

# Desempenho de funcionais de densidade no cálculo de constantes de acoplamento $^3J_{HH}$ para aplicação em produtos naturais

Pâmela K. Arai\* (IC), Wagner E. Richter (IC), Layara A. Abiko (IC), Ernani A. Basso (PQ), Rodrigo M. Pontes (PQ), (papamela\_4@hotmail.com)

Universidade Estadual de Maringá – UEM, Departamento de Química – DQI, Maringá – PR,

Palavras Chave: RMN, constantes de acoplamento, cálculos teóricos, TFD

## Introdução

Mesmo com o uso de técnicas modernas 2D de RMN, não raro surgem situações em que a elucidação estrutural de moléculas complexas não pode ser realizada de maneira inequívoca. Sendo assim, alguns grupos têm dedicado esforços para desenvolver métodos computacionais para o cálculo de parâmetros de RMN.<sup>1</sup> Nesse sentido, o cálculo de deslocamentos químicos encontra-se relativamente bem documentado, tendo sido usado em diversas ocasiões para a elucidação ou revisão da estrutura de produtos naturais.<sup>2</sup> Por outro lado, os estudos sobre cálculos de constantes de acoplamentos aplicados a moléculas grandes ainda são esparsos. O presente trabalho tem por objetivo avaliar o desempenho de alguns funcionais de densidade para o cálculo de constantes de acoplamento  $^3J_{HH}$ , tanto em fase gasosa como na presença de um solvente utilizando um conjunto de funções de bases pequeno.

## Resultados e Discussão

Utilizamos um grupo de moléculas com constantes de acoplamento conhecidas, incluindo diversos grupos funcionais, para a avaliação do desempenho de alguns métodos de cálculo. As geometrias foram otimizadas no nível B3LYP/6-31G(d,p) e utilizadas posteriormente para a obtenção das constantes de acoplamento pelo método GIAO. A Figura 1 apresenta o desempenho dos métodos testados.

A inclusão dos efeitos de solvatação não se mostra vantajosa, podendo mesmo prejudicar o desempenho de cada método. Esse é um resultado desejável, pois os cálculos são mais rápidos quando não é necessário incluir efeitos de solvatação.

O método *mPW1PW91*, que apresenta o menor erro, foi assim identificado como o mais apropriado para o cálculo de constantes de acoplamento  $^3J_{HH}$ . Para confirmar essa conclusão, realizamos alguns testes com produtos naturais para os quais as constantes de acoplamento tiveram um papel decisivo na elucidação estrutural. Como exemplo, mencionamos a isociclo-heximida (**1**).

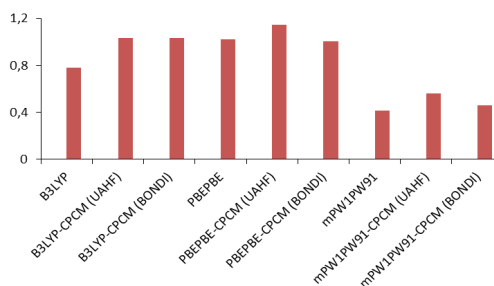
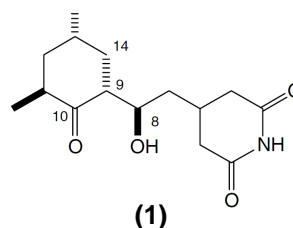


Figura 1. Erros absolutos médios (Hz) para os diversos níveis de teoria examinados.



Experimentalmente, encontra-se um acoplamento  $^3J_{H8,H9} = 7,1$  Hz, o que levou os autores<sup>3</sup> a sugerir um arranjo *anti* para H8 e H9. Otimizamos a geometria proposta (B3LYP) e a submetemos a um cálculos para a determinação das constantes de acoplamento com nível de teoria *mPW1PW91/6-31G(d,p)*. Obtivemos  $^3J_{H8,H9} = 6,7$  Hz, em boa concordância com a proposta baseada no espectro de RMN. Procedendo da mesma forma para o isômero *gauche*, obtivemos  $^3J_{H8,H9} = 3,6$  Hz. Outros casos serão apresentados.

## Conclusões

O cálculos de constantes de acoplamentos em produtos naturais pode ser efetuado eficazmente com o uso do nível de teoria *mPW1PW91/6-31G(d,p)* sobre geometrias obtidas em B3LYP/6-31G(d,p).

## Agradecimentos

DQI-UEM, CNPq

<sup>1</sup> Jain, R.; Bally, T. e Rablen, P. R. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4017.

<sup>2</sup> Di Micco, S.; Chini, M. G.; Riccio, R. e Bifulco, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1411.

<sup>3</sup> Williamson, R. T.; Marquez, B. L.; Sosa, A. C. B. e Koehn, F. E. *Magn. Reson. Chem.* **2003**, *41*, 379.