

Efeito do Solvente nos Parâmetros de RMN de Complexos de Tl^{3+}

Vinícius C. Barbosa, Leonardo A. Schenberg, Lucas C. Ducati

Instituto de Química/Universidade de São Paulo

ducati@iq.usp.br

Objetivos

O tálio(III), $Tl(III)$, é um poluente presente em lagos e oceanos,¹ capaz de formar complexos muito estáveis do tipo $[Tl(CN)_m Cl_n]^{(3-m-n)-}$ sendo: $(m+n \leq 4)$.^{2,3} Além disso, o ^{205}Tl é um dos núcleos mais receptivos na Ressonância Magnética Nuclear (RMN), que é uma ferramenta poderosa na determinação estrutural, elucidação de interações intermoleculares em fase líquida. Entretanto, muitos dos resultados empíricos ainda carecem de elucidação e racionalização por parte da química computacional. Nesse sentido, o principal objetivo deste trabalho é elucidar como o efeito do solvente afeta as propriedades de RMN para complexos metálicos de $Tl(III)$ e como o mesmo influencia nos parâmetros estruturais desses complexos em solução.

Métodos e Procedimentos

As estruturas dos complexos $[Tl(CN)]^{2+}$, $[Tl(CN)_2]^+$, $[Tl(CN)_3]$, $[Tl(CN)_4]^-$, $[Tl(CN)Cl]^+$, $[Tl(CN)Cl_2]$ e $[Tl(CN)Cl_3]^-$ foram otimizadas em fase isolada e incluindo efeito do solvente água. Os cálculos foram realizados através do programa *Amsterdam Density Functional* (ADF) versão 2018, utilizando o hamiltoniano *Zeroth Order Regular Approximation* (ZORA) com correção relativística escalar (SR) e spin-órbita (SO), juntamente com os funcionais de densidade GGA PBE e híbrido PBE0 com a base TZ2P de qualidade *triple zeta*. Os funcionais adotados foram comparados a fim de verificar provê os resultados mais precisos com relação aos dados experimentais.^{3,4} Os efeitos de solvatação implícita foram introduzidos através do modelo *Conductor-like Screening Model* (COSMO).

A solvatação explícita da água foi introduzida na esfera de coordenação do átomo de Tl , de modo a saturá-la: $[Tl(CN)]^{2+} \cdot 5H_2O$, $[Tl(CN)_2]^+ \cdot 4H_2O$, $[Tl(CN)_3] \cdot 2H_2O$, $[Tl(CN)Cl]^+ \cdot 4H_2O$ e $[Tl(CN)Cl_2] \cdot 2H_2O$.

Esses complexos com solvatação explícita também foram expostos à solvatação implícita para comparação. Com todas as estruturas já otimizadas no nível ZORA-SR, foi possível determinar a constante de acoplamento spin-spin, $^1J(^{205}Tl^{13}C)$ e o deslocamento químico do Tl , $\delta^{205}Tl$ no nível ZORA-SO e a base TZ2PJ.

Os valores de $\delta^{205}Tl$ foram determinados tendo o composto $[Tl(CN)_3]$ como referência para o espectro de RMN.

Com os valores obtidos, foram realizadas comparações para determinar qual dos funcionais foi mais eficiente e o quão impactante foram os efeitos de solvatação.

Resultados

Os valores de $^1J(^{205}Tl^{13}C)$ e $\delta^{205}Tl$ mostraram que a introdução dos efeitos de solvatação explícita e implícita causaram uma grande redução no valor do erro em relação ao dado experimental. Isso pode ser observado, por exemplo, no caso do $[Tl(CN)_2]^+$ onde o erro inicial de $\delta^{205}Tl$ era de 27,5% sem nenhum efeito de solvatação, e passou a ser 1,3% com os dois efeitos (Figura 1) para o funcional PBE0. Já para o $^1J(^{205}Tl^{13}C)$ do $[Tl(CN)]^{2+}$ o erro saiu de 1515,14% para 12,0%, mostrando quão drástico é a solvatação para essa propriedade (Figura 2).

Além disso, o funcional PBE0 apresentou valores muito próximos dos valores experimentais, enquanto os valores calculados para PBE apresentaram erros altos. No caso do acoplamento $^1J(^{205}Tl^{13}C)$, o PBE apresentou todos os erros acima de 18% (Figura 1).

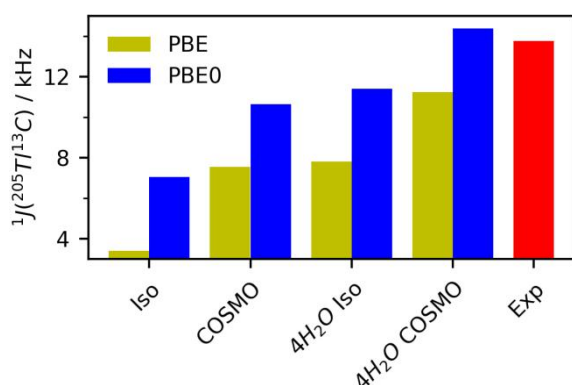


Figura 1: Valores encontrados para $^1J(^{205}\text{Tl}^{13}\text{C})$ de $[\text{Ti}(\text{CN})]^{2+}$ em diferentes níveis de solvatação com níveis de teoria ZORA-SO/TZ2PJ com PBE e PBE0.

De acordo com os dados, nota-se que a saturação da esfera de coordenação do Tl acabou por resultar em um aumento no valor de $^1J(^{205}\text{Tl}^{13}\text{C})$ e $\delta^{205}\text{Tl}$ para os complexos com um número de ligantes maior que 1. Em todos os casos o erro do acoplamento entre os núcleos de ^{205}Tl e ^{13}C diminui conforme o solvente coordena-se no complexo (Figura 2).

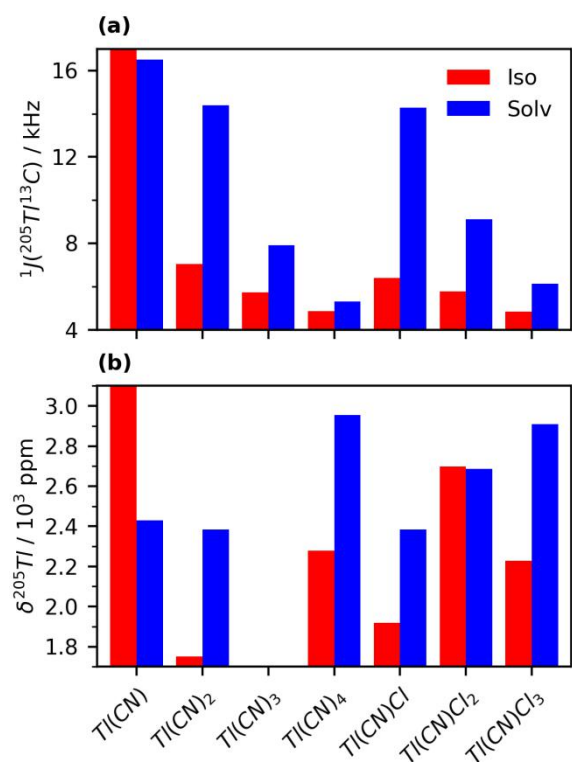


Figura 2: Valores teóricos de (a) $^1J(^{205}\text{Tl}^{13}\text{C})$ e (b) $\delta^{205}\text{Tl}$, obtidos no nível de teoria PBE0/ZORA-SO/TZ2PJ comparando o efeito da introdução da solvatação explícita e implícita.

Nota-se também que os complexos de mesmo número de ligantes, apresentaram uma diferença com relação ao tipo de ligante coordenado ao ^{205}Tl . O $^1J(^{205}\text{Tl}^{13}\text{C})$ em complexos com ligantes cloro apresentou valores muito próximos ou maiores que dos complexos que apresentavam apenas ligantes cianos. Por outro lado, o $\delta^{205}\text{Tl}$ apresentou valores menores ou iguais nos complexos com ligantes cloro.

Conclusões

Com base nos dados analisados, é notório o alto impacto dos efeitos de solvatação, a introdução desses efeitos aproximou os valores teóricos de valores experimentalmente medidos. No caso do complexo $[\text{Ti}(\text{CN})]^{2+}$, por exemplo, o erro inicial para valores de $^1J(^{205}\text{Tl}^{13}\text{C})$ em PBE0 sem nenhum efeito de solvatação era superior a 1500%, com a introdução dos efeitos do solvente, o erro decaiu para 12%. Foi demonstrado que o PBE0 foi o funcional com melhor desempenho, tanto nas constantes de acoplamento, quanto no deslocamento químico. Durante as próximas etapas deste estudo serão realizadas dinâmicas moleculares *ab initio* de sistemas de complexos de $\text{Ti}(\text{III})$, a qual descreve as ligações químicas no sistema através da *Density Functional Theory* (DFT). Assim o efeito dinâmico da quebra ou formação de ligações $\text{Ti}-\text{OH}_2$ pode ser incluído no cálculo de propriedades de RMN, além disso moléculas da primeira e segunda camada de solvatação podem ser descritas explicitamente.

Referências Bibliográficas

- [1] *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 19, 3394-3397; *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* 1975, 61, 2, 205-211.
- [2] *Inorg. Chem.* 1996, 35, 24, 7074-7081.
- [3] *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 20, 7784-7791.
- [4] *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 18, 5089-5104.