

Comparação entre modelos computacionais para cálculos de geometrias e energias dos conformeros de [2.2]ciclofanos.

João Francisco Lucon Junior (IC), Sergio Emanuel Galembeck (PQ)*. *segalemb@usp.br

Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto - SP.

Palavras Chave: ciclofanos, interações de dispersão, DFT.

Introdução

Os ciclofanos apresentam inúmeras aplicações importantes, e são úteis em síntese orgânica, química supramolecular e na construção de dispositivos para a ótica não linear.¹ A descrição computacional dos ciclofanos menores é dificultada pelas intensas interações transanulares.

O presente trabalho tem como objetivo procurar o método computacional que reproduza as geometrias experimentais desses compostos. Foram testados: B3LYP, B3LYP-VDW, M05-2X, M06-2X, X3LYP, X3LYP-VDW, com a base 6-31+G(d,p), RM1 e PM6. Foram analisadas também as estabilidades relativas.

Resultados e Discussão

Foram analisados: o [2.2]paraciclofano, o *anti*-[2.2]metaciclofano, o *sin*-[2.2] metaciclofano e o [2.2]metaparaciclofano.

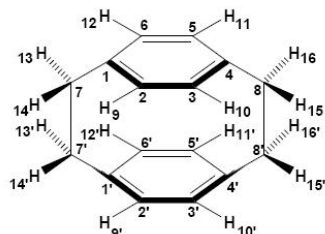


Figura 1. [2.2]paraciclofano.

Pela análise dos resultados pode-se verificar que a adição de correções de van der Waals ao modelo B3LYP provoca uma melhora na concordância com os dados experimentais, (Tabela 1). O método M05-2X apresenta resultados substancialmente melhores não só em relação aos comprimentos de ligação, mas também no cálculo da distância entre os anéis do [2.2]paraciclofano (Tabela 2), um parâmetro de difícil descrição pelas forças de dispersão envolvidas. Os métodos semiempíricos subestimam essas distâncias, sugerindo que as interações de dispersão são superestimadas.

As energias relativas dos conformeros dos [2.2]ciclofanos sofreram redução pela adição das correções de van der Waals, em contraste com o método M05-2X. Ambos os métodos semiempíricos apresentam uma menor variação de energia entre os conformeros, o que é mais acentuado para o PM6.

Tabela 1. Análise Estatística dos comprimentos de ligação C-C dos [2-2] ciclofanos. Todos os dados em Å.

MODELO	MD	MDA	MPE
B3LYP	0,014	0,009	0,028
B3LYP VDW	0,009	0,009	0,023
X3LYP	0,009	0,011	0,024
M05 – 2X	0,003	0,006	0,014
M06 – 2X	0,004	0,007	0,015
PM6	0,005	0,011	0,018

• MD = desvio médio, MDA= desvio médio absoluto e MPE = Maior DA positivo.

Tabela 2. Análise Estatística das distâncias entre os anéis dos [2-2] ciclofanos. Todos os dados em Å.

MODELO	$\overline{x}[C(1)C(1')]$	$\overline{x}[C(2)C(2')]$	MDA
B3LYP	0,0500	0,0610	0,0555
B3LYP VDW	0,0160	-0,0080	0,0120
X3LYP	0,0460	0,0580	0,0520
M05 – 2X	0,0060	0,0020	0,0040
M06 – 2X	0,0140	0,0090	0,0115
PM6	-0,0990	-0,0750	0,0870

• $\overline{x} = (X_i - X_{exp})$; MDA = Média de $|\overline{x}| = |X_i - X_{exp}|/n$

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que as correções de van der Waals para métodos DFT, aumentam a concordância com os dados experimentais, mas os melhores resultados são obtidos pelo método M05-2X. Os métodos semiempíricos PM6 e RM1 não se mostraram adequados para o estudo desses sistemas.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES/PROAP.

¹ *Modern Cyclophane Chemistry* Gleiter, R, Hopf, H., Ed.; Wiley-VCH, **2004**.