Cálculos Teóricos de d e *J* do Epóxido de a-Pineno: Atribuição Inequívoca dos Sinais de RMN e da Estereoquímica Relativa

Valdemar Lacerda Jr.[1*] (PQ), Luiz H. K. Queiroz Jr.[1] (PG), Gil V. J. da Silva[2] (PQ), Reginaldo B. dos Santos (PQ) e Eustáquio V. R. de Castro (PQ)[1] *E-mail=vljuniorqui@gmail.com

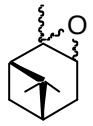
[1]Departamento de Química-CCE-UFES-Brasil; [2]Departamento de Química-FFCLRP-USP-Brasil

Palavras Chave: *RMN, cálculo, epóxido, estereoquímica*

Introdução

Os resultados altamente confiáveis dos cálculos de propriedades químicas e físicas pelos métodos *ab initio* e DFT (Density Functional Theory) são hoje ferramentas importantes em trabalhos de interpretação de dados experimentais.[1]

O epóxido (**1**),[2] preparado a partir do monoterpeno α-pineno pela reação com MCPBA é um importante intermediário na síntese de diferentes produtos naturais com diversas aplicações.[3]



1

Figura 1. Epóxido de α-pineno

Apesar de possuir estrutura relativamente simples, os espectros de RMN ^{1}H e ^{13}C são complexos. Os espectros possuem sinais sobrepostos e muitos acoplamentos; além disso, existe a dificuldade na determinação da estereoquímica relativa (*cis*/*trans*) deste composto. O presente trabalho tem como objetivo a utilização cálculos teóricos de tensores blindagem de RMN (δ) e constantes de acoplamento spin-spin (*J*), como ferramenta auxiliar para permitir uma atribuição inequívoca de todos os sinais de RMN ^{1}H e ^{13}C e da estereoquímica relativa do epóxido em questão

Resultados e Discussão

A geometria de cada isômero *cis* e *trans* do epóxido de α-pineno (**1**) foi otimizada com o programa Gaussian 03[4], usando o método MP2. O conjunto de bases cc-pVDZ foi usado para as otimizações das geometrias, incluindo o efeito do solvente (clorofórmio). Os cálculos das propriedades magnéticas (δ) e (*J*) foram realizados utilizando-se os modelos B3LYP/cc-pVTZ ou B3LYP/cc-pVDZ. O efeito do solvente também foi incluído nos cálculos dos tensores de blindagem. Os valores obtidos foram dispostos em tabelas, sendo então comparados com os dados experimentais com auxílio de métodos estastísticos. Foram analisados separadamente os valores de tensores de blindagem (deslocamentos químicos) de RMN de ^{1}H e ^{13}C, com e sem o efeito do solvente (clorofórmio), e constantes de acoplamentos spin-spin (*J*) para cada isômero *cis*/*trans* do epóxido. Constatou-se que o isômero *trans*, sem efeito do solvente, apresentou os melhores resultados, e o modelo empregado B3LYP/cc-pVTZ descreveu bem o deslocamento químico de RMN de ^{1}H e ^{13}C, visto que a variação entre os valores teóricos e experimentais (Δδ) ficou, em média, em torno de 0,06 e 3,7 ppm, respectivamente. Com o intuito de verificar a eficiência o modelo utilizado para o carbono, executamos o mesmo cálculo feito anteriormente, porém agora na base cc-pVDZ. A precisão dos dados nessa base sofreu uma ligeira diminuição quando comparado ao do RMN de ^{1}H, já quanto ao RMN de ^{13}C a precisão permaneceu praticamente inalterada. Os valores de constantes de acoplamentos spin-spin (*J*) indicaram que o epóxido de α-pineno em questão, possui estereoquímica *trans*.

A correlação dos valores experimentais com os teóricos, permitiu uma atribuição inequívoca para dos sinais de RMN de ^{1}H e ^{13}C.

Conclusões

A correlação entre os dados experimentais e teóricos mostra ser uma excelente ferramenta para auxiliar a elucidação estrutural, determinação da estereoquímica relativa e atribuição inequívoca de sinais de RMN do epóxido estudado.

Outro fato importante a ser destacado nesse trabalho é que os valores teóricos de deslocamento químico de RMN obtidos com o nível de teoria DFT/B3LYP, aplicando para ^{13}C a menor base de correlação consistente (cc-pVDZ), e adicionando para o ^{1}H uma função de polarização de maior ordem (cc-pVTZ), observou-se uma melhor correlação com valores experimentais, e possibilitam associar um custo computacional não tão elevado a uma precisão apurada dos resultados obtidos.

Agradecimentos

FAPES/FUNCITEC, CNPq, CAPES e PPGQUI-UFES.

[1] de Oliveira, K. T. et al. *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, *63*, 709-713

[2] Constantino, M. G.; Lacerda Jr., V.; Invernize, P. R.; da Silva Filho, L. C.; da Silva, G. V. J. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 3529.

[3] Chapuis, C.; Brauchli, R. *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1527.

[4] Gaussian 03 Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.