

Determinação teórica DFT/B3LYP das constantes de blindagem ^1H e ^{13}C para o 3-metilamino-1,2-propanodiol

Bianca C. Ramos (IC), Marcelo T. de Oliveira (PG) e Amary Cesar[†] (PQ). * yrra@zeus.qui.ufmg.br

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFMG – Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 – Belo Horizonte – MG, CEP 31270-901

Palavras Chave: 3-metilamino-1,2-propanodiol, deslocamento químico ^1H e ^{13}C , Cálculos DFT/B3LYP

Introdução

Cálculos DFT/B3LYP foram realizados para a determinação teórica das constantes de blindagem ^1H e ^{13}C da molécula do título. Um total de 54 conformações moleculares foram investigadas. Os átomos hidrogênio das hidroxilas foram posicionadas de forma a fazer as mais extensas redes de ligações de hidrogênio NH...OH, HN...HO e HO...HO. A análise para a(s) conformação(ões) da molécula encontrada em solução pode ser feita pela comparação simples entre os deslocamentos químicos dos ^1H diretamente ligados à cadeia carbônica e do ^{13}C determinados teórico e experimentalmente.

A molécula do aminodiol 3-metilamino-1,2-propanodiol (NMPD) exibe uma estrutura relativamente simples que pode ser considerada como um protótipo do aminotetrol N-metil Glucamina, $\text{CH}_3\text{NHCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_3\text{CH}_2\text{OH}$ que, complexado com antimônio(V), oferece bons resultados no tratamento da Leishmaniose.

As estruturas dos rotâmeros gerados para o NMPD foram otimizadas para as funções de base atômica 6-31G(d,p) enquanto que as constantes de blindagem ^1H , ^{13}C foram determinadas utilizando funções atômicas da qualidade 6-31++G(d,p) empregando as técnicas da teoria de resposta como implementadas no programa DALTON¹.

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra a estrutura do NMPD e os eixos de rotação que geraram os vários rotâmeros da molécula.

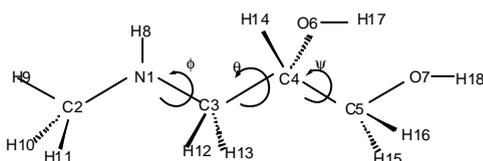


Figura 1. Estrutura do NMPD. (ϕ, θ, ψ) são os ângulos de rotação indicados.

Nas tabelas 1 e 2 são mostrados as energias e deslocamentos químicos para ^{13}C e ^1H , respectivamente, de algumas estruturas moleculares selecionadas. Os resultados mostram

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

que os deslocamentos químicos da estrutura **5** apresentam um excelente acordo com os resultados experimentais². Essa conformação não é, no entanto, a mais estável energeticamente. Uma média baseada na distribuição de Boltzmann é necessária, porém, para que as estruturas presentes em solução possam ser adequadamente definidas. Os resultados obtidos para os deslocamentos químicos do $^1\text{H}(\text{N})$ não foram satisfatórios. Isto é um indicativo que a molécula apresenta possivelmente um equilíbrio dinâmico para a troca entre os prótons NH e OH.

Tabela 1. Deslocamentos químicos de RMN ^{13}C e energia relativa de alguns rotâmeros do NMPD.

No	Estrutura			Energia (kJ/mol)	Deslocamento Químico ^{13}C (ppm)			
	ϕ	θ	ψ		C2	C3	C4	C5
1	-81°	-166°	-63°	0,0	36,4	57,1	71,2	72,6
2	-161°	-73°	173°	0,7	39,4	55,9	74,0	68,8
3	-173	173	177	11,9	39,7	61,9	80,9	70,7
4	-83	-171	32	18,5	36,5	55,6	71,9	69,8
5	65,9	65,4	70,0	24,3	36,4	54,8	69,0	66,0
6	-103	61,9	58,0	39,2	40,2	57,2	80,7	67,3
Experimental				-	36,1	54,4	70,3	65,1

Tabela 2. Deslocamentos químicos de RMN ^1H de alguns rotâmeros do NMPD.

Estrutura Número	H(Metil)	Deslocamento Químico ^1H (ppm)				
		H12	H13	H14	H15	H16
1	2,3	2,3	2,2	3,7	3,3	3,4
2	2,4	2,5	2,7	3,5	3,1	3,1
3	2,4	2,5	1,9	3,7	3,1	3,5
4	2,3	2,2	2,7	3,4	3,4	4,0
5	2,4	2,5	2,5	3,6	3,7	3,5
6	2,4	2,4	2,4	3,4	3,8	3,8
experimental	2,410	2,611	2,559	3,779	3,543	3,482

Agradecimentos

Financiamento parcial da FAPEMIG com uma bolsa IC à BCR.

¹ T. Helgaker, K. L. Bak, H. J. Aa. Jensen, P. Joergensen,, H. Koch, K. Mikkelsen, J. Olsen, K. Ruud, P. R. Taylor, and O. Vahtras: "DALTON a second-order MCSCF molecular property program", (2005).

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² www.aist.go.jp/RIODB/SPBS/cgi-bin/cre_index.cgi (visitada em 30 de Janeiro de 2007).