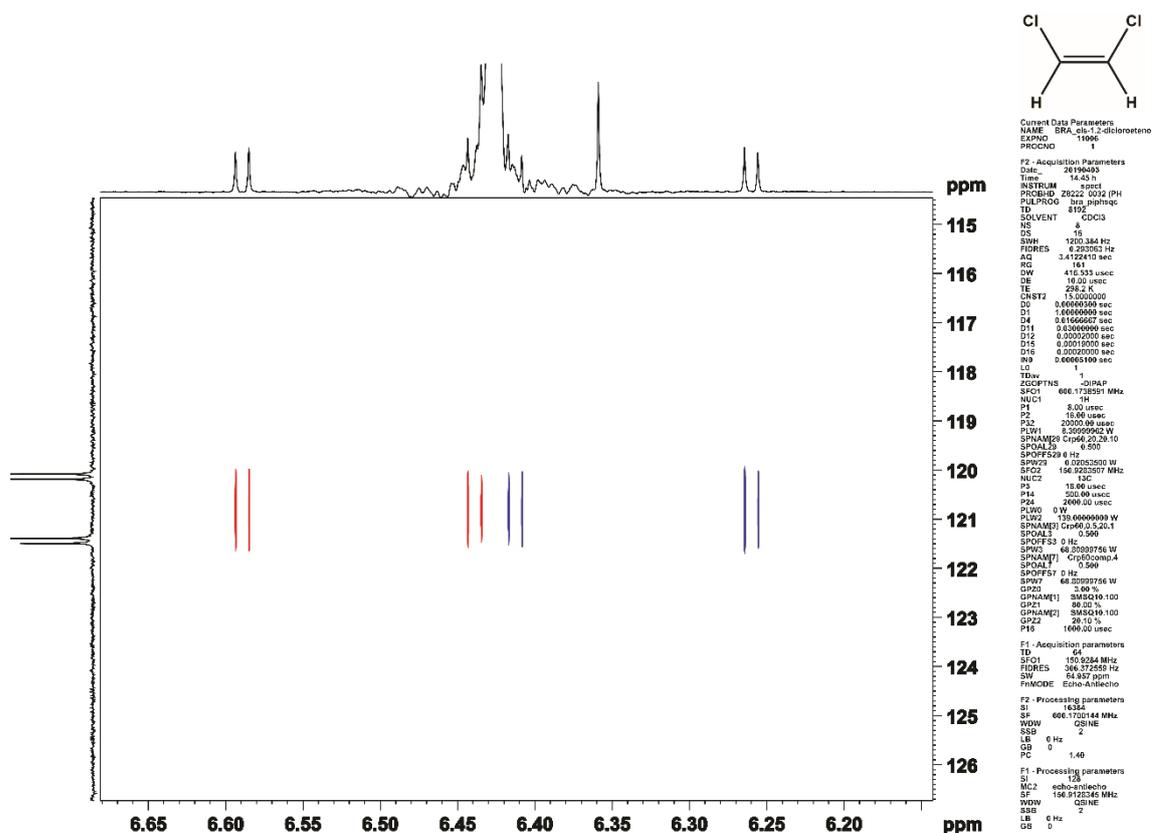


Figura 44. Espectro de RMN de ^{13}C acoplado do isômero *cis*-1,2-dicloroeteno em CDCl_3 .



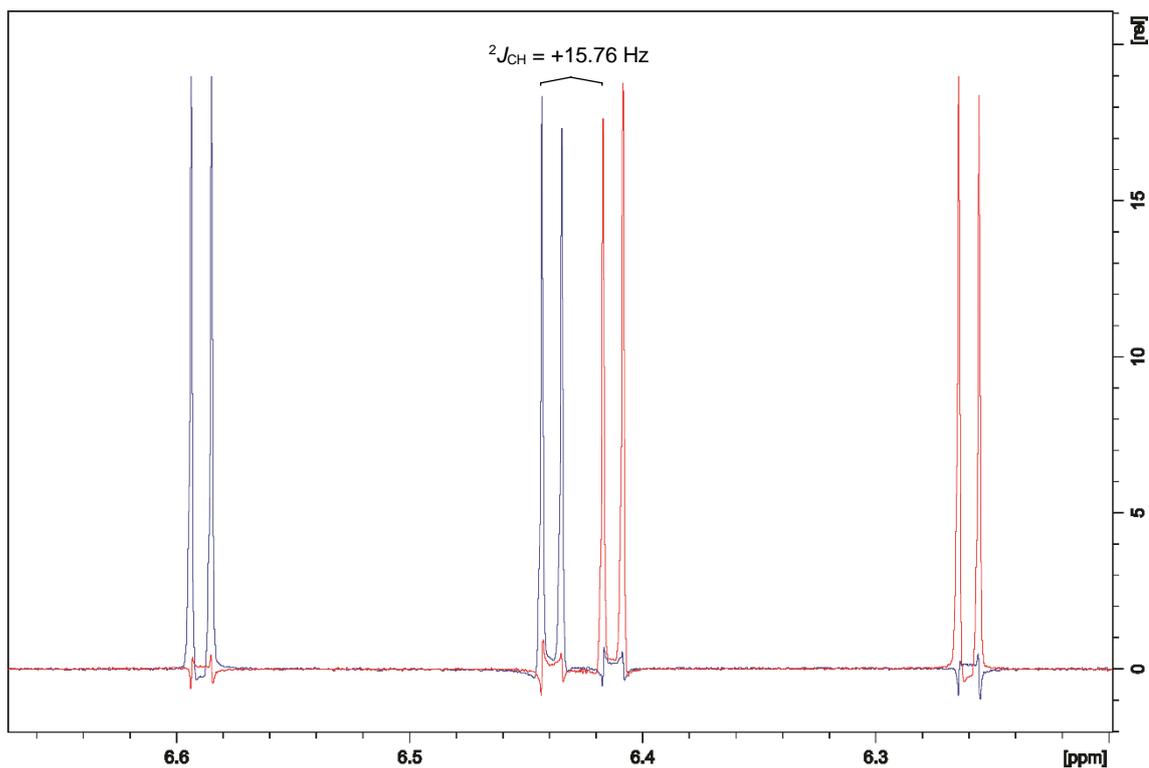


Figura 46. Ampliação do sinal ${}^2J_{\text{CH}}$ da projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os *slices* (IP+AP/IP-AP) para *cis*-1,2-dicloroeteno com valores de ${}^2J_{\text{CH}} = +15,76$ Hz.

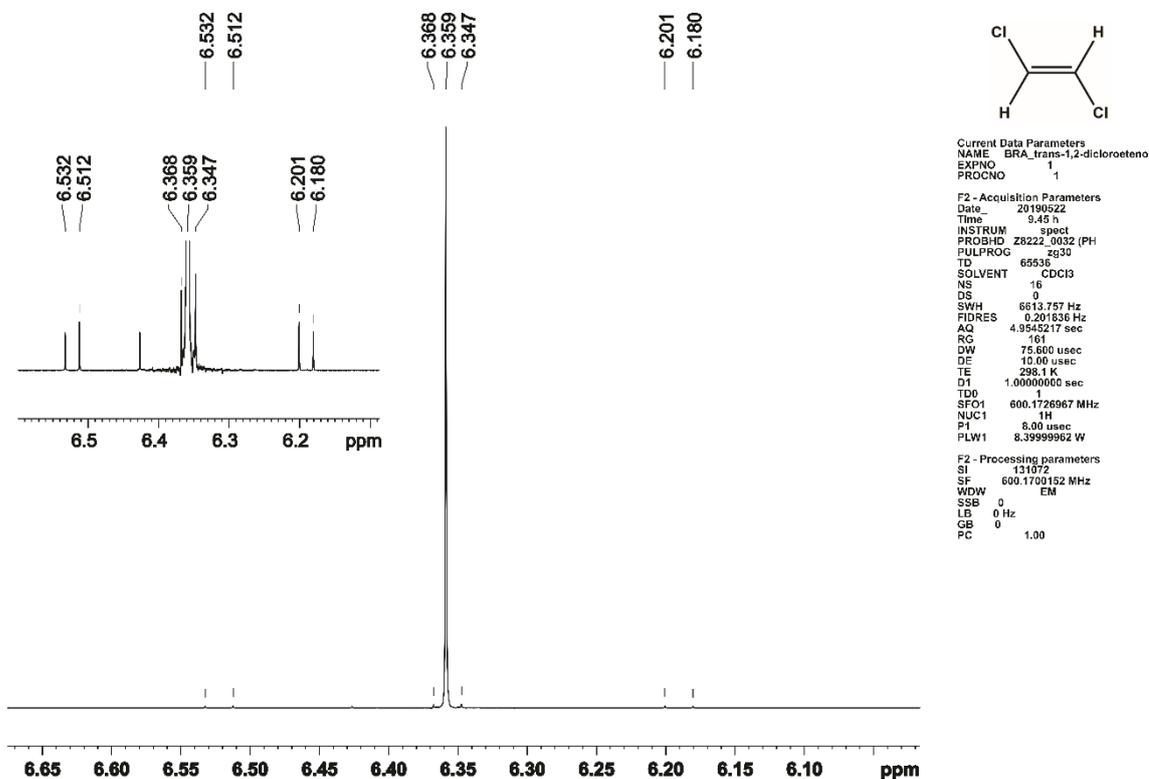


Figura 47. Espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ do isômero *trans*-1,2-dicloroeteno em CDCl_3 .

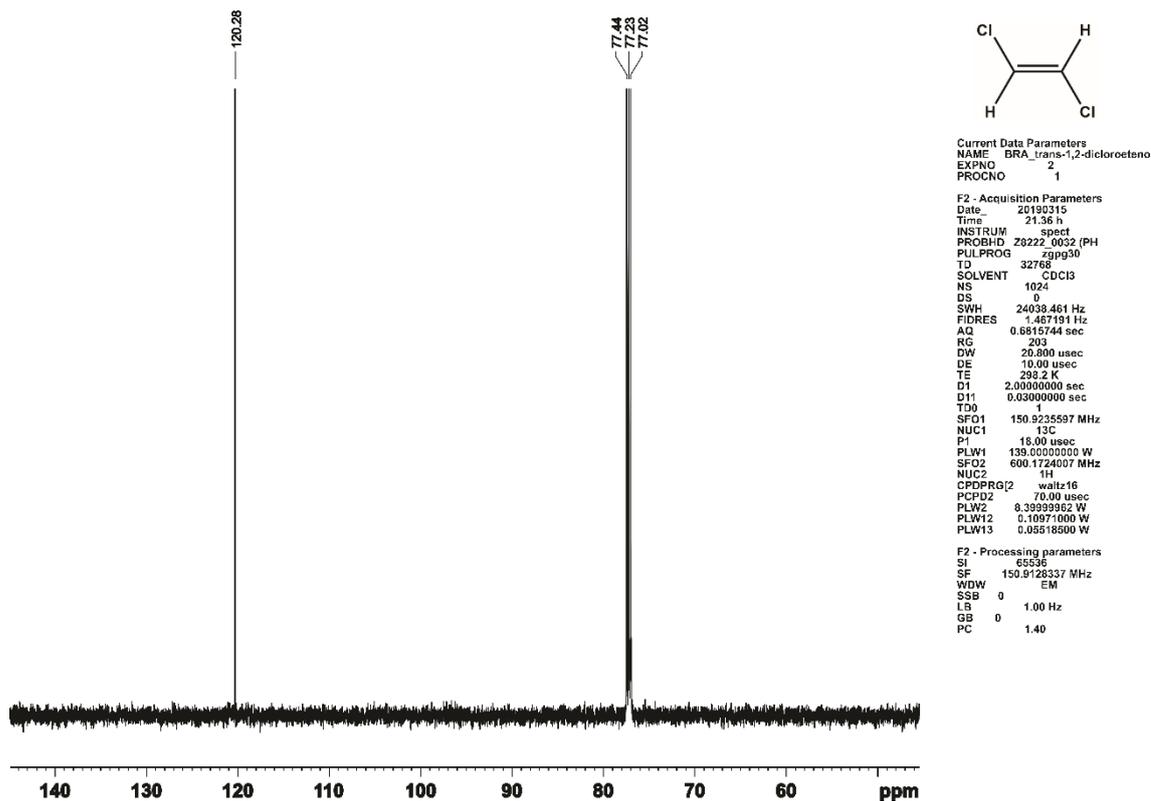


Figura 48. Espectro de RMN de ^{13}C desacoplado do isômero *trans*-1,2-dicloroeteno em CDCl_3 .

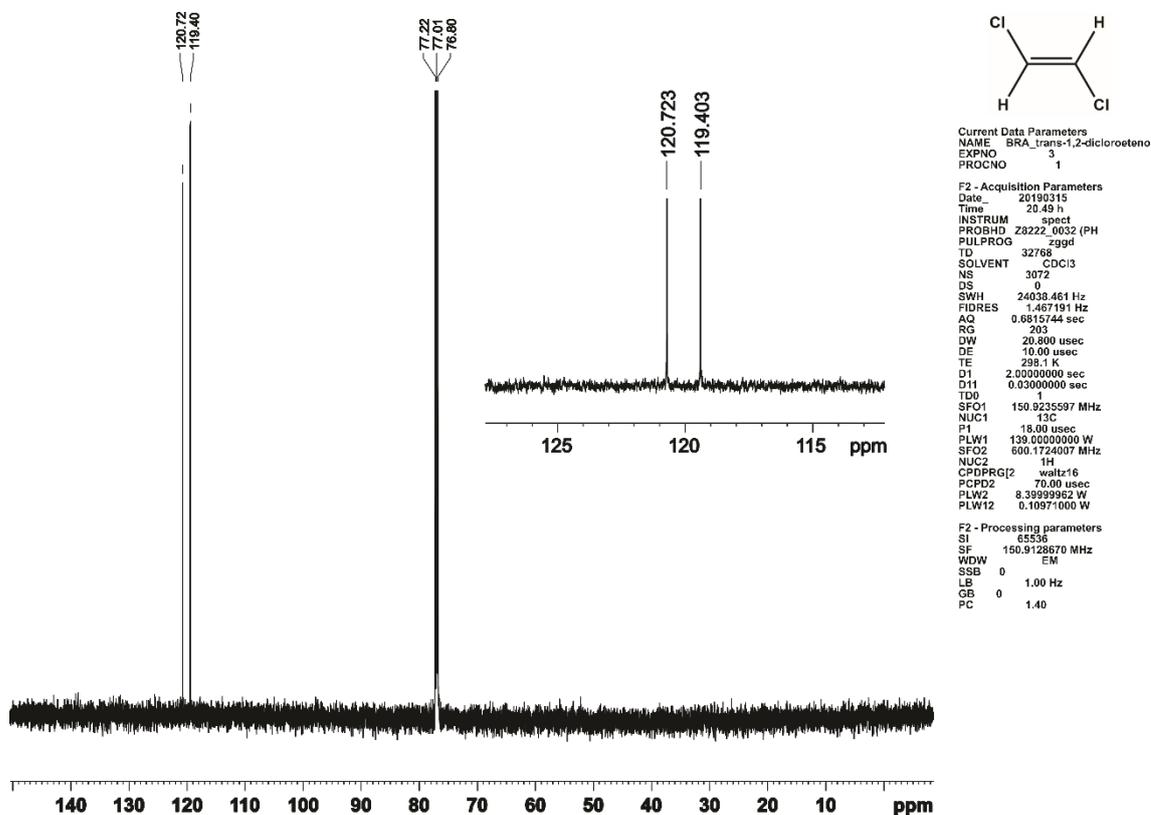


Figura 49. Espectro de RMN de ^{13}C acoplado do isômero *trans*-1,2-dicloroeteno em CDCl_3 .

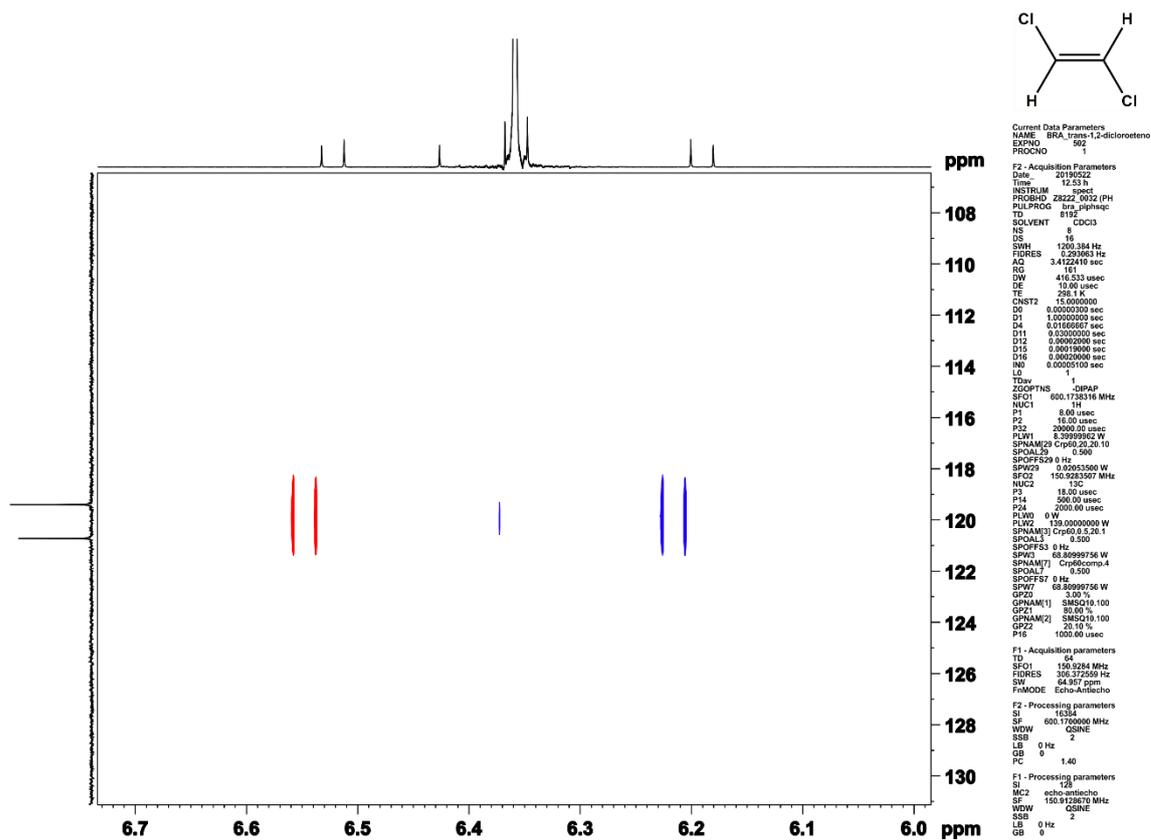


Figura 50. Mapa de contorno de PIP-HSQMBC-IPAP para o isômero *trans*-1,2-dicloroeteno.

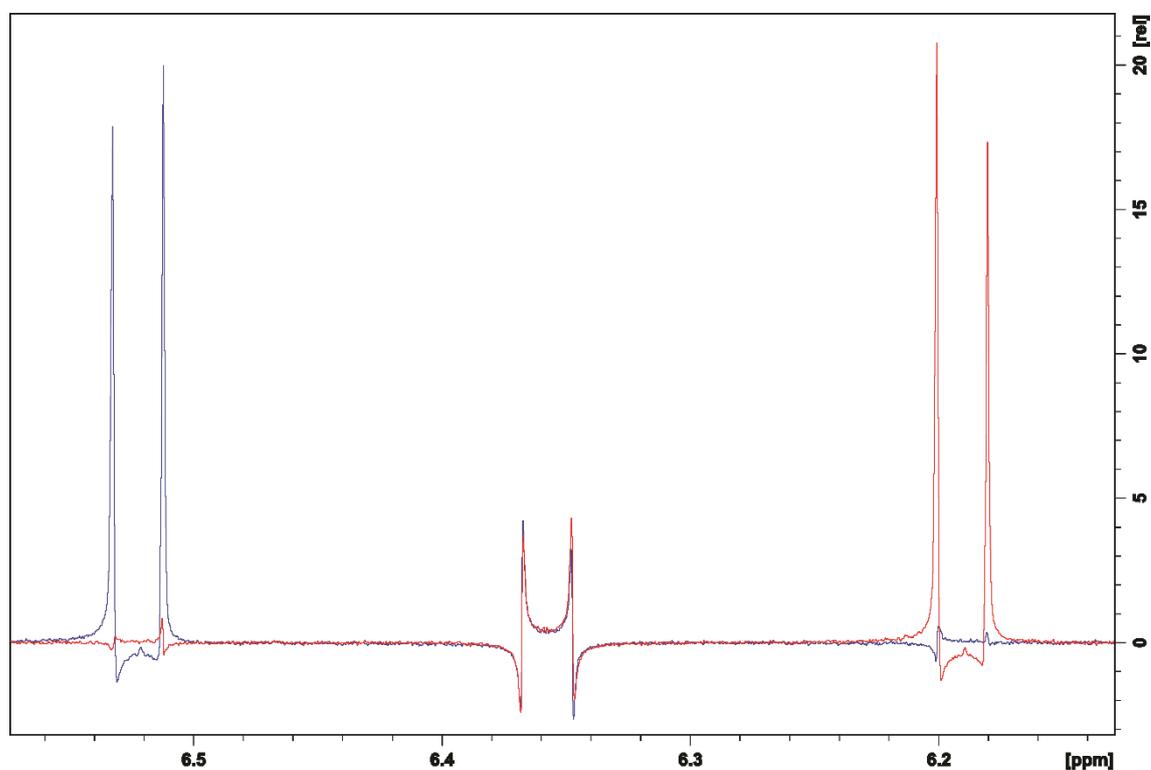


Figura 51. Projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os *slices* (IP+AP/IP-AP) para *trans*-1,2-dicloroeteno com valores de $^2J_{CH} = 0$ Hz.

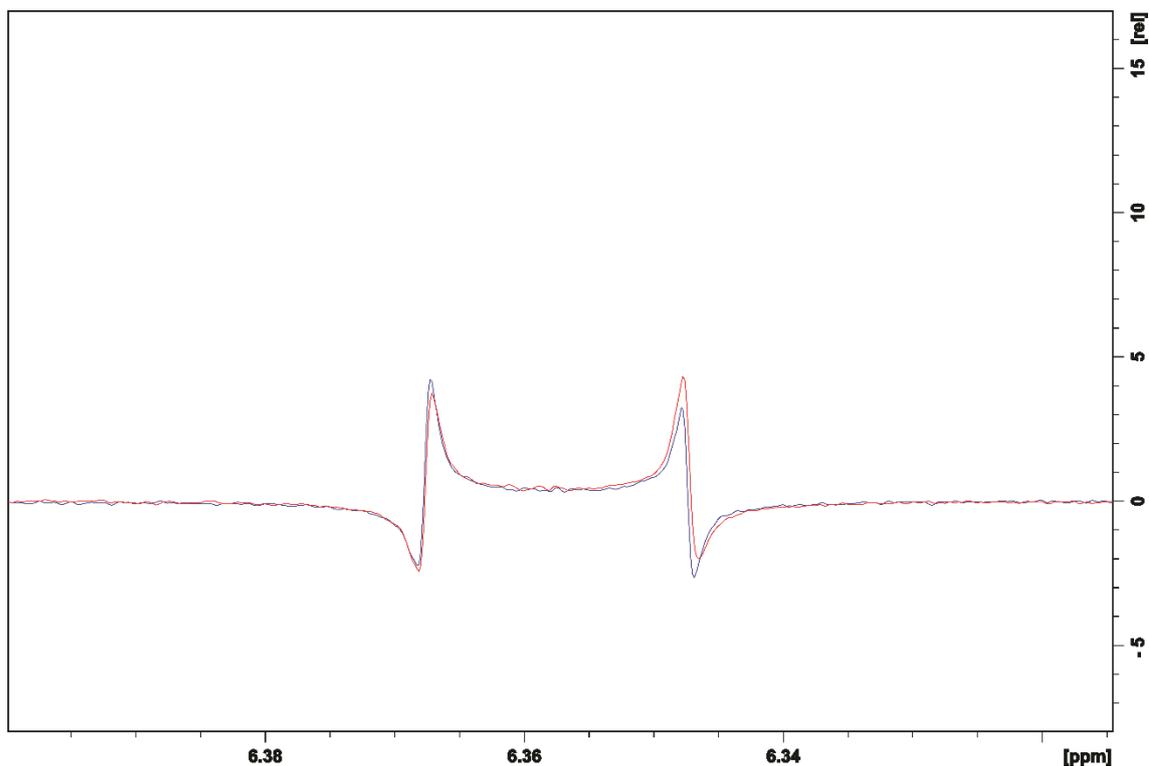


Figura 52. Ampliação do sinal $^2J_{CH}$ da projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os *slices* (IP+AP/IP-AP) para *trans*-1,2-dicloroeteno com valores de $^2J_{CH} = 0$ Hz.

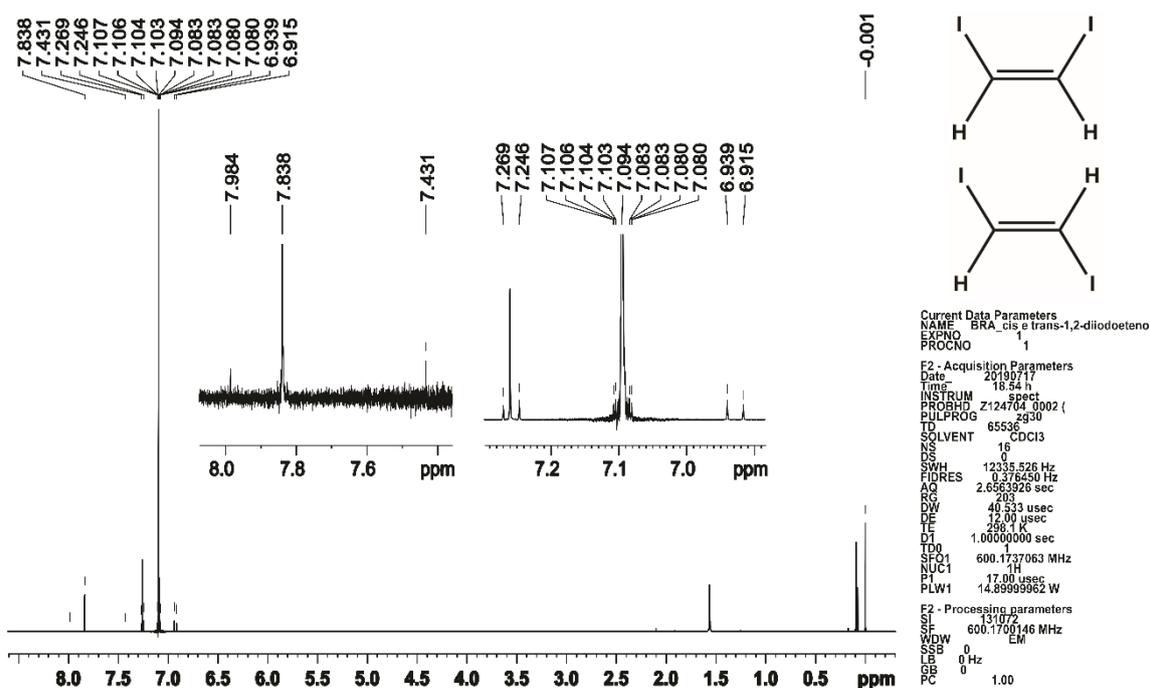


Figura 53. Espectro de RMN de 1H dos isômeros *cis* e *trans* da mistura 1,2-diiodoeteno em $CDCl_3$.

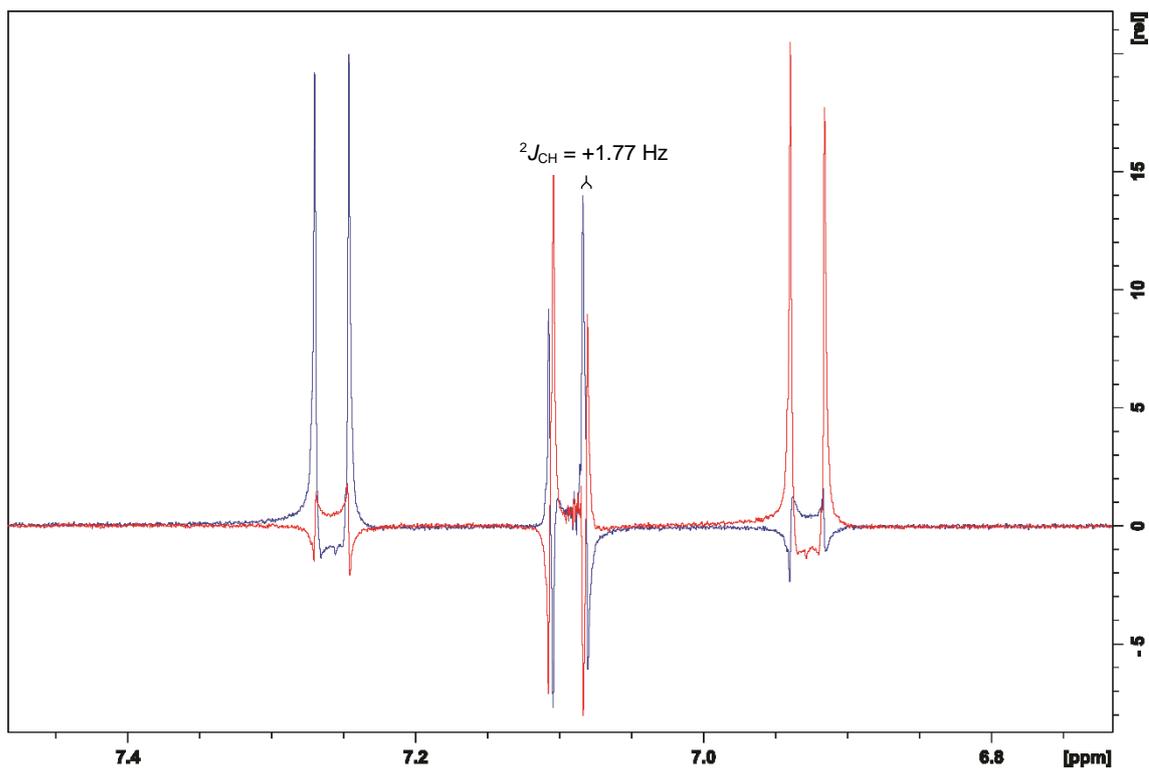


Figura 56. Projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os *slices* (IP+AP/IP-AP) para *trans*-1,2-diiodoeteno com valores de ${}^2J_{CH} = +1,77 \text{ Hz}$.

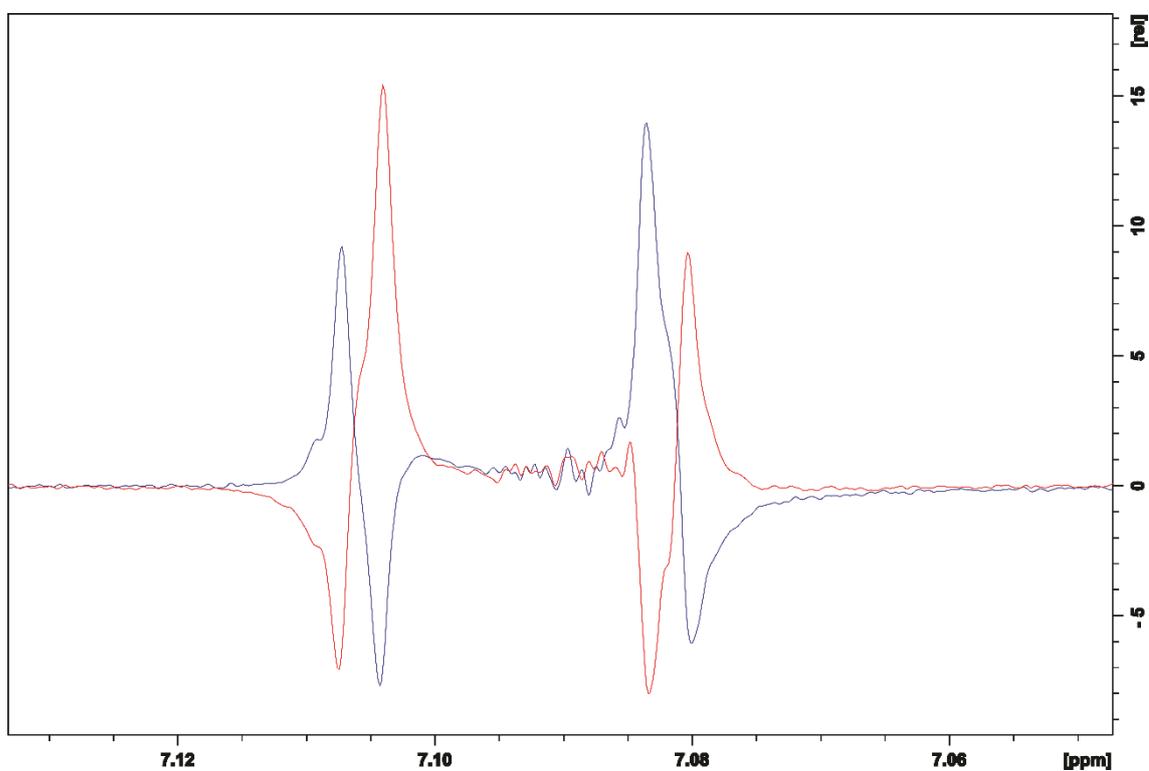


Figura 57. Ampliação do sinal ${}^2J_{CH}$ da projeção RMN 1D para PIP-HSQMBC-IPAP, destacando os *slices* (IP+AP/IP-AP) para *trans*-1,2-diiodoeteno com valor de ${}^2J_{CH} = +1,77 \text{ Hz}$.