

Comparação entre os métodos GIAO e CSGT através dos cálculos das propriedades magnéticas de compostos policíclicos *cage-like*.

Layla R. Barbosa¹(IC), Roberta C. Salles¹(PQ), Valdemar Lacerda Jr.*¹(PQ), Adilson Beatriz² (PQ), Felícia M. Ito² (PG) Sandro J. Greco¹(PQ), Reginaldo B. dos Santos¹ (PQ) e Eustáquio V. R. de Castro (PQ) *E-mail: vljunior@cce.ufes.br

¹Departamento de Química-CCE-UFES, Vitória-ES, Brasil, ²Departamento de Química -CCET-UFMS-Brasil

Palavras Chave: RMN, *cage-like*, cálculos teóricos.

Introdução

Os compostos policíclicos (*cage-like*) apresentam aspectos estruturais peculiares, o que desperta grande interesse para estudos de atividades biológicas.¹ Em estudos anteriores², foram assinalados experimentalmente os sinais de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e de ¹³C dos compostos *cage-like* **1** e **2** (Figura 1), utilizando diferentes técnicas de RMN unidimensional (RMN de ¹H, ¹³C{¹H}) e DEPT-135) e bidimensional (COSY, HSQC, HMBC e NOESY).

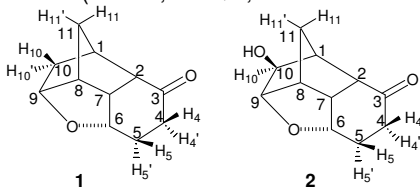


Figura 1. Compostos *cage-like* **1** e **2** estudados.

As estruturas desses compostos não são simples e um problema encontrado na análise dos espectros de RMN é a sobreposição de seus sinais, o que dificulta uma atribuição inequívoca dos sinais de RMN destes compostos.

A química computacional, através dos métodos *ab initio* e DFT (Density Functional Theory), permite obter resultados altamente confiáveis de RMN.³ Nos últimos anos, eficientes técnicas 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). Sabendo que os resultados dos cálculos teóricos estão diretamente ligados ao método teórico utilizado, 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) dos compostos **1** e **2**.

Resultados e Discussão

Para obtenção dos dados teóricos, as estruturas *endo* e *exo* dos compostos **1** e **2** foram otimizadas no programa Gaussian 03⁴, usando o método MP2 e o conjunto de bases cc-pVDZ. Com a molécula otimizada, efetuou-se os cálculos de deslocamentos químicos (δ) utilizando o modelo B3LYP/cc-pVTZ com e sem efeito do solvente associado aos métodos GIAO e CSGT. Os valores obtidos foram dispostos em tabelas e comparados com os dados 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 para ¹³C os melhores resultados foram obtidos quando o efeito solvente foi desconsiderado. Por esse motivo esses valores foram tomados como referência.

Tabela 1. Comparação entre os valores teóricos e experimentais de deslocamento químico, δ (ppm) de ¹³C.

		Composto 1		Composto 2	
		Aduto <i>endo</i>	Aduto <i>exo</i>	Aduto <i>endo</i>	Aduto <i>exo</i>
GIAO	SD ^a	1,17	6,64	1,08	7,50
	MD ^b	5,42	12,31	5,79	12,06
CSGT	SD	1,22	7,87	1,15	7,81
	MD	5,62	12,10	6,11	12,30

^aSD = Desvio Padrão ^b MD = Desvio Médio ($(\sum\delta\Delta^2)/n$, n = n° de medidas)

Através dos dados obtidos é possível observar que os valores calculados para o aduto *endo* dos compostos **1** e **2** se ajustam melhor aos resultados experimentais. As análises indicam que não há destaque significativo de um dos métodos. Mas é válido ressaltar que o custo computacional para o método CSGT é cerca de 20% menor que o cálculo utilizando o método GIAO.

Já para ¹H os melhores resultados foram obtidos para os cálculos com o efeito solvente. Então esses valores foram tomados como referência.

Tabela 2. Comparação entre os valores teóricos e experimentais de deslocamento químico, δ (ppm) de ¹H.

		Composto 1		Composto 2	
		Aduto <i>endo</i>	Aduto <i>exo</i>	Aduto <i>endo</i>	Aduto <i>exo</i>
GIAO	SD	0,16	1,33	0,10	0,95
	MD	0,15	0,68	0,11	0,67
CSGT	SD	0,17	1,22	0,08	0,93
	MD	0,15	0,65	0,10	0,63

As análises dos resultados apontam melhores resultados para o aduto *endo*. Quando se compara os dois métodos também não se observa destaque significativo para um deles. Porém, considerando o custo computacional, o método CSGT torna-se mais vantajoso.

Conclusões

A partir da correlação entre os dados teóricos e experimentais conclui-se que o modelo utilizado (B3LYP/cc-pVTZ) foi eficiente no cálculo de tensores de blindagem para os compostos em estudo. Comparando-se os dois métodos de cálculo de propriedades de RMN (GIAO e CSGT), pode-se concluir que o método CSGT foi mais eficaz em descrever os deslocamentos químicos de RMN de ¹³C e de RMN de ¹H, associado a um melhor custo benefício.

Agradecimentos

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

¹ Ito, F. M.; Petroni, J. M.; de Lima, D. P.; Beatriz, A.; Marques, M. R.; Pessoa, C. do Ó; de Moraes, M. O.; Costa-Lotufo, L. V.; Magalhães, H. I. F. *Molecules* **2007**, *12*, 271-282.

² Barbosa, L.R.; Salles, R. C.; Lacerda Jr., V.; Greco, R. B.; dos Santos, R. B.; de Castro, E. V. R. *33^{ra} RASBQ*, Resumos, QE 025, **2010**.

³ Oliveira, K. T.; Lacerda Jr., V.; Constantino, M. G.; Donato, P. M.; da Silva, G. V. J.; Brocksom, T. J.; Frederico, D.; *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, *63*, 709

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