

UM PADRÃO INTERNO PARA CORREÇÃO DE EFEITOS RELATIVÍSTICOS: CÁLCULO DE TENSORES DE BLINDAGEM MAGNÉTICA E DESLOCAMENTOS QUÍMICOS 13C

II Congresso Nacional Online de Ensino Científico, 2^a edição, de 15/07/2021 a 18/07/2021
ISBN dos Anais: 978-65-89908-22-7

UCHOA; Atila Wuingryfi Reis¹

RESUMO

Átomos de carbono, ligados a halogênios/elementos pesados, acabam sujeitos a erros consideráveis de desblindagem nuclear durante o processo de cálculo dos tensores de blindagem magnética, processo associado a negligência de efeitos relativísticos derivados das equações de Dirac - é o caso do acoplamento spin-órbita (SO). Neste sentido, o trabalho propõe o uso de um padrão interno alternativo 1,4-Dioxano (C4H8O2) ao Tetrametilsilano Si(CH3)4 para correção da parte isotrópica da blindagem nuclear de átomos de ¹³C em derivados do benzeno – mono/di/trissubstituídos. O planejamento teórico envolve a seleção de 7 (sete) estruturas as quais foram submetidas à análise conformacional, cálculos de otimização-hessiano e GIAO, via método DFT-B3LYP-SVP e ab initio RI-MP2/SVP. Os cálculos foram executados nos códigos: Crest, Xtb2 e Orca 4.2.1. Em seguida, uma análise estatística, utilizando o DMA (Desvio Médio Absoluto), RMSD (Desvio Médio Quadrático) e coeficiente de correlação R², foi aplicada aos dados simulados e experimentais disponíveis no SDBS. A molécula C11H17NO3, apresentou o maior número de conformações (902), a população de Boltzmann em torno de 14,4 % para o isômero predominante. Nenhuma frequência imaginária foi identificada, garantindo que as estruturas otimizadas são pontos mínimos globais. Os modelos de regressão linear $y = ax + b$ para os deslocamentos químicos (δ) das 7 (sete) estruturas a nível DFT, utilizando o TMS como padrão de referência, indicam que a correlação variou de 0,940 a 0,999; o DMS e RMSD ocuparam as faixas de 2,18 a 6,33 / 2,42 a 7,22 ppm - respectivamente. O padrão alternativo (1,4-Dioxano) reduziu os intervalos do DMS e RMSD para 1,04 a 5,12 / 1,58 a 6,96 ppm – respectivamente. A molécula C8H6Cl2O3 apontou o maior erro no DMA, RMSD e menor R², resultado associado a presença dos átomos de cloro mais sujeitos, devido ao elevado número atômico (Z), aos efeitos de desblindagem nuclear provocados pelo acoplamento (SO), o que direciona o método [B3LYP-SVP/1,4 Dioxano] para moléculas compostas por elementos da 1^o e 2^o linha. Os resultados demonstram correções nas blindagens de carbonos com hibridização sp e sp^2 em campo alto e baixo, na faixa de 30 a 180 ppm do NMR. Para os deslocamentos químicos (δ) das 7 (sete) estruturas a nível RI-MP2, utilizando o TMS como padrão de referência, a correlação variou de 0,904 a 0,999; o DMS e RMSD ocuparam as faixas de 3,92 a 7,77 / 5,15 a 9,09 ppm - respectivamente. O padrão alternativo (1,4 Dioxano) reduziu os intervalos do DMS e RMSD para 3,14 a 7,14 / 4,48 a 8,40 ppm – respectivamente. No entanto, a estrutura C9H12O2 apresentou aumento no DMA de 7,20%, o que sugere, preliminarmente, que a isotropia magnética é descrita com mais qualidade pela variável de densidade eletrônica (ρ) em detrimento da função de onda (ψ) no RI-MP2/SVP. Portanto, o método [B3LYP-SVP/1,4-Dioxano] evitou os efeitos relativísticos provocados pelo tetrametilsilano em todas as estruturas de benzeno-derivados em faixa considerável do NMR, fornecendo um método in silico acessível e capaz de refinar previsões de tensores de blindagem nuclear/deslocamentos químicos de núcleos ¹³C.

PALAVRAS-CHAVE: PADRÃO INTERNO, TETRAMETILSILANO, DFT, QUÍMICA COMPUTACIONAL, DESLOCAMENTO QUÍMICO

¹ Universidade Estadual do Maranhão - UEMA, atilauchaooficial@hotmail.com

