

Cálculos teóricos das propriedades magnéticas do epóxido de isofoforona: uma comparação de modelos e bases

Layla R. Barbosa¹(IC), Roberta C. Salles¹(PQ), Valdemar Lacerda Jr.*^{1,2}(PQ), Sandro J. Greco¹(PQ), Reginaldo B. dos Santos^{1,2} (PQ) e Eustáquio V. R. de Castro² (PQ) *E-mail: vljunior@cce.ufes.br

¹ Laboratório de Pesquisas em Química Orgânica, DQUI, UFES, Av. Fernando Ferrari, 514, 29075-910, Vitória, ES;

² LabPetro, DQUI, UFES, Av. Fernando Ferrari, 514, 29075-910, Vitória, ES.

Palavras Chave: RMN, epóxido, cálculos teóricos.

Introdução

A química computacional, através dos métodos *ab initio* e DFT (Density Functional Theory), permite obter resultados altamente confiáveis de cálculos de propriedades químicas, como os cálculos de propriedades de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).¹ Nos últimos anos, eficientes técnicas (métodos e conjunto de bases) têm sido desenvolvidas para cálculos dessas propriedades, entre eles destaca-se o Gauge Including Atomic Orbital (GIAO) e o Continuous Set of Gauge Transformations (CSGT). O GIAO é o método mais utilizado para o cálculo de propriedades magnéticas, e define para cada átomo, independente, uma origem do potencial vetorial do campo magnético externo. Já o CSGT, utiliza um conjunto contínuo de transformações, usando a origem *gauge* mais apropriada para computar a densidade de corrente induzida numa dada localização. A correlação dos dados teóricos gerados pelos cálculos computacionais com os dados experimentais permite o assinalamento inequívoco dos sinais de RMN com mais precisão.

O epóxido de isofoforona² (Figura 1) é um importante intermediário na síntese de produtos naturais.



Figura 1. Epóxido de isofoforona.

Apesar de ser bastante usado em síntese orgânica, não encontramos um estudo detalhado sobre o estudo das propriedades magnéticas (experimental e teórico) deste epóxido na literatura.

Sabendo que os resultados dos cálculos teóricos estão diretamente ligados tanto ao método teórico, quanto ao conjunto de bases utilizado no experimento computacional, o presente trabalho tem como objetivos: fazer um estudo sistemático verificando qual método (GIAO ou CSGT) fornece uma melhor correlação com os dados experimentais de deslocamentos químicos (δ), assim como avaliar o uso de um conjunto de bases aumentada (aug-cc-pVTZ) nos cálculos dos deslocamentos químicos (δ) do epóxido de isofoforona.

Resultados e Discussão

Inicialmente, a geometria do epóxido de isofoforona foi otimizada com o programa Gaussian 03³ utilizando o modelo MP2/cc-pVTZ. Em seguida realizaram-se os cálculos dos deslocamentos químicos (δ) com e sem efeito do solvente. Esses foram feitos utilizando o modelo B3LYP/cc-pVTZ (**modelo 1**) associado aos métodos GIAO e CSGT, e também utilizando o modelo B3LYP/aug-cc-pVTZ (**modelo 2**) associado ao método GIAO. Os valores obtidos foram dispostos em tabelas e comparados com os dados

33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

experimentais com auxílio de métodos estatísticos. Foram analisados os valores de deslocamentos químicos de RMN de ¹H e de ¹³C, com e sem o efeito do solvente. Constatou-se que os melhores resultados foram obtidos quando o efeito solvente foi desconsiderado. Por esse motivo os valores sem efeito do solvente foram tomados como referência. Os dados gerados para esse epóxido se encontram na Tabela 1.

Tabela 1. Comparação entre os valores teóricos e experimentais de deslocamento químico, δ (ppm).

Método	$\Delta\delta^*$ de RMN de ¹³ C		$\Delta\delta^*$ de RMN de ¹ H	
	GIAO	CSGT	GIAO	CSGT
SD**	3,22	3,07	0,09	0,13
MD***	3,52	3,64	0,13	0,15
Modelo	$\Delta\delta^*$ de RMN de ¹³ C		$\Delta\delta^*$ de RMN de ¹ H	
	1	2	1	2
SD**	3,22	3,60	0,09	0,07
MD***	3,52	3,95	0,13	0,12

* $\Delta\delta = |\delta_{TEOR} - \delta_{EXP}|$ ** SD = Desvio Padrão *** MD = Desvio Médio ($(\delta\Delta\Sigma)/n$, $n = n^\circ$ de medidas)

Comparando-se os métodos GIAO e CSGT, nota-se uma grande proximidade entre os valores de desvios médio e padrão, com resultados ligeiramente melhores para o métodos GIAO. Porém, ao compararmos o custo computacional, os cálculos utilizando o método CSGT são mais vantajosos (cerca de 30% mais rápido que o GIAO). Ao analisarmos os dados gerados pelos modelos 1 e 2, nota-se uma melhor descrição para cálculos de deslocamento químico de RMN de ¹³C pelo modelo 1. Para os deslocamentos químicos de RMN de ¹H melhores resultados são obtidos pelo modelo 2. Ao compararmos o custo computacional, verifica-se que o custo do cálculo utilizando o modelo 2 foi cerca de nove vezes mais elevado frente ao modelo 1, ou seja, a ligeira melhoria dos resultados não compensa o alto custo computacional.

Conclusões

Baseado nas análises feitas durante o estudo verificou-se que a química computacional, através de correlações entre dados teóricos e experimentais, é uma importante ferramenta para atribuição inequívoca dos sinais de RMN do epóxido estudado. As informações adquiridas através dos cálculos indicaram que o modelo B3LYP/cc-pVTZ associado ao método CSGT (sem efeito do solvente), apresentou ser eficaz nos cálculos de tensores de blindagem (deslocamentos químicos) com um custo computacional não tão elevado.

Agradecimentos

FAPES, CNPq, CAPES, PPGQUI e LabPetro-DQUI
¹Oliveira, K. T.; Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G.; Donate, P. M.; da Silva, G. V. J.; Brocksom, T. J.; Frederico, D.; *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, 63, 709. ²Constantino, M. G.; Lacerda Jr., V.; Invernize, P. R.; da Silva Filho, L. C.; da Silva, G. V. J. *Synth. Commun.* **2007**, 37, 3529.
³ Gaussian 03 Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.