

## Reavaliando a origem da conformação preferencial $\pi$ - $\pi$ stacking do (+)-acrilato de 8-fenilmentila

Saulo L. Capim (PG), Sidney R. Santana (PQ), Boaz G. Oliveira, Gerd B. Rocha (PQ)\*, Mario L. A. A. Vasconcellos (PQ) \*. [gbr@quimica.ufpb.br](mailto:gbr@quimica.ufpb.br) e [mlaav@quimica.ufpb.br](mailto:mlaav@quimica.ufpb.br)

Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, Campus I, Cidade Universitária, João Pessoa – PB.

Palavras Chave: 8-fenilmentol, DFT,  $\pi$ - $\pi$  stacking

### Introdução

O (+)-acrilato de 8-fenilmentila **2** é um derivado do (+)-8-fenilmentol **1** o auxiliar de quiralidade preparado em 1975 por E.J. Corey e inicialmente utilizado na síntese enantiosseletiva de prostaglandinas.<sup>1</sup> A interação atrativa do tipo  $\pi$ - $\pi$  stacking entre o grupo acrilato e o anel aromático em **2** vem sendo apresentada como uma explicação atraente para a maior estabilidade conformacional de **2S** (figura) frente a **2T**. Entretanto, apenas recentemente, este tipo de interação fraca vem sendo teoricamente calculado com exatidão,<sup>2</sup> principalmente usando os novos funcionais descritos por D. W. Truhlar,<sup>3</sup> baseados na teoria DFT. Neste trabalho apresentamos um estudo teórico que tem como objetivo localizar os mínimos conformacionais dos compostos (+)-acrilato de 8-fenilmentila (**2S** e **2T**) e acrilato de 3-fenilpropil (**3S** e **3T**, substância modelo) utilizando métodos *ab initio* e DFT em alto nível de conjunto de base (6-311++G(2d,2p)6d e reavaliar corretamente a contribuição dos efeitos stacking e estérico no equilíbrio conformacional de **2**.

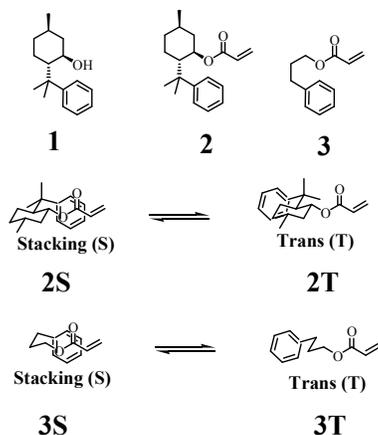


Figura 1. Estruturas das conformações calculadas.

### Resultados e Discussão

Na tabela 1 encontram-se os valores das diferenças das energias eletrônicas ( $\Delta\epsilon_0$ ) calculadas por diferentes métodos (marcados pelo sobrescrito **a**) ou efetuadas por cálculos single-point na geometria otimizada no método MPW1B95. A partir dos

resultados expressos na Tabela 1, pode-se verificar que os métodos HF e MP2 (entradas 1 e 2), respectivamente, subestimam e superestimam os efeitos de dispersão do tipo  $\pi$ - $\pi$  stacking existentes nessas moléculas. Da mesma forma que os métodos das entradas: 3, 4, 5, 6 e 7 contradizem com os dados experimentais de <sup>1</sup>H RMN, baseados em estudos de blindagens anisotrópicas. Nas entradas 8 e 9 observam-se os métodos que são eficientes para explicar os dados experimentais de <sup>1</sup>H RMN (**2S** é mais estável que **2T** e **3S** é menos estável que **3T**).

**Tabela 1.** (a)  $\Delta\epsilon_0$  (em kcal. mol<sup>-1</sup>) nas conformações minimizadas usando cada método, na base de cálculo 6-311++G (2d,2p) 6d. (b)  $\Delta\epsilon_0$  single-point (em kcal. mol<sup>-1</sup>) para as conformações **2S-2T** e **3S-3T** na geometria minimizada por MPW1B95/6-311++G (2d,2p) 6d.

Entr.	Método	$\Delta\epsilon_0$ 2S-2T	$\Delta\epsilon_0$ 3S-3T
1	HF	0,00 <sup>a</sup>	+5,74
2	MP2	-1,89 <sup>b</sup>	-2,40 <sup>a</sup>
3	LSDA	-0,96 <sup>b</sup>	-1,26 <sup>b</sup>
4	B3LYP	+0,42 <sup>b</sup>	+4,19 <sup>b</sup>
5	B3LYP-D	-1,29 <sup>b</sup>	-0,61 <sup>b</sup>
6	M06	-1,45 <sup>a</sup>	-0,67 <sup>a</sup>
7	M06-2X	-1,46 <sup>b</sup>	-0,53 <sup>b</sup>
8	MPWB1K	-0,70 <sup>b</sup>	+0,98 <sup>b</sup>
9	MPW1B95	-0,59 <sup>a</sup>	+1,24 <sup>a</sup>

### Conclusões

Foi demonstrado que tanto os efeitos repulsivos estéricos entre uma das metilas benzílicas e o grupo acrilato em **2T** somados com o efeito atrativo do tipo  $\pi$ - $\pi$  stacking entre o anel aromático e o acrilato em **2S** devem ser considerados juntos no estudo do equilíbrio conformacional de **2**. Os melhores resultados para prever acuradamente os efeitos de dispersão do tipo  $\pi$ - $\pi$  stacking são obtidos pelos funcionais MPWB1K e MPW1B95, desenvolvidos por T.W. Truhlar.<sup>2</sup>

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, INCT/INAMI e UFPB

<sup>1</sup> Corey, E. J.; Ensley, H. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6908.

<sup>2</sup> Moa, M. J. G.; Mandado, M.; Mosquera, R.; *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1998.

<sup>3</sup> Zhao, Y.; Truhlar, D. G.; *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908.