

# Deslocamento químico de $^1\text{H}$ em alguns compostos gem-difuncionais: norcânforas 3-*endo* e 3-*exo*-substituídas

Rodolfo Tormena (IC), Gisele F. Gauze (PG) e Ernani A. Basso (PQ)\*.

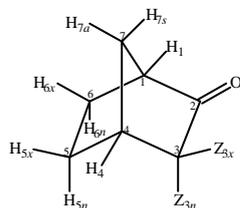
Universidade Estadual de Maringá – Av. Colombo, 5790 – Zona 7, Maringá – PR, CEP: 87020-900.

\*eabasso@uem.br

Palavras Chave:  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, norcamphors, NMR calculations

## Introdução

Derivados da cânfora são usualmente utilizados para estudo de deslocamento químico ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$ , devido ao fato de uma geometria rígida e todos os protons serem não-equivalentes. Cálculos de deslocamento químico de  $^1\text{H}$  para estes compostos foram realizados através do programa CHARGE, os quais mostraram boa concordância com os resultados experimentais.<sup>1,2</sup> Para tais cálculos, norcânforas são melhores modelos, pois não possuem os três grupos metil ligados nos C-1 e C-7, não havendo assim uma interação estérica adicional com o substituinte no C-3. Neste trabalho, os dados de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos experimentalmente para norcânforas 3-substituídas (Fig. 1), foram comparados com os calculados pelo programa CHARGE e pelo método GIAO.



- |  |  |   |
|--|--|---|
| 1: $Z_{3x}=\text{H}; Z_{3n}=\text{H}$  | 5: $Z_{3x}=\text{H}; Z_{3n}=\text{Br}$ | 9: $Z_{3x}=\text{SMe}; Z_{3n}=\text{H}$   |
| 2: $Z_{3x}=\text{Cl}; Z_{3n}=\text{H}$ | 6: $Z_{3x}=\text{I}; Z_{3n}=\text{H}$  | 10: $Z_{3x}=\text{H}; Z_{3n}=\text{SMe}$  |
| 3: $Z_{3x}=\text{H}; Z_{3n}=\text{Cl}$ | 7: $Z_{3x}=\text{H}; Z_{3n}=\text{I}$  | 11: $Z_{3x}=\text{SeMe}; Z_{3n}=\text{H}$ |
| 4: $Z_{3x}=\text{Br}; Z_{3n}=\text{H}$ | 8: $Z_{3x}=\text{OH}; Z_{3n}=\text{H}$ | 12: $Z_{3x}=\text{H}; Z_{3n}=\text{SeMe}$ |

Figura 1. Compostos estudados

## Resultados e Discussão

Todas as estruturas foram minimizadas usando o programa Gaussian 98<sup>3</sup>. Para os derivados SME e SeMe foram construídas superfícies de energia potencial (diedro,  $\text{CH}_3\text{-Z-C}_3\text{-C}_2$ ) para determinar as conformações de mínimo de energia. Os melhores resultados dos cálculos de deslocamento químico usando o programa CHARGE7, foram obtidos com as estruturas otimizadas em B3LYP/6-311+G(d,p) para Cl, Br, OH, SME e SeMe. Os cálculos GIAO foram realizados usando B3LYP/6-311++G(d,p) Para a iodonorcânfora foi usado o conjunto de bases recomendado para átomos pesados, LanL2DZ<sup>6</sup>.

Em geral, existe uma boa concordância entre os deslocamentos químicos observados e os calculados pelo programa CHARGE, exceto para os prótons 3-

*endo* e 3-*exo* que apresentaram desvios acima de 0,5 ppm. Os derivados SME e SeMe apresentaram os maiores desvios, pois estes substituintes possuem uma mobilidade conformacional que afeta os deslocamentos. Contudo, o erro r.m.s para cada composto ficou na faixa de 0,09 a 0,18. Os deslocamentos químicos calculados com o método GIAO foram, na maioria dos casos, menos exatos que os obtidos pelo programa CHARGE. O conjunto de bases LanL2DZ, usado para os compostos de iodo não forneceu bons resultados e não deve ser utilizados para cálculos de RMN de  $^1\text{H}$ .

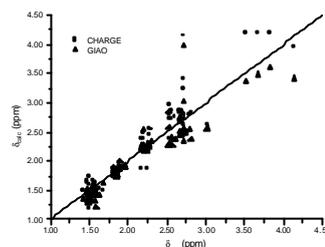


Figura 2. Deslocamentos químicos de  $^1\text{H}$  experimental vs calculado para norcânforas 3-*exo*-substituídas

Na Fig. 2, estão compilados os dados de  $\delta$   $^1\text{H}$  experimental vs os calculados para os derivados *exo*. O gráfico mostra que, em geral, os resultados obtidos como o programa CHARGE superestimam os deslocamentos químicos observados. Por outro lado, os  $\delta$   $^1\text{H}$  calculados usando o método GIAO são subestimados. Os erros r.m.s são 0,13 para o CHARGE e 0,20 para o GIAO. O programa CHARGE forneceu 65% dos dados mais próximos ao valor observado, enquanto que o método GIAO foi melhor em apenas 35% dos casos.

## Conclusões

O estudo comparativo nestes compostos dissubstituídos mostram que o programa CHARGE reproduz melhor os deslocamentos químicos observados que o método GIAO.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq e CENAPAD

<sup>1</sup> Abraham RJ, Ainger NJ. *J. Che. Soc. Perk. Trans. 2*, 1999; 441.

<sup>2</sup> Abraham RJ. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 1999; **35**: 85.

- <sup>3</sup> Pitzer, K. S.; Donath, W. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3213.
- <sup>4</sup> Frisch, M. J. *et al.* GAUSSIAN 98, Revision A.07. GAUSSIAN Inc. Pittsburgh, PA (1998).
- <sup>5</sup> Foresman JB, Frisch A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian: Pittsburgh, PA, 1993.