

# Avaliação de métodos teóricos para cálculos de geometria em estudos de $^nJ_{CH}$ em derivados de adamantano.

Caio R. Faiad da Silva<sup>1\*</sup> (PG), Lucas C. Ducati<sup>1</sup> (PQ), Claudio F. Tormena<sup>1</sup> (PQ), Roberto Rittner<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup> Unicamp, Departamento de Química Orgânica, Laboratório de Físico-Química Orgânica

\*caisilva@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Constante de acoplamento, Cálculos teóricos.

## Introdução

Na RMN, a química computacional é utilizada em estudos do mecanismo de transmissão da constante de acoplamento spin-spin (J) com base em seus termos (FC, SD, PSO e DSO), que são sensíveis a modificações eletrônicas e estruturais<sup>1,2</sup>. Assim, a descrição de uma boa geometria (otimização) é crucial na obtenção de J com boa precisão. Entretanto, esse fato pode se tornar dispendioso computacionalmente quando sistemas moleculares têm mais de 20 átomos.

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da geometria empregada em nível DFT-B3LYP/aug-cc-pVTZ e semi-empírico PM3 no valor de J teórico de derivados de adamantano. Os J teóricos calculados em B3LYP com as funções de base EPR-III para C e H no programa GAUSSIAN03 foram comparados com os experimentais medidos utilizando a técnica de HSQC-TOCSY-IPAP que apresenta baixo erro na medição dos acoplamentos permitindo ainda determinar o sinal do acoplamento.

## Resultados e Discussão

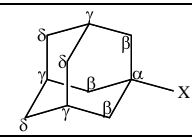
A Tabela 1 mostra que há pouca diferença entre os valores de ângulo e comprimento de ligação apresentados entre as geometrias B3LYP e PM3. Observa-se que o J calculado com as duas geometrias não apresentaram grandes variações entre si ( $\pm 0,1$  Hz) se não considerarmos o  $^1J_{C\beta H\beta}$  do derivado Br (Tabela 2). Uma provável explicação para a discrepância do  $^1J_{C\beta H\beta}$  para o 1-bromoadamantano se deve a diferença entre os  $\angle C\alpha C\beta C\gamma$  que é  $1,5^\circ$ , visto que a diferença entre os  $r(C\alpha C\beta)$  e  $r(C\beta H\beta)$  está em torno de  $0,016$  Å para todos derivados.

A grande diferença está no custo computacional da otimização de geometria, pois em PM3 o tempo gasto aproximado foi de 5 min enquanto que no caso do B3LYP foi de 7 dias.

**Tabela 1.** Diferença entre comprimento (Å) e ângulo de ligação ( $^\circ$ ) dos métodos estudados

$r_{C\alpha C\beta}$	$r_{C\beta H\beta}$	$\angle C\alpha C\beta C\gamma$	$\angle C\alpha C\beta C\delta$	$\angle C\beta C\gamma H\delta$
0,010	0,015	0,5	0,6	0,4

**Tabela 2.** Constantes de acoplamentos (Hz) dos derivados de adamantanos e desvio do valor experimental.



	Br				
	$^1J_{C\beta H\beta}$	$^2J_{C\beta H\gamma}$	$^3J_{C\beta H\beta'}$	$^2J_{C\alpha H\beta}$	$^3J_{C\alpha H\gamma}$
PM3	136,8	-2,8	4,2	-4,5	9,0
B3LYP	135,5	-2,4	4,1	-5,1	9,2
Exp	131,8	-2,6	4,0	-	-
	Cl				
	$^1J_{C\beta H\beta}$	$^2J_{C\beta H\gamma}$	$^3J_{C\beta H\beta'}$	$^2J_{C\alpha H\beta}$	$^3J_{C\alpha H\gamma}$
PM3	134,9	-2,7	4,1	-4,7	9,0
B3LYP	134,9	-2,6	4,0	-5,2	9,0
Exp	131,0	-3,1	4,1	-	-
	CN				
	$^1J_{C\beta H\beta}$	$^2J_{C\beta H\gamma}$	$^3J_{C\beta H\beta'}$	$^2J_{C\alpha H\beta}$	$^3J_{C\alpha H\gamma}$
PM3	134,3	-2,4	4,1	-2,9	7,3
B3LYP	134,2	-2,2	3,9	-3,1	7,0
Exp	130,6	-2,1	4,0	-	-
	C(O)CH <sub>3</sub>				
	$^1J_{C\beta H\beta}$	$^2J_{C\beta H\gamma}$	$^3J_{C\beta H\beta'}$	$^2J_{C\alpha H\beta}$	$^3J_{C\alpha H\gamma}$
PM3	131,3	-2,6	4,2	-2,8	5,9
B3LYP	131,3	-2,3	4,1	-2,8	5,8
Exp	128,0	-2,7	4,3	-	-
	OH				
	$^1J_{C\beta H\beta}$	$^2J_{C\beta H\gamma}$	$^3J_{C\beta H\beta'}$	$^2J_{C\alpha H\beta}$	$^3J_{C\alpha H\gamma}$
PM3	131,3	-3,1	3,9	-4,7	7,7
B3LYP	131,2	-2,9	3,8	-4,7	7,4
Exp	127,0	-3,5	3,9	-	-
	Desvio Médio em relação ao experimental				
	$^1J_{C\beta H\beta}$	$^2J_{C\beta H\gamma}$	$^3J_{C\beta H\beta'}$		
PM3	4,0	0,3	0,1		
B3LYP	3,7	0,4	0,1		

- não é possível medir acoplamento de carbonos quaternários com a técnica HSQC-TOCSY-IPAP

## Conclusões

O nível PM3 apresentou geometria equivalente ao B3LYP, possibilitando a redução de cerca de 50% do tempo gasto para a obtenção dos valores de J calculados para o sistema estudado.

## Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro

<sup>1</sup>. Contreras, R. H.; Provasi, P. F.; Santos, F. P.; Tormena, C. F.; *Magn. Reson. Chem.* **2009**, *47*, 113.

<sup>2</sup> Krivdin, L. B.; Contreras, R. H.; *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **2002**, *61*, 133.