

Estudo de Compostos Nitrato - $^{195}\text{Pt(IV)}$ em Solução por Dinâmica Molecular *ab initio* e Cálculos Relativísticos de RMN

Felipe Scalise

Leonardo Schenberg

Prof. Dr. Lucas Ducati

| Curso de Ciências Moleculares | Pró-Reitoria de Graduação |
| Universidade de São Paulo |

felipe.scalise@usp.br

Objetivos

O principal objetivo desse projeto é elucidar a dinâmica do efeito do solvente nas propriedades de RMN de complexos de nitrato-platina (IV). No total, existem 56 moléculas possíveis, porém, devido à permuta química e seu efeito na técnica espectroscópica, somente 10 sinais distintos são obtidos. É importante destacar que no artigo de Vasilchenko, D. B., et al, cujos resultados experimentais formam a base experimental para nossa aproximação teórica, as medidas dos deslocamentos químicos são feitas numa solução 70% ácido nítrico, ou 15,8M, o que significa uma quantidade significativa de outras espécies em solução, especificamente HNO_3 , NO_3^+ e H_3O^+ . O cálculo das trajetórias utilizará a AIMD para estimar os valores médios das propriedades magnéticas, o que possibilita determinar o número ideal de moléculas de solvente explícitas para obter valores com precisão apreciável.

Os objetivos específicos são: 1. Combinar os cálculos de tensor de blindagem (σ) com dinâmica molecular, a fim de descrever as interações complexo-solvente nos complexos em solução em condições experimentais. 2. Entender os mecanismos responsáveis pela influência do solvente sobre os valores do deslocamento químico observados nos complexos ^{195}Pt . 3. Elucidar os efeitos do solvente sobre a composição e

geometria molecular e compreender a dependência da exatidão dos valores obtidos por simulação nas características específicas do solvente.

Métodos e Procedimentos

Para realizar as simulações dos sistemas propostos em solvente será utilizado o método CPMD através do pacote Quantum Espresso, versão 6.0. Os cálculos de propriedades espectroscópicas de RMN serão realizados no nível DFT com o pacote Amsterdam Density Functional (ADF), versão 2018. As trajetórias consistirão por uma etapa de termalização de 3 ps, utilizando o termostato de Nosé-Hoover na temperatura de 350 K seguida por uma etapa de produção no ensemble microcanônico NVE. Os íons e elétrons serão propagados pelo algoritmo Velocity-Verlet e a evolução temporal das coordenadas atômicas será gravada e armazenada para análise estrutural. Após as simulações, os cálculos dos tensores blindagem das platinas e seus respectivos deslocamentos químicos δ_{Pt} serão realizados utilizando o módulo NMR do programa ADF. Nesta etapa, o funcional PBE0 com as correções relativísticas escalar (SR) e/ou spin-órbita (SO) através do hamiltoniano ZORA (Zero Order Regular Approximation) é utilizado com a função de base TZ2P-J para descrever os átomos de platina e a função de base TZ2P, de qualidade tripla-zeta, para representar os

demais átomos. Os cálculos de deslocamento químico no nível ZORA-SR serão inicialmente realizados utilizando 64 geometrias da etapa de produção para avaliar sistematicamente a dependência das propriedades magnéticas do número de solventes. De posse do número correto de solventes explícitos necessários para a convergência do deslocamento químico, outras 192 geometrias serão adicionadas mantendo o critério homogêneo de espaçamento. As 256 geometrias resultantes serão utilizadas para a avaliação do efeito acoplamento spin-órbita nos valores das SSCC, no nível ZORA-SO, obtendo os valores das SSCC médios estatísticos finais. As estruturas ou camadas de solvatação serão analisadas através de funções de distribuição radial de pares (RDFs), e calculadas usando um raio máximo de 12 Å e um dr de 0,03 Å, sobre 2000 configurações da etapa de produção da CPMD para cada complexo.

Resultados

No momento, todas as 56 geometrias já foram otimizadas com PBE e PBE0 tanto de forma isolada quanto com solvatação implícita por meio de COSMO, e seus valores de deslocamento químico comparado ao valor experimental correspondente. Devido à dinâmica do equilíbrio em meio aquoso entre os complexos e as moléculas de solvente, os deslocamentos químicos Pt estimados teoricamente não apresentam boa exatidão. Além disso, seis dinâmicas já foram feitas, quatro em meio ácido e duas em meio aquoso. Os dados produzidos estão sendo processados para obter-se o RDF e o deslocamento químico da platina.

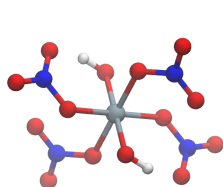


Figura 1. Representação gráfica da molécula $\text{trans-[Pt(OH)}_2\text{(NO}_3\text{)}_4\text{]}^{2-}$ com coordenadas otimizadas por PBE em COSMO.

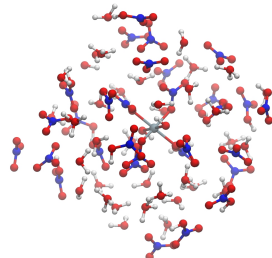


Figura 2. Representação gráfica da Caixa da dinâmica (simulando as condições ácidas) da molécula $\text{trans-[Pt(OH)}_2\text{(NO}_3\text{)}_4\text{]}^{2-}$ em sua configuração inicial.

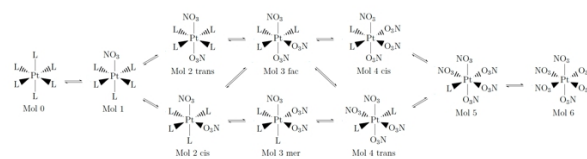


Figura 3. Equilíbrio dos complexos formados pela substituição de 'L' = OH^- H_2O por NO_3^- . O número atribuído nos nomes refere à quantidade de ligantes de nitrato. *Figura adaptada do trabalho de Vasilchenko et. al.*

Conclusões

No momento, já pode-se concluir que a simulação isolada e com solvente implícito são insuficientes para corretamente prever as propriedades nucleares da platina. Além disso, por meio das dinâmicas, pode-se analisar a frequência relativa das diferentes moléculas em equilíbrio de protonação. Por fim, observou-se que o processo de termalização das caixas de dinâmicas com ácido precisa ser feito diferenciadamente, pois o método utilizado para dinâmicas de água não estabiliza essas caixas na temperatura alvo.

Referências Bibliográficas

- Vasilchenko, D.; Tkachev, S.; Baidina, I.; Korenev, S. Speciation of Platinum(IV) in Nitric Acid Solutions. *Inorganic Chemistry* 2013, 52, 10532–10541, PMID: 23978261.
- Günther, H. *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*; Wiley, 1995.
- Marx, D.; Hutter, J. In *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*; Marx, D., Hutter, J., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, 2012; pp 1–578.
- P., G. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys: Condensed Matter* 2009, 21, 395502.
- Baerends, E. J. et al. ADF2017, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <https://www.scm.com>.

Car, R.; Parrinello, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* 1985, 55, 2471.