



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

Programa de Pós-Graduação em Química

**Funções de Bases Localmente Densas em Cálculos
Ab Initio de Deslocamento Químico de ^{13}C e ^1H**

Sidney Ramos de Santana



Dissertação de Mestrado

Recife, Novembro de 2002



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

**Funções de Bases Localmente Densas em Cálculos
Ab Initio de Deslocamento Químico de ^{13}C e ^1H**

Sidney Ramos de Santana

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo L. Longo (UFPE)

Dissertação de Mestrado

Recife, Novembro de 2002

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

Prof. Ricardo Luiz Longo
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental - UFPE

Prof. Mário Engelsberg
Departamento de Física - UFPE

Prof. Willian Ricardo Rocha
Departamento de Química Fundamental – UFPE

"Funções de Base Localmente Densas em Cálculos *Ab Initio* de Deslocamento Químico de ^{13}C e ^1H "

por

Sidney Ramos de Santana

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Recife - PE - Brasil
19 de dezembro de 2002

RESUMO

Palavras-chave: *ab initio*, cálculos de constante de blindagem, demanda computacional, deslocamentos químicos, funções de base localmente densas

É proposta uma nova metodologia de Distribuição de Funções de Base Localmente Densas (LDBS) de modo a diminuir a demanda computacional e manter a precisão dos cálculos *ab initio* de deslocamentos químicos de ^{13}C e ^1H .

Os sistemas moleculares foram divididos em três aproximações: balanceada, em que todos os átomos foram descritos com a função de base AhlrichsTZVP, localmente densa (LD), em que o átomo de interesse e os átomos ligados a ele foram descritos com a base estendida (AhlrichsTZVP), sendo os outros átomos descritos com as funções de base menores 3-21G (LD321G) e 6-311G (LD6311G), e simplesmente densa (SD), em que a base estendida é utilizada apenas no átomo de interesse e o restante dos átomos da molécula são descritos com as funções de bases a 3-21G (SD321G) e 6-311G (SD6311G).

As estruturas moleculares foram obtidas com o método MP2/6-311G(d,p) e os cálculos de deslocamento químico foram realizados com os métodos B3LYP, MP2 e RHF gerando as seguintes aproximações: B3LYP/AhlrichsTZVP, B3LYP/LD321G, B3LYP/LD6311G, B3LYP/SD321G, B3LYP/SD6311G, MP2/AhlrichsTZVP, MP2/LD321G, MP2/LD6311G, MP2/SD321G, MP2/SD6311G, RHF/AhlrichsTZVP, RHF/LD321G, RHF/LD6311G, RHF/SD321G, RHF/SD6311G.

A metodologia MP2/LD321G mostrou-se a mais precisa para ^{13}C : erro médio de $-0,39$ ppm e RMS de 3,93 ppm, com relação ao experimento, e erro médio de $-1,13$ ppm, RMS de 1,44 ppm, e um ganho computacional de 3,7 vezes em relação à base de AhlrichsTZVP; e para ^1H : erro médio de 0,02 ppm e RMS de 0,33 ppm, em relação ao experimento, e erro médio de 0,11 ppm, RMS de 0,16 ppm, e um ganho computacional de 9,8 vezes em relação à base de AhlrichsTZVP.

Além disso, a metodologia LDBS mostrou-se capaz de auxiliar em problemas de assinalamento em espectros de RMN.

ABSTRACT

Keyword: *ab initio*, chemical shift calculations, computational demand, locally dense basis sets

It is proposed a new description of the Locally Dense Basis Sets (LDBS) approach in order to decrease the computational demand maintaining the precision of the *ab initio* calculation of ^{13}C and ^1H chemical shifts.

The molecular system was described by three approximations: balanced, where all atoms was described by the AhlrichsTZVP base function, locally dense (LD), the atom of interest and its first neighboring were described with the extended base set (AhlrichsTZVP), with the remaining atoms being described by the smaller basis sets 3-21G and 6-311G, and singly dense (SD), where only the atom of interest was described with the extended base set and the remaining atoms were described by smaller basis sets.

The molecular structures were obtained with the MP2/6-311G(d,p) method and the chemical shifts were performed with the B3LYP, MP2 and RHF methods yielding the following approaches: B3LYP/AhlrichsTZVP, B3LYP/LD321G, B3LYP/LD6311G, B3LYP/SD321G, B3LYP/SD6311G, MP2/AhlrichsTZVP, MP2/LD321G, MP2/LD6311G, MP2/SD321G, MP2/SD6311G, RHF/AhlrichsTZVP, RHF/LD321G, RHF/LD6311G, RHF/SD321G, RHF/SD6311G.

The MP2/LD321G approach was the most accurate for ^{13}C , namely, it presented an average error of -0.39 ppm and RMS of 3.93 ppm with respect to the experiment, and an average error of -1.13 ppm, RMS of 1.44 ppm, and an increase of computational performance of 3.7 times with respect to the extended AhlrichsTZVP base set; and for ^1H : average error of 0.02 ppm and RMS 0.33 ppm with respect to the experiment, an average error of 0.11 ppm, RMS of 0.16 ppm, and an increase of computational performance of 9.8 times with respect to the extended AhlrichsTZVP base set.

In addition, the LDBS approach has been shown to be useful in the assignment in NMR spectra.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força nos momentos difíceis.

Aos meus pais Arnaldo e Marly e minha noiva Sandra pela paciência, amor e compreensão.

Ao professor Ricardo Longo pela orientação, amizade e confiança no meu trabalho.

A Jayme, Maryene e Elisa por ajudar a conferir os resultados.

Ao professor Pedro Antônio Muniz Vazquez, do Instituto de Química da Unicamp. pela ajuda na solução dos problemas computacionais.

Ao professor Kenneth Rudd, do Departamento de Química da Universidade de Tromsø na Noruega, por ter gentilmente nos cedido as opções de compilação do programa Dalton para Linux.

Ao professor Gustavo Adolfo Aucar, do Departamento de Física da Universidade Nacional do Nordeste, em Corrientes na Argentina pelo convite para apresentação oral deste trabalho no “III Mercosur Institute on Molecular Physics” no final de julho de 2001. e pelo convite para o próximo instituto apesar de não termos ido ao III em função de problemas político-sociais do tipo “la panelada” no país do evento.

A todos os alunos, professores e funcionários do DQF pela amizade.

Ao CENAPAD, PADCT, FINEP, pelo auxílio computacional e CAPES pela bolsa concedida.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades de alguns núcleos usados em experimentos de RMN,	25
Tabela 2: Deslocamentos químicos (ppm) do carbono 2 (C2) e do carbono 5 (C5) do 1,3,4-triazolium (ppm)	33
Tabela 3: Resultados de Chesnut & colaboradores usando LDBS, 6-311G(d,p) nos átomos pesados e 3-21G para hidrogênio	42
Tabela 4: Erro RMS da diferença entre base balanceada e localmente densa	43
Tabela 5: Erros Médios do Deslocamento Químico em Relação aos Resultados Experimentais dos Métodos HF, B3LYP e MP2	45
Tabela 6: Erros Médios do Deslocamento Químico em Relação aos Resultados Experimentais dos Métodos HF e B3LYP	45
Tabela 7: Erro RMS para $^{1\text{H}}$ obtido pelo método MP2	46
Tabela 8: Deslocamento Químico para $^{13\text{C}}$ por núcleo com o método B3LYP	56
Tabela 9: Deslocamento Químico para $^{13\text{C}}$ por núcleo com o método MP2	60
Tabela 10: Deslocamento Químico para $^{13\text{C}}$ por núcleo com o método RHF	64
Tabela 11: Deslocamento Químico para $^{1\text{H}}$ por núcleo com o método B3LYP	68
Tabela 12: Deslocamento Químico para $^{1\text{H}}$ por núcleo com o método MP2	72
Tabela 13: Deslocamento Químico para $^{1\text{H}}$ por núcleo com o método RHF	76
Tabela 14: Ganho médio de tempo computacional para o cálculo de deslocamento químico para $^{13\text{C}}$ dos métodos LDBS e SDBS em relação ao balanceado	80
Tabela 15: Ganho médio de tempo computacional para o cálculo de deslocamento químico para $^{1\text{H}}$ dos métodos LDBS e SDBS em relação ao balanceado	80
Tabela 16: Número de funções de bases para os átomos mais comuns	81
Tabela 17: Deslocamento Químico do C6 (ppm) do 3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ol \equiv 3b	89
Tabela 18: Deslocamento Químico do C7 (ppm) do 3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ol \equiv 3a	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagem de RMN da cabeça de um paciente	13
Figura 2: Cornelis Jacobus Gorter	13
Figura 3: Isidor Isaac Rabi	14
Figura 4: Felix Bloch	14
Figura 5: Edward Mills Purcell	14
Figura 6: Nicolaas Bloembergen	15
Figura 7: G. E. Pake	15
Figura 8: John H. Van Vleck	15
Figura 9: E. L. Hahn	15
Figura 10: Norman F. Ramsey	16
Figura 11: R. V. Pound	16
Figura 12: D. W. McCall	17
Figura 13: Charles P. Slichter	17
Figura 14: Herman Y. Carr	17
Figura 15: A. G. Redfield	17
Figura 16: E. R. Andrew	18
Figura 17: Foto do Varian-A60	18
Figura 18: Richard R. Ernest	19
Figura 19: J. Jeener	19
Figura 20: A. Pines	20
Figura 21: Edward O. Stejskal	20
Figura 22: P. Mansfield	20
Figura 23: Angel C. deDios, esquerda, e Julio C. Facelli, a direita	22
Figura 24: Cynthia J. Jameson	22
Figura 25: O movimento da corrente elétrica, em verde, gera um momento de dipolo magnético, em vermelho, com as linhas de campo, em azul. Este momento de dipolo magnético é equivalente ao momento de dipolo magnético produzido por uma barra magnética.	23
Figura 26: Torque no momento de dipolo magnético sobre a ação de um campo magnético é similar ao dipolo elétrico sob a ação de um campo elétrico.	25

LISTA DE FIGURAS

Figura 27: Pieter Zeeman	26
Figura 28: Desdobramento dos estados de spin para $I = \frac{1}{2}$	27
Figura 29: Blindagem dos elétrons gerando campo magnético adicional	28
Figura 30: Representação esquemática da população dos estados de spin	30
Figura 31: Esquema da magnetização do núcleo	30
Figura 32: Estrutura do 1,3,4-triazolium	32
Figura 33: 1,3-dimetilisoguanina	33
Figura 34: Redução enatioseletiva da 3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ona	34
Figura 35: Região do espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ relativa aos grupos metila do 3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ol	34
Figura 36: Esquemas LDBS, da 1 ^a Fase (em azul átomo pesado de interesse com função de base 6-311G(d), em verde outros átomos pesados com função 3-21G, e em branco hidrogênios com 4-31G) e da 2 ^a Fase (em rosa átomos pesados com base 6-311G(d) e em verde hidrogênios com 3-21G).	41
Figura 37: Superfície de Blindagem dos átomos C α das Glicinas	47
Figura 38: Esquematização da distribuição de funções de base balanceada: C2H4	52
Figura 39: Esquematização da metodologia LDBS: C2H4,. Aproximações LD321G e LD6311G	52
Figura 40: Esquematização da metodologia SDBS: C2H4,. Aproximações SD321G e SD6311G	52
Figura 41: Estrutura molecular do (R)- ou (S)-3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ol obtida com o método MP2/6-311G(d,p)	87

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para o método B3LYP e TNDO/2 56
- Gráfico 2: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para o método B3LYP 56
- Gráfico 3: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para o método B3LYP e TNDO/2 57
- Gráfico 4: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para o método B3LYP 57
- Gráfico 5: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos B3LYP/LDBS e B3LYP/SDBS com relação à B3LYP/AhlrichsTZVP. 58
- Gráfico 6: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos B3LYP/LDBS e B3LYP/SDBS com relação à B3LYP/AhlrichsTZVP.
- Gráfico 7: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos MP2 e TNDO/2 60
- Gráfico 8: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos MP2 60
- Gráfico 9: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos MP2 e TNDO/2 61
- Gráfico 10: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos MP2 61
- Gráfico 11: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos MP2/LDBS e MP2/SDBS com relação à MP2/AhlrichsTZVP. 62
- Gráfico 12: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos MP2/LDBS e MP2/SDBS com relação à MP2/AhlrichsTZVP.
- Gráfico 13: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos RHF e TNDO/2 64
- Gráfico 14: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos RHF 64
- Gráfico 15: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos RHF e TNDO/2 65
- Gráfico 16: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos RHF 65
- Gráfico 17: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos RHF/LDBS e RHF/SDBS com relação a RHF/AhlrichsTZVP. 66
- Gráfico 18: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos RHF/LDBS e RHF/SDBS com relação a RHF/AhlrichsTZVP.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 19: Erro do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos B3LYP e 68 TNDO/2

Gráfico 20: Erro do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos B3LYP 68

Gráfico 21: Erro RMS do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos 69 B3LYP e TNDO/2

Gráfico 22: Erro RMS do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos 69 B3LYP

Gráfico 23: Erro do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos 70 B3LYP/LDBS e B3LYP/SDBS com relação a B3LYP/AhlrichsTZVP.

Gráfico 24: Erro RMS do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos 70 B3LYP/LDBS e B3LYP/SDBS com relação a B3LYP/AhlrichsTZVP.

Gráfico 25: Erro do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos MP2 e 72 TNDO/2

Gráfico 26: Erro do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos MP2 72

Gráfico 27: Erro RMS do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos MP2 e 73 TNDO/2

Gráfico 28: Erro RMS do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos MP2 73

Gráfico 29: Erro do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos MP2/LDBS 74 e MP2/SDBS com relação a MP2/AhlrichsTZVP.

Gráfico 30: Erro RMS do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos 74 MP2/LDBS e MP2/SDBS com relação a MP2/AhlrichsTZVP.

Gráfico 31: Erro do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos RHF e 76 TNDO/2

Gráfico 32: Erro do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos RHF 76

Gráfico 33: Erro RMS do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos RHF e 77 TNDO/2

Gráfico 34: Erro RMS do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos RHF 77

Gráfico 35: Erro do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos RHF/LDBS 78 e RHF/SDBS com relação a RHF/AhlrichsTZVP.

Gráfico 36: Erro RMS do deslocamento químico de $^{1\text{H}}$ por núcleo para os métodos 78 RHF/LDBS e RHF/SDBS com relação a RHF/AhlrichsTZVP.

LISTA DE ABREVIATURAS E NOMECLATURAS

Beck3. Lee. Yang e Parr	B3LYP
Brueckner Doubles	BD
Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho	CENAPAD
Cross Polarization	CP
Continuous Set of Gauge Transformations	CSGT
Density Functional Theory	DFT
Diamagnetic Spin Orbit	DSO
Estimated Møller and Plesset Infinite Order	EMPI
Fast Fourier Transform ou Fourier Transform	FFT ou FT
Fermi Contact	FC
Free Induction Decay	FID
Gauge Invariant Atomic Orbital	GIAO
Generalized Gradient Approximation	GGA
Hartree-Fock Theory ou Self Consistent Field	HF ou SCF
Individual Gauges for Atoms and Molecules	IGAM
Individual Gauges for Localized Orbitals	IGLO
Local Origin / Local Orbital	LORG
Locally Dense Basis Sets	LDBS
Magic Angle Spinning	MAS
Many Body Perturbation Theory ou	MBPT ou
Møller-Plesset Theory n-Order	MPn
MultiConfigurational Self Consistent Reaction Field	MCSCRF
Multiplicative Kohn Sham	MKS
Paramagnetic Spin Orbit	PSO
Polarized Continuum Model	PCM
Resctricted Hartree-Fock	RHF
Ressonância Magnética Nuclear	RMN
Root Mean Square	RMS
Second Order Local Origin	SOLO
Second Order Polarization Propagator Approximation	SOPPA
Self Consistent Reaction Field	SCRF
Singly Dense Basis Sets	SDBS

LISTA DE ABREVIATURAS E NOMECLATURAS

Spin Dipole	SD
Tetrametilsilano. Si(CH ₃) ₄	TMS
Typed Neglect of Differential Overlap	TNDO

ÍNDICE

1. Introdução	14
1.1 Fundamentos da Espectroscopia de RMN	24
1.1.1 O Momento Magnético Nuclear	24
1.1.2 Interação do Momento Magnético com o Campo Magnético	26
1.1.3 A Condição de Ressonância	27
1.1.4 A Origem do Deslocamento Químico	29
1.1.5 O Efeito de Um Campo Magnético Estático	31
2. Motivação	33
2.1 Objetivos Gerais	36
2.2 Objetivos Específicos	36
3. Metodologia	37
3.1 Cálculos da Constante de Blindagem	37
3.2 O Hamiltoniano de Spin do RMN	49
3.3 A Nossa Metodologia LDBS	52
4. Resultados	55
4.1 Resultados de ^{13}C -RMN	56
4.2 Resultados de ^1H -RMN	68
5. Discussão	81
5.1 Deslocamento Químico de ^{13}C	82
5.2 Deslocamento Químico de ^1H	85
6. Aplicação dos Métodos LDBS e SDBS	88
7. Conclusão	90
8. Perspectivas	91

1. INTRODUÇÃO

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das mais poderosas ferramentas da ciência moderna. Desde sua descoberta em 1938, ela tem se espalhado da física à química, das biociências às ciências de materiais, tendo sido amplamente empregada na determinação estrutural de compostos orgânicos, inorgânicos e biológicos tanto em fase condensada como em fase sólida assim como em diagnósticos médicos, como por exemplo na imagem ilustrada na Figura 1.

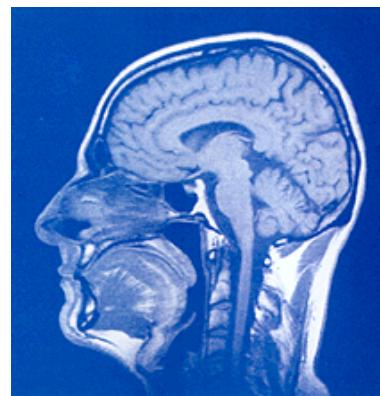


Figura 1: Imagem de RMN da cabeça de um paciente

Entre 1936 e 1942, Cornelis Jacobus Gorter¹ (1907 – 1980), Figura 2, fez as primeiras tentativas, sem sucesso, de detecção do spin nuclear.



Figura 2: Cornelis Jacobus Gorter

¹ 36th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Conference, March 26 - 30, 1995, Marriot Copley Place: Commemorating the 50th Anniversary of NMR – Cambridge Isotope Laboratories

Em 1938, Isidor Isaac Rabi¹ (1898 – 1988), Figura 3, fez a primeira detecção indireta de ressonância magnética nuclear usando uma técnica de feixe molecular. Em 1944, Rabi² ganhou o prêmio Nobel de Física pelo seu método de ressonância para obtenção de propriedades de núcleos atômicos.



Figura 3: Isidor Isaac Rabi

Em 1945, Felix Block (1905-1983), Figura 4, e seus colaboradores W. W. Hansen e M. E. Packard fizeram a primeira detecção de RMN em sólidos¹. Edward Mills Purcell (1912-1997), Figura 5, e seus colaboradores H. C. Torrey e R. V. Pound fizeram a primeira detecção de RMN em líquidos¹.



Figura 4: Felix Bloch



Figura 5: Edward Mills Purcell

Block e Purcell conseguiram medir a absorção de energia eletromagnética na região de radiofreqüência por nêutrons através da interação com o seu momento magnético³.

² <http://www.nobel.se/physics/laureates/1944/index.html> (visitada em 19/12/2002)

³ <http://www.nobel.se/physics/laureates/1952/index.html> (visitada em 19/12/2002)

Em abril de 1948 uma empresa denominada Varian⁴ foi fundada apoiada pelo Governo do Estado da Califórnia, para o desenvolvimento científico nas áreas de química e física. Pouco tempo depois esta empresa comprou os direitos de patente a Bloch e este se juntou a Varian.

Ainda em 1948, Nicolaas Bloembergen (1920 - ...), Figura 6, e seus colaboradores E. M. Purcell e R. V. Pound desenvolveram a Teoria de Relaxação Nuclear. G. E. Pake, Figura 7, determinou a estrutura de fina de sólidos dipolares. Van Vleck (1899 – 1980), Figura 8, desenvolveu a análise de segundo momento em espectros de RMN de estado sólido¹.



Figura 6: Nicolaas Bloembergen



Figura 7: G. E. Pake



Figura 8: John H. Van Vleck

Em 1949, N. Bloembergen observou os primeiros deslocamentos químicos de sistemas paragnéticos, Knight observeu condução por deslocamento de elétrons em metais e E. L. Hahn, Figura 9, observou o fenômeno de “spin echo”¹.



Figura 9: E. L. Hahn

⁴ <http://www.varianinc.com/cgi-bin/nav?varinc/docs/corp/history> (visitada em 19/12/2002)

Em 1950, Dickinson, Proctor e Yu fizeram as primeiras observações de deslocamento químico. Norman F. Ramsey (1915-...), Figura 10, desenvolveu a Teoria de Blindagem Magnética em moléculas. R. V. Pound, Figura 11, realizou o primeiro experimento de dupla ressonância. Hahn fez a primeira observação da estrutura fina do acoplamento escalar¹.



Figura 10: Norman F. Ramsey

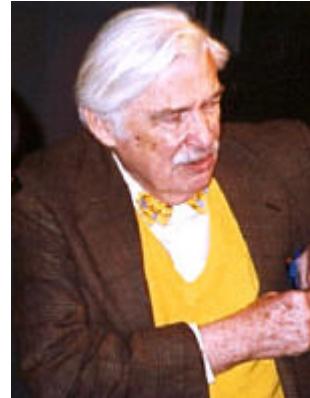


Figura 11: R. V. Pound

Em 1951, Purcell e Pound detectaram o spin nuclear em temperaturas negativas. Arnold, Dharmatti e Packard obseraram o deslocamento químico dos prótons do etanol. Gutwosky, D. W. McCall, Figura 12, e Charles P. Slichter, Figura 13, fizeram as primeiras atribuições de acoplamento escalar da estrutura fina de espectros de RMN¹.

Em 1952, Ramsey e Purcell desenvolveram a Teoria de Acoplamento Escalar¹. Block e Purcell compartilharam o prêmio Nobel de Física pela sua contribuição no desenvolvimento de novos métodos de medidas de propriedades magnéticas e sua correlação com os núcleos atômicos³.

Em 1953, Overhauser prediz o Efeito Overhauser Elétron-Núcleo e no mesmo ano, Carver e Slichter o demonstram¹.

Em 1954, Royden, Packard, Shoolery e Block realizaram o primeiro experimento de spin-desacoplado. Herman Y. Carr, Figura 14, e Purcell realizaram experimentos RMN empregando múltiplos pulsos¹.



Figura 12: D. W. McCall



Figura 13: Charles P. Slichter

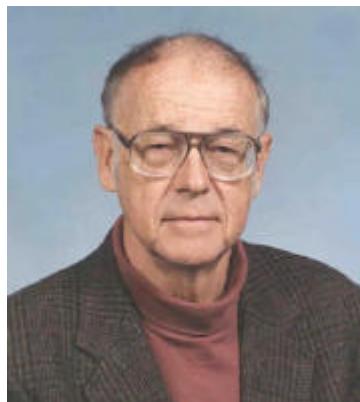


Figura 14: Herman Y. Carr



Figura 15: A. G. Redfield

Em 1955, Solomon realizou os primeiros experimentos envolvendo sistemas que possuíam Efeito Overhauser Nuclear. Redfield, Figura 15, e Bloch desenvolveram a Teoria da Matriz Densidade aplicada a Relaxação Nuclear¹.

Em 1957, Lowe e Norberg desenvolveram o conceito de FT-RMN¹.

Em 1958, Andrew, e Lowe desenvolveram o conceito de Ângulo Mágico de Rotação (MAS)¹.



Figura 16: E. R. Andrew

Em 1959, Karplus desenvolveu a Teoria de Acoplamento Escalar para moléculas¹.

Em 1961, o primeiro instrumento comercial de RMN⁴ foi produzido pela Varian denominado de Varian-A60, que trabalhava com um campo magnético associado à freqüência de 60 MHz, Figura 17.



Figura 17: Foto do Varian-A60

Em 1962, Hartman e Hahn observaram dupla ressonância magnética em estruturas rotativas¹.

Em 1964, Richard R. Ernest (1933- ...), Figura 18, também trabalhando na Varian, tratou os dados provenientes da espectroscopia de RMN usando uma técnica matemática denominada transformada de Fourier e com isto ele não só facilitou a compreensão dos dados,

como também abriu as portas para a espectroscopia de RMN multidimensional e multinuclear⁵.

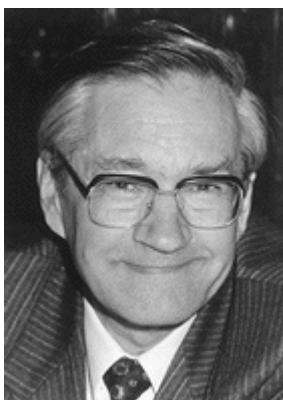


Figura 18: Richard R. Ernest

Em 1965, Ernest e Anderson demonstraram a FT-RMN¹.

Em 1968, Waugh, Huber e Haeberlen determinaram a estrutura fina do espetro de RMN de sólidos utilizando a técnica de múltiplos pulsos¹.

Em 1971, Jeener, Figura 19, desenvolveu o conceito de FT-NMR em duas dimensões (2D)¹.



Figura 19: J. Jeener

Em 1972, Pines, Figura 20, Gibby e Waugh desenvolveram a metodologia de Polarização Cruzada (CP) em RMN de sólidos. Lauterbur e Damadian realizaram a primeira aplicação de imagem usando RMN¹.

⁵ <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1991/index.html> (visitada em 19/12/2002)



Figura 20: A. Pines

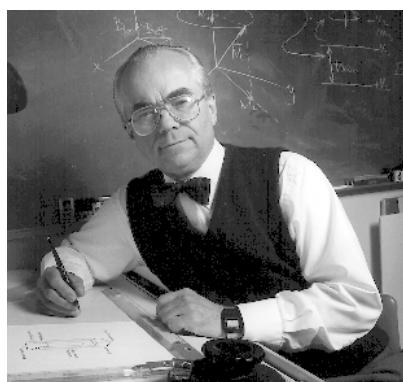


Figura 21: Edward O. Stejskal



Figura 22: P. Mansfield

Em 1975, Shaefer e Stejskal, Figura 21, desenvolveram a metodologia de CP/MAS¹.

Em 1977, Van Vleck recebeu o prêmio Nobel de Física pela suas investigações sobre os fundamentos da estrutura eletrônica de sistemas magnéticos e desordenados. Mansfield, Figura 22, desenvolveu a metodologia de imagem por echo-planar¹.

Em 1983, Sorensen, Eich, Levitt, Bodenhausen e Ernest desenvolveram o formalismo do operador produto¹.

Em 1988, Pines desenvolveu uma metodologia para elucidação da estrutura fina de segunda ordem de núcleos quadrupolares¹.

Em 1989, Norman F. Ramsey ganhou o prêmio Nobel de Física pelos experimentos com campos oscilatórios separados e “masers” de hidrogênio⁶.

Em 1991, Richard R. Ernst ganhou o prêmio Nobel de Química pela sua contribuição no desenvolvimento da metodologia da espectroscopia de RMN de alta resolução.

Contudo o desenvolvimento computacional tornou-se satisfatório somente na década de 90 quando começaram as contribuições no campo de modelagem do deslocamento químico no intuito de predizer estruturas moleculares⁷.

A lentidão no desenvolvimento da modelagem computacional de espectros de RMN está relacionada a dois problemas: alta demanda computacional e dificuldades no formalismo relacionado com a dependência da origem. No cálculo de deslocamento químico e acoplamento spin-spin, como são propriedades de segunda ordem, é importante utilizar funções de onda (função de base + correlação eletrônica) de qualidade superior à utilizada na determinação de outras propriedades moleculares, tais como, geometria, estabilidade relativa, momento dipolar, energias de ionização, etc. Daí a alta demanda computacional na simulação

⁶ <http://www.nobel.se/physics/laureates/1989/index.html> (visitada em 19/12/2002)

⁷ E. K. Wilson; *Chem. & Eng. News*, **76(39)**, (1998), 1-64

ab initio de espectros de RMN. Do ponto de vista formal, a presença do campo magnético torna o cálculo do deslocamento químico dependente da origem para funções de bases incompletas ou sua incorporação na base leva ao cálculo de integrais complexas, requerendo uma reformulação quase completa dos programas computacionais, isto é, centenas de horas de trabalho de profissionais altamente qualificados.

Estes dois problemas foram parcialmente resolvidos com os avanços dos computadores (processadores, memória e discos rígidos) e com a reformulação do método GIAO tornando-o eficiente computacionalmente inclusive para levar em conta efeitos de correlação eletrônica, abordado no capítulo Metodologia.

Atualmente existem ferramentas computacionais gratuitas (Dalton 1.2⁸ e ACES II⁹) e comerciais (Gaussian98¹⁰, ADF¹¹, deMon¹², etc) capazes de fornecer resultados *ab initio* de deslocamento químico de moléculas contendo, inclusive metais pesados, que necessitam da inclusão de efeitos relativísticos. No caso de cálculos *ab initio* de constantes de acoplamento indireto spin-spin, o número de ferramentas computacionais é limitado (Dalton 1.2 e ADF2002), devido às dificuldades com o formalismo, além da demanda computacional ser muito maior do que os cálculos de deslocamentos químicos.

Em 1998, no Encontro da Sociedade Americana de Química (ACS) em Boston, os pesquisadores Angel C. deDios e Julio C. Facelli, Figura 23, coordenaram um simpósio patrocinado pelas divisões de Físico-Química e Computadores em Química da ACS e que a evolução na área da química computacional em simulação de dados de RMN foi significativa.

Por exemplo deDios, afirmou que “Havia algumas diferenças demográficas notáveis e em vez de uma platéia tipicamente teórica, as audiências e os debates foram compartilhados com experimentalistas que rotineiramente usavam os resultados de modelagem para melhorar os seus conhecimentos sobre seus próprios trabalhos”.

⁸ <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html> (visitada em 19/12/2002)

⁹ <http://www.qtp.ufl.edu/Aces2> (visitada em 19/12/2002)

¹⁰ <http://www.gaussian.com> (visitada em 19/12/2002)

¹¹ <http://www.scm.com> (visitada em 19/12/2002)

¹² <http://www.nrc.ca/sims/deMon> (visitada em 19/12/2002)

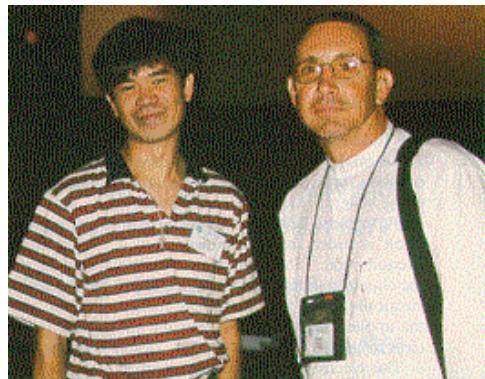


Figura 23: Angel C. deDios, esquerda, e Julio C. Facelli, a direita

Afirmou ainda que “Modelagem de deslocamentos químicos é agora aplicada a quase todo tipo de sistema químico como proteínas, zeólitas, catalisadores inorgânicos, ácidos nucléicos, carboidratos”, disse Angel C. Dios.

A pesquisadora C. J. Jameson, Figura 24, afirmou que “se faz necessário conhecer mais dados de fase gasosa”.



Figura 24: Cynthia J. Jameson

Foi observado também um grande número de trabalhos durante o evento, pois no período de junho de 1997 a maio de 1998, foram publicados mais de 150 artigos nesta área.

No ano seguinte até o presente ano de 2002, os trabalhos têm se multiplicado, e muitos estão preocupados com as metodologias aplicadas na predição de propriedades de RMN, tanto o deslocamento químico quanto o acoplamento spin-spin e esta dissertação resume a nossa contribuição neste sentido.

1.1 Fundamentos da Espectroscopia de RMN

Nesta seção iremos descrever quais as grandezas envolvidas na espectroscopia de RMN e como são obtidos os parâmetros de deslocamento químico e acoplamento spin-spin.

1.1.1 O Momento Magnético Nuclear

O núcleo atômico também possui um momento angular de spin intrínseco, \vec{I} , e projeção no eixo Z, I_z , cujas características dependem do núcleo (número de prótons e nêutrons)

Do eletromagnetismo temos que partículas carregadas com spins diferentes de zero agem como momento de dipolo magnético e consequentemente irão interagir com um campo magnético externo alinhando-se na mesma direção de tal campo.

Imagine o movimento de cargas elétricas em torno de um anel, isto irá produzir um momento de dipolo magnético, \vec{m}_v , ilustrado na Figura 25, assim como um momento magnético é criado através das linhas de campo de um ímã.

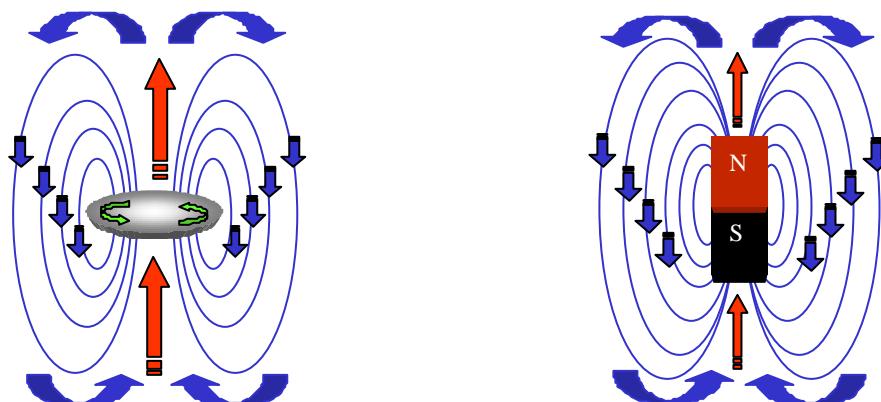


Figura 25: O movimento da corrente elétrica, em verde, gera um momento de dipolo magnético, em vermelho, com as linhas de campo, em azul. Este momento de dipolo magnético é equivalente ao momento de dipolo magnético produzido por uma barra magnética.

O momento de dipolo magnético, \vec{m}_N , é proporcional ao momento angular spin, \vec{I} , isto é,

$$\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I} = \gamma \vec{I} \quad (1)$$

assim como sua projeção no eixo Z,

$$\vec{\mu}_N^Z = g_N \beta_N \vec{I}_Z = \gamma \vec{I}_Z \quad (2)$$

onde g_N é o fator g do núcleo N , $\mathbf{b}_N = (q_N / 2m_N)$ é o magneto nuclear, q_N e m_N , são a carga do núcleo e a massa do núcleo, respectivamente, e $\mathbf{g} = g_N \mathbf{b}_N$ é a razão giromagnética. O fator g nuclear é uma constante adimensional que depende do núcleo em questão. A razão giromagnética também é característica de cada núcleo. A sensibilidade de detecção está diretamente relacionada esta propriedade, de modo que quanto maior esta for mais fácil será a observação deste núcleo. A Tabela 1 apresenta algumas das características nucleares de átomos mais comuns.

Tabela 1: Propriedades de alguns núcleos usados em experimentos de RMN^{13, 14}

Núcleo	Spin (I)	Abundância Isotópica (%)	Fator g Nuclear	Momento Magnético (em unidades de \mathbf{b}_N)	Razão Giromagnética (10^7 rad T $^{-1}$ s $^{-1}$)
^1H	$\frac{1}{2}$	99,98	5,5854	2,7928	26,752
^2H	1	0,02	0,8574	0,8574	4,1066
^{13}C	$\frac{1}{2}$	1,11	1,4042	0,7021	6,7283
^{14}N	1	99,64	0,4036	0,4036	1,9338
^{31}P	$\frac{1}{2}$	100	2,2610	1,1305	10,841

OBS: O spin ao qual nos referimos nesta tabela é uma propriedade intrínseca do núcleo, podendo ser representado fisicamente por uma barra magnética. Tal característica pode ser obtida teoricamente pela resolução da Equação de Dirac.

¹³ P. W. Atkins, "Physical Chemistry", 5th Ed., Oxford University Press, Oxford (1995)

¹⁴ D. A. McQuarrie, J. D. Simon & J. Choi, "Physical Chemistry: A Molecular Approach", University Science Books (1997)

1.1.2 Interação do Momento Magnético com o Campo Magnético

O campo magnético \vec{H} , na direção Z, causa uma rotação em um dipolo magnético na direção paralela ao campo, devido ao torque, conforme ilustrado na Figura 26.

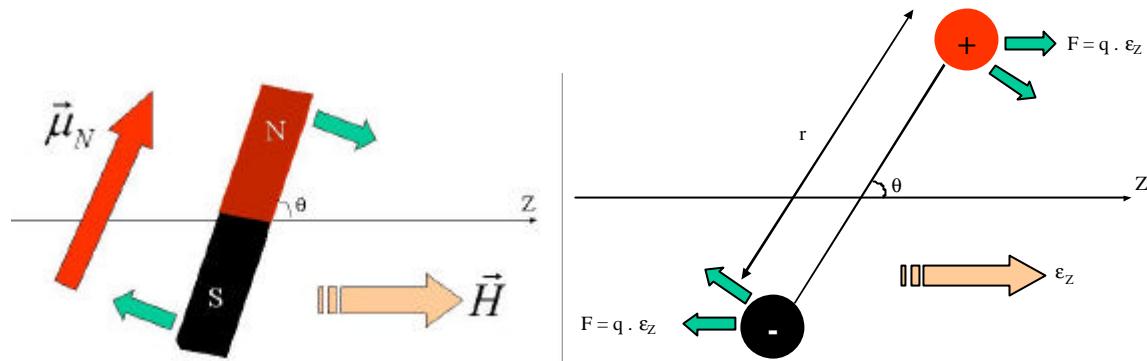


Figura 26: Torque no momento de dipolo magnético sobre a ação de um campo magnético é similar ao dipolo elétrico sob a ação de um campo elétrico.

Portanto um certo trabalho será requerido para rotacionar este dipolo de um ângulo θ em relação ao campo magnético \vec{H}_z , ou seja, é como se aplicássemos um potencial no ímã de modo que ele se alinhe na direção do campo magnético. Este potencial, V , é dado por:

$$V = -\vec{\mu}_N \cdot \vec{H} = -\gamma \vec{H} \cdot \vec{I} \quad (3)$$

O campo magnético \vec{H} , possui unidade, no SI, denominada Tesla (T) que é igual a $N A^{-1} m^{-1}$. Outra unidade comum é o Gauss (G) onde $1 G = 10^{-4} T$.

Deste modo, o Hamiltoniano de interação, \hat{H}_{int} , do spin nuclear com o campo magnético, externo é expresso por:

$$\hat{H}_{int} = -\gamma \hat{\vec{H}} \cdot \hat{\vec{I}} = -\gamma H_z \hat{I}_z \quad (4)$$

Logo, a equação de Schrödinger associada ao spin nuclear é descrita por:

$$\hat{H}_{\text{int}} \Phi = -\gamma H_z \cdot \hat{I}_z \Phi = E \Phi \quad (5)$$

onde Φ são autofunções do momento angular de spin, e a energia associada aos níveis de spin nuclear expressa por:

$$E = -\gamma \hbar m_I H_z \quad (6)$$

sendo m_I igual ao autovalor correspondente aos estados de spin.

1.1.3 A Condição de Ressonância



Figura 27: Pieter Zeeman

Em 1897, Pieter Zeeman, Figura 27, descobriu que aplicando-se campo magnético intenso sobre o átomo de hidrogênio pode-se observar o desdobramento das linhas do seu espectro eletrônico. Com este trabalho, Zeeman dividiu o prêmio Nobel de Física de 1902 com Hendrik Antoon Lorentz pelo reconhecimento dos seus trabalhos sobre a influência do magnetismo no fenômeno da radiação¹⁵.

Logo, podemos observar que sem o campo magnético o núcleo apresenta uma degenerescência de estados de spin, g_I , dada por:

$$g_I = 2I + 1 \quad (7)$$

¹⁵ <http://www.nobel.se/physics/laureates/1902/index.html> (visitada em 19/12/2002)

Com a aplicação de um campo magnético \vec{H} , na direção Z, ou seja, fazendo $\vec{H} = H_z = H$, haverá o desdobramento destes estados de spin. Por exemplo, quando $I = \frac{1}{2}$, tem-se dois estados designados por α , $m_I = +\frac{1}{2}$, e β , $m_I = -\frac{1}{2}$, conforme ilustrado na Figura 28.

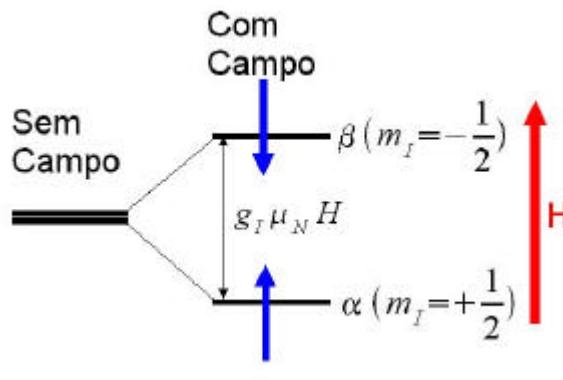


Figura 28: Desdobramento dos estados de spin para $I = \frac{1}{2}$

Deste modo a diferença de energia entre estes estados será fornecida por:

$$\Delta E = E(m_I = -\frac{1}{2}) - E(m_I = +\frac{1}{2}) = -\gamma\hbar(-\frac{1}{2})H - [-\gamma\hbar(+\frac{1}{2})H] = \gamma\hbar H \quad (8)$$

A condição de ressonância estipula que a radiação eletromagnética será absorvida e/ou emitida quando a energia do fóton $h\nu$ coincidir com a diferença de energia entre os níveis. Esta condição é uma consequência da quantização de energia e do princípio da conservação de energia, resultando em:

$$\Delta E = \gamma\hbar H = h\nu_L \quad (9)$$

onde ν_L é denominada de freqüência de Larmor, e sua unidade é Hertz, $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$. Desta forma a freqüência da radiação absorvida ou emitida será proporcional ao campo magnético atuando sobre o núcleo, isto é,

$$\nu_L = \frac{\gamma H}{2\pi} \quad (10)$$

1.1.4 A Origem do Deslocamento Químico

O núcleo em uma molécula está rodeado por elétrons, e deste modo, quando aplicado um campo magnético \vec{H} sobre este, como elétrons também possuem momento de dipolo magnético e momento angular de spin, o seu movimento irá gerar um pequeno campo magnético adicional, \vec{H}_{elet} , que se opõe ao campo magnético externo aplicado, blindando assim o núcleo em questão, conforme ilustrado na Figura 29.

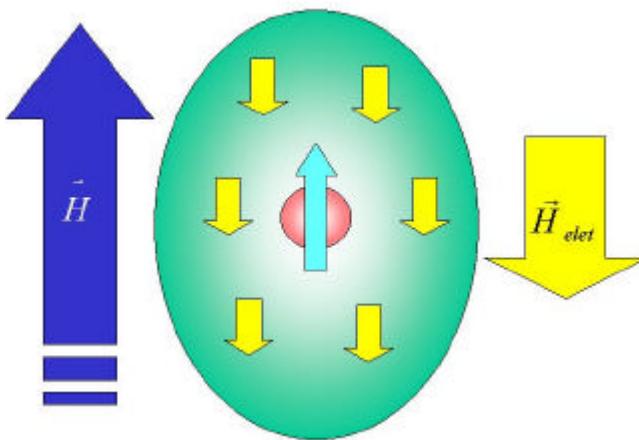


Figura 29: Blindagem dos elétrons gerando campo magnético adicional

A magnitude de \vec{H}_{elet} é proporcional ao campo magnético externo aplicado,

$$\vec{H}_{elet} = -\bar{\sigma} \cdot \vec{H} \quad (11)$$

onde a constante de proporcionalidade, $\bar{\sigma}$, é denominada de “tensor de blindagem”. O sinal negativo vem do fato do campo magnético criado pelos elétrons se opor ao campo magnético externo aplicado. Deste modo o campo magnético resultante sobre o núcleo N será dado por:

$$\vec{H}_N = \left(1 - \bar{\sigma}_N\right) \cdot \vec{H} \quad (12)$$

onde $\bar{\bar{S}}_N$ é o tensor de blindagem do núcleo N e $\bar{\bar{I}}$ é o tensor unitário. Sendo assim a freqüência da radiação absorvida para este núcleo será fornecida por:

$$\nu_N = \frac{\gamma(\bar{\bar{I}} - \bar{\bar{S}}_N) \cdot \vec{H}}{2\pi} \quad (13)$$

mantendo-se a proporcionalidade entre a freqüência da radiação absorvida/emitida com o campo magnético gerado pelo espectrômetro de RMN. Porém, tomemos como exemplo o núcleo 1H na molécula CH_3I . Em um espetrômetro de 60 MHz a sua freqüência de absorção será de 130 Hz, em um espetrômetro de 90 MHz a sua freqüência de absorção será de 195 Hz e em um espetrômetro de 270 MHz a sua freqüência de absorção será de 585 Hz. Além disto, como os núcleos numa molécula possuem diferentes ambientes eletrônicos (químicos), haverá vários núcleos ativos e absorções de radiação em diferentes freqüências.

Portanto faz-se necessário à criação de uma grandeza que padronize as medidas. Esta grandeza recebeu o nome “Deslocamento Químico”, d_N , sendo definido como:

$$d_N = \frac{(\nu_N - \nu_{Padrão})}{\nu_{Espectrômetro}} \cdot 10^6 \quad (14)$$

em que d_N é dado em ppm, que significa “partes por milhão”, sendo $\nu_{Padrão}$ a freqüência de absorção de uma amostra padrão e $\nu_{Espectrômetro}$ a freqüência do próton livre. Esta grandeza pode ser utilizada na determinação da estrutura molecular e eletrônica.

Uma outra forma, mais comum, pois independe da freqüência do espetrômetro, empregada para se obter o deslocamento químico é dada por:

$$\delta_N = \frac{1}{3} Tr(\bar{\bar{\sigma}}_{Padrão} - \bar{\bar{\sigma}}_N) \quad (15)$$

Onde $\bar{\bar{S}}_N$ e $\bar{\bar{S}}_{Padrão}$ são expressos em ppm e Tr é o traço da matriz (tensor). Deste modo quanto mais blindado pelos elétrons for o núcleo N , menor será o seu deslocamento químico. Para os núcleos 1H e ^{13}C o padrão utilizado é o tetrametilsilano (TMS), $Si(CH_3)_4$.

1.1.5 O Efeito de Um Campo Magnético Estático

Numa amostra contendo vários núcleos inicialmente sem a presença do campo \vec{H} há um equilíbrio na população de spins α e β , Figura 30.

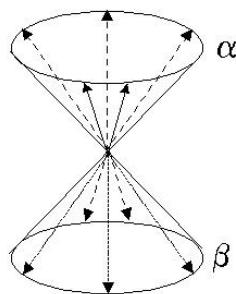


Figura 30: Representação esquemática da população dos estados de spin sem a presença de campo magnético estático

Quando um campo é aplicado sobre o sistema, causará uma magnetização, \vec{M} , Figura 31.

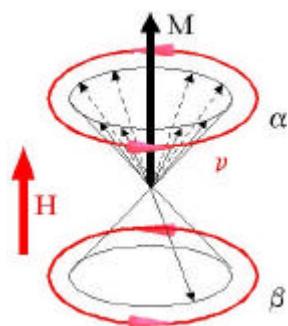


Figura 31: Esquema da magnetização do núcleo

Esta magnetização, \vec{M} , é diretamente proporcional ao campo magnético, \vec{H} , e a constante de proporcionalidade é um tensor denominado “susceptibilidade magnética”, $\overline{\overline{\chi}}$,

$$\vec{M} = \overline{\overline{\chi}} \cdot \vec{H} \quad (16)$$

A associação destas duas grandezas \vec{M} e \vec{H} dá origem ao que conhecemos como “densidade de fluxo de campo magnético”, \vec{B} , gerando as linhas de campo descritas na Figura 25. Sendo esta, proporcional a soma das contribuições de \vec{M} e \vec{H} , isto é,

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (\tilde{\mathbf{l}} + \bar{\mathbf{c}}) \cdot \vec{H} \quad (17)$$

A constante de proporcionalidade μ_0 é denominada de permeabilidade magnética no vácuo e possui o valor exatamente igual a $4\pi \times 10^{-7}$ T m /A.

2. MOTIVAÇÃO

Em 1995, Stefaniak & Jazwinski realizaram um estudo sistemático para obtenção de deslocamentos químicos de RMN de vários compostos mesiônicos¹⁶. Para compostos da classe 1,3,4-triazolium, Figura 32, os valores de deslocamento químico de alguns núcleos estão apresentados na Tabela 2.

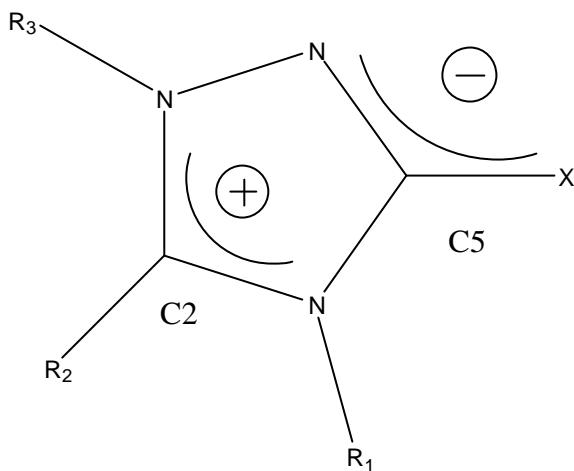


Figura 32: Estrutura do 1,3,4-triazolium

Tabela 2: Deslocamentos químicos (ppm) do carbono 2 (C2) e do carbono 5 (C5) do 1,3,4-triazolium (ppm)

X	R ₁	R ₂	R ₃	C2	C5
S	Ph	Ph	Me	147,6	169,6
Se	Ph	Ph	Me	148,9	161,0
S	Ph	Me	Me	147,2	168,4
Se	Ph	Me	Me	148,7	159,3

De acordo com recentes propostas para a estrutura eletrônica destes compostos mesoiônicos, deve haver uma separação de carga com uma região negativa compreendida pelos átomos N-C5-X e uma positiva sobre os átomos N-C2-N¹⁷, conforme ilustrado na

¹⁶ L. Stefaniak & J. Jazwinski, *Chem. Heterocyc. Comp.* **31**, 1027 (1995)

¹⁷ A. M. Simas, J. Miller, P. F. de Athayde Fiho, *Can. J. Chem.* **76**, 869 (1998)

Figura 32. Logo, seria esperado que o C5 fosse mais blindado (menor deslocamento químico) que o C2, contudo o oposto é observado palas medidas experimentais, Tabela 2.

Em 1997, José Carlos de Freitas e colaboradores isolaram da esponja marinha *Amphimedon viridis* uma nova purina¹⁸ que recebeu o nome de 1,3-dimetilisoguanina e teve sua estrutura caracterizada por RMN, veja Figura 33.

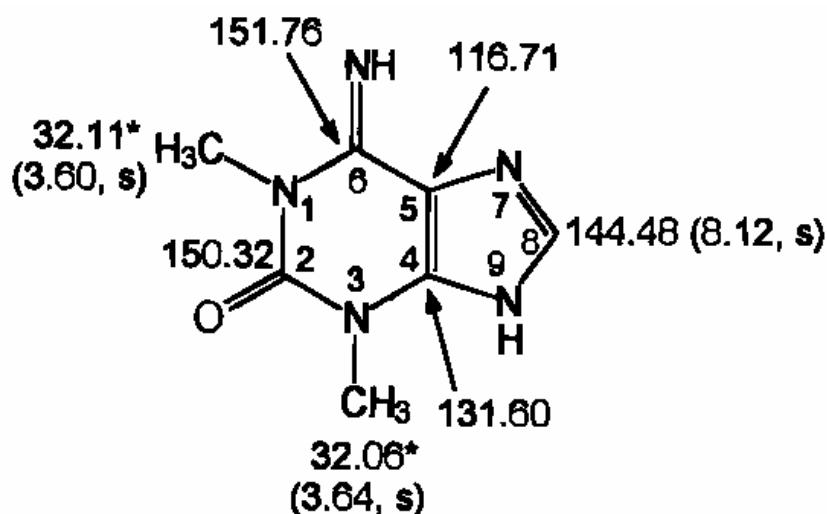


Figura 33: 1,3-dimetilisoguanina

Os deslocamentos químicos dos grupos metila ligados aos nitrogênios 1 e 3 são intercambiáveis. Esta molécula possui tautômeros. E a sua elucidação estrutural não pode ser feita sem ambigüidade utilizando unicamente dados experimentais de RMN.

Em 2002, Evans e Morken apresentaram um estudo de redução enantioseletiva do 3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ona, composto 1, com catalisadores de rutênio¹⁹ gerando dois enantiômeros o (S)-3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ol, composto 3a, e o (R)-3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ol, composto 3b, ilustrado na Figura 34.

¹⁸ J. C. de Freitas, E. Hadju, E. L. A. Malpezzi, M. Rangel, L. V. Costa, A. G; Ferreira, G. S. Berlinck, R. L. A. Dias & C. C. Chehade, *J. Nat. Prod.* **60**, 729 (1997)

¹⁹ M. K. Evans & J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9020 (2002)

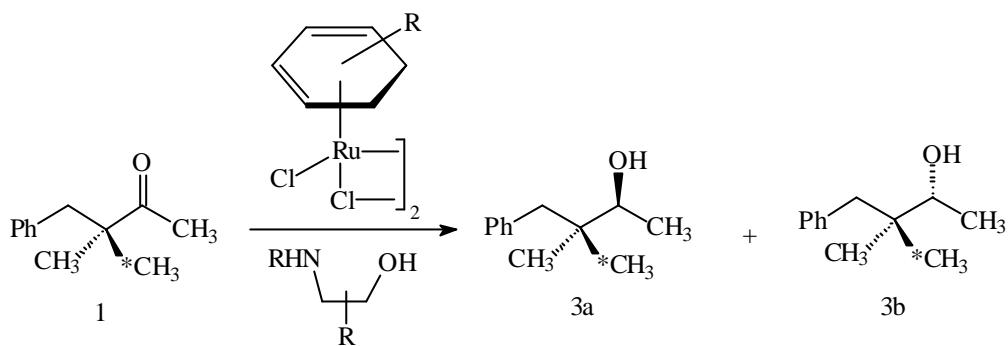


Figura 34: Redução enatioseletiva da 3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ona

Parte do espectro de ¹³C-RMN está ilustrado na Figura 35, e como se pode perceber, estes resultados não são suficientes para identificar qual dos (22,65 versus 23,80 ppm) estão associados os enantiômeros R ou S.

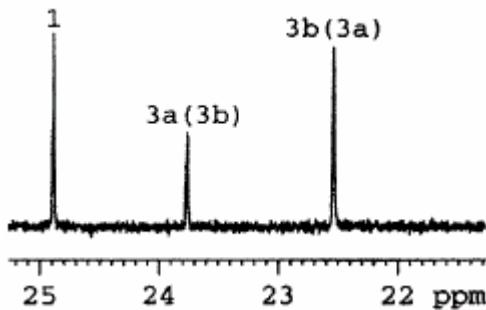


Figura 35: Região do espectro de ¹³C-RMN relativa aos grupos metila do 3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ol

Logo, para tentar elucidar e resolver as discrepâncias e assinalamentos, como os identificados nos exemplos acima, é que deu-se início a este trabalho.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver um método *ab initio* capaz de calcular, com precisão e baixa demanda computacional, deslocamentos químicos de ^{13}C e ^1H com o intuito auxiliar nos assinalamentos de espectros de RMN.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Utilizar o método de “funções de bases localmente densa” (LDBS) para produzir aproximações *ab-initio* capazes de gerar deslocamentos químicos de ^{13}C e ^1H com os menores erros possíveis e os maiores ganhos computacionais.

3. METODOLOGIA

3.1 Cálculos da Constante de Blindagem

Na concepção de uma teoria capaz de reproduzir dados experimentais de constante de blindagem, imediatamente surgiu o problema da invariância em relação à origem do sistema molecular. Por exemplo, suponhamos que se queira calcular a constante da blindagem do átomo de carbono na molécula C≡O. Fisicamente, o valor desta propriedade deve ser o mesmo independente da origem do sistema de coordenadas estar situada sobre os núcleos dos átomos de C ou O, ou em qualquer outro ponto. Deste modo, London²⁰ mostrou que para o estudo de propriedades magnéticas deveria haver uma dependência implícita do campo magnético no modelo em estudo. Fazendo menção a esta idéia Ditchfield²¹, utilizando a descrição de Ramsey para moléculas isoladas na presença de um campo magnético²², criou o método chamado “Gauge Invariant Atomic Orbital” (GIAO) em que o campo magnético é incluído nas funções de base que descrevem a molécula,

$$\chi_{\mu}(\vec{H}) = \exp\left[-\frac{i}{2c}(\vec{H} \times \vec{R}_{\mu}) \cdot \vec{r}\right] \chi_{\mu}(0), \quad (23)$$

onde $\chi_{\mu}(0)$ denota um orbital atômico independente do campo magnético (\vec{H}) e \vec{R}_{μ} denota a posição do núcleo μ em relação a origem do sistema de coordenadas.

Contudo isto se tornou um problema para moléculas com mais de 15 átomos, pois além dos problemas formais, a demanda computacional para resolver as equações resultantes tornou esta metodologia quase que impraticável.

Outra solução para tal problema foi o uso dos orbitais localizados^{23, 24, 25, 26, 27, 28}, feita por Kutzelnigg^{29, 30}, criando um método chamado “Individual Gauges for Localized Orbitals”

²⁰ F. London, *J. Phys.Radium* **8**, 397 (1937)

²¹ R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **27**, 789 (1974)

²² N. S. Ramsey, *Phys. Rev.* **78**, 699 (1950)

²³ C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 388 (1937)

²⁴ S. F. Boys & J. Foster, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 305 (1960)

²⁵ C. Edmiston & K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 457 (1963)

(IGLO), e por Hansen³¹, criando um método chamado “Local Origin / Local Orbital” (LORG). Tais métodos reduziam o erro com relação à origem e o campo magnético era tratado como uma perturbação externa³².

Contudo, o método GIAO sofreu aprimoramentos significativos com o desenvolvimento das derivadas analíticas³³, tornando-o computacionalmente viável para o estudo de moléculas de porte médio e grande^{34, 35}.

Duas metodologias foram propostas para a inclusão dos efeitos da correlação eletrônica nos cálculos de deslocamentos químicos. A primeira é baseada no método de Propagadores de Polarização^{36, 37} através da “Second Order Polarization Propagator Approximation” (SOPPA) na base GIAO³⁸ e na base LORG, que originou o formalismo “Second Order Local Origin” (SOLO)³⁹. E a segunda é baseada nas derivadas analíticas combinadas com a teoria de perturbação de muitos corpos de nésima ordem [MBPT(n) ou MPn]^{40, 41, 42, 43, 44} dando origem ao método GIAO-MP2^{45, 46}.

Pouco tempo após o GIAO-MP2, Keith & Bader desenvolveram um método que alcançava a invariância com relação à origem fazendo transformações num conjunto contínuo de orientações para cada coordenada do sistema e determinando a constante de blindagem pela incorporação da densidade de corrente eletrônica⁴⁷, surgiu então o método CSGT (“Continuous Set of Gauge Transformations”). Este formalismo baseia-se nos estudos de Vignale &

²⁶ T. L. Gilbert, “Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology”, Academic Press, London, p. 465 (1964)

²⁷ V. Magnasco & A. Perico, *J. Chem. Phys.* **48**, 800 (1967)

²⁸ R. McWeeny & G. Del Re, *Theor. Chim. Acta* **10**, 13 (1968)

²⁹ W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **19**, 193 (1980)

³⁰ M. Schindler & W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **76**, 1919 (1982)

³¹ A. E. Hansen & T. D. Bouman, *J. Chem. Phys.* **82**, 5035 (1985)

³² C. Møller & M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934)

³³ P. Pulay, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 241 (1987)

³⁴ K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Amer. Chem. Soc.* **112**, 8251 (1990)

³⁵ H. Ahlrichs, P. Baron, M. Häser, P. Weis & H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **83**, 455 (1992)

³⁶ E. S. Nielsen, P. Jørgensen & J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* **73**, 6238 (1980)

³⁷ J. Oddershede, P. Jørgensen & D. L. Yeager, *Comp. Phys. Rep.* **2**, 33 (1984)

³⁸ J. Oddershede & J. Geertsen, *J. Chem. Phys.* **92**, 6036 (1990)

³⁹ A. E. Hansen & T. D. Bouman, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 292 (1990)

⁴⁰ M. Head-Gordon, J. A. Pople & M. J. Frish, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 503 (1988)

⁴¹ S. Saebo & J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **154**, 83 (1989)

⁴² M. Head-Gordon, J. A. Pople & M. J. Frish, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 275 (1990)

⁴³ M. Head-Gordon, J. A. Pople & M. J. Frish, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 281 (1990)

⁴⁴ M. Head-Gordon, & T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 122 (1994)

⁴⁵ J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **191**, 614 (1992)

⁴⁶ S. M. Cybulski & D. M. Bishop, *J. Chem. Phys.* **98**, 8057 (1993)

⁴⁷ T. A. Keith & R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **210**, 223 (1993)

colaboradores⁴⁸ sobre campos magnéticos na Teoria do Funcional da Densidade (DFT)^{49, 50, 51}, sugerindo que no funcional de troca e correlação deveria haver uma participação da densidade de corrente eletrônica.

No caso da origem estar centrada em cada átomo de uma molécula, o método CSGT passa a ser denominado de “Individual Gauges for Atoms and Molecules” (IGAM)⁵², mas ambos fornecem os mesmos resultados.

Malkin e colaboradores fizeram a primeira implementação do cálculo de propriedades magnéticas com DFT em orbitais localizados IGLO usando um funcional de troca e correlação dependente da densidade de corrente eletrônica^{53, 54}. Friedrich e colaboradores foram os primeiros a combinar os métodos GIAO e DFT, entretanto seus estudos foram limitados ao funcional de troca X_α usando uma função de base mínima⁵⁵. Schreckenbach & Ziegler usando funcional local e não-local com uma função de base do tipo Slater mostraram resultados promissores e chamaram a atenção para a necessidade de outros funcionais⁵⁶.

Em 1996, Jameson⁵⁷ relembrou o conceito de “Superfície de Blindagem Multidimensional”^{58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68} que descreve a variação do deslocamento químico com as coordenadas (distâncias interatômicas, ângulos de ligação e diedros interatônicos), analogamente à “Superfície de Energia Potencial” do sistema. Ela mostrou que é possível determinar a dependência do deslocamento químico com a temperatura no limite de pressão zero e da massa isotópica dos núcleos envolvidos numa molécula em fase gasosa. Segundo ela, o que determina a blindagem observada em uma molécula livre não é somente o valor desta propriedade na superfície de blindagem na geometria de equilíbrio, mas

⁴⁸ G. Vignale, M. Rasolt & D.J.W. Geldart, *Adv. Quantum. Chem.* **21**, 235 (1990)

⁴⁹ P. Hohenberg & W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)

⁵⁰ W. Kohn & L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)

⁵¹ R. G. Parr & W. Yang, “Density Functional of Atoms and Molecules”, Oxford Univ. Press., Oxford (1989)

⁵² T. A. Keith & R. F. W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 1 (1992)

⁵³ V. G. Malkin, O. L. Malkina & D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 80 (1993)

⁵⁴ V. G. Malkin, O. L. Malkina & M. E. Casida, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5898 (1994)

⁵⁵ K. Friedrich & G. Seifert, *Phys. D* **17**, 45 (1990)

⁵⁶ G. Schreckenbach & T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **99**, 606 (1995)

⁵⁷ C. J. Jameson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **47**, 135 (1996)

⁵⁸ R. A. Hegstrom, *Phys. Rev. A* **19**, 17 (1979)

⁵⁹ R. M. Stevens & W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **40**, 2238 (1964)

⁶⁰ R. M. Stevens & W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **41**, 184 (1964)

⁶¹ R. M. Stevens & M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **49**, 1094 (1968)

⁶² E. A. Laws, R. M. Stevens & W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **54**, 4269 (1971)

⁶³ R. Ditchfield, *Chem. Phys.* **63**, 185 (1981)

⁶⁴ C. J. Jameson & A. C. deDios, *J. Chem. Phys.* **98**, 2208 (1993)

⁶⁵ P.W. Fowler, G. Riley, & W. T. Raynes, *Mol. Phys.* **42**, 1463 (1981)

⁶⁶ P. Lazzeretti, R. Zanasi, A. J. Sadej & W. T. Raynes, *Mol. Phys.* **62**, 605 (1987)

⁶⁷ C. J. Jameson, A. C. deDios & A. K. Jameson, *J. Chem. Phys.* **95**, 1069 (1991)

⁶⁸ C. J. Jameson, A. C. deDios & A. K. Jameson, *J. Chem. Phys.* **95**, 9042 (1991)

também as médias das blindagens sobre esta superfície durante as rotações e vibrações da molécula. Este efeito foi denominado de “Efeito Rotovibracional da Blindagem”, $\langle \mathbf{s} \rangle^T$, sendo descrito em termos dos coeficientes viriais da blindagem, da massa isotópica e da temperatura como,

$$\langle \sigma \rangle^T = \frac{\sum_{vJK} (2J+1) g_{Ns} \sigma_{vJK} \exp\left(-\frac{E_{vJK}}{k_B T}\right)}{\sum_{vJK} (2J+1) g_{Ns} \exp\left(-\frac{E_{vJK}}{k_B T}\right)} \quad (24)$$

onde, σ_{vJK} é o valor do deslocamento químico para um dado conjunto de números quânticos rotovibracionais (v, J, K) calculado diretamente pela integração da função de onda vibracional ou em termos das derivadas da superfície de blindagem com respeito ao deslocamento nuclear, E_{vJK} é a energia rotovibracional, $(2J+1)$ e g_{Ns} são as degenerescências dos níveis rotovibracionais, k_B é constante de Boltzmann e T a temperatura⁶⁹.

Cabe lembrar contudo, que, grande parte dos experimentos de RMN são realizados em solução, e ainda não existe uma teoria *ab initio* que consiga descrever os efeitos do solvente com precisão no cálculo da constante de blindagem. Existe uma teoria semiclássica, que foi apresentada por Buckingham^{70, 71}, onde a dependência da constante de blindagem com o solvente, $\mathbf{s}_{\text{solvente}}$, é descrita por quatro termos,

$$\mathbf{s}_{\text{solvente}} = \mathbf{s}_b + \mathbf{s}_a + \mathbf{s}_w + \mathbf{s}_e \quad (25)$$

onde, \mathbf{s}_b está relacionado com o campo magnético experimentado pelos núcleos devido à magnetização isotrópica das moléculas do solvente. O termo \mathbf{s}_a denota uma mudança similar no campo magnético local devido à magnetização anisotrópica das moléculas do solvente. O termo \mathbf{s}_w está relacionado uma mudança na estrutura eletrônica do soluto devido às interações de van der Waals com as moléculas do solvente. O termo \mathbf{s}_e denota a contribuição da polarizabilidade eletrostática da distribuição de carga no soluto. Em 1997, Case e Sitkoff⁷² fizeram um estudo sistemático do modelo de dipeptídeos, através dos ângulos de torsão

⁶⁹ C. J. Jameson, “Theoretical Models of Chemical Bonding”, Springer-Verlag, Berlin, p. 457 (1991)

⁷⁰ A. D. Buckingham, *Can. J. Chem.* **38**, 300 (1960)

⁷¹ A. D. Buckingham, T. Schaefer & W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **32**, 1227 (1960)

⁷² D. A. Case & D. Sitkoff, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12262 (1997)

empregando metano, n-metilacetamida e alanina-alanina como moléculas sondas interagindo com gases nobres e água. Analisando a variação do deslocamento químico com a interação intermolecular, mostrou-se o efeito de cada um destes termos. Foi empregado DFT-IGLO para ajustar os parâmetros empíricos dos mesmos observando-se uma boa concordância com resultados experimentais.

Em 2001, Tozer e Wilson⁷³ desenvolveram um método DFT chamado “Multiplicative Kohn Sham”(MKS) baseado método de Zhao, Morrison e Parr (ZMP)^{74, 75} em que a energia cinética não interagente é minimizada sendo submetida a condição em que a densidade eletrônica é igual a do núcleo em questão, gerando um conjunto de equações de um elétron que envolve um multiplicador de Lagrange, I , associado com a densidade eletrônica de tal núcleo. Quando $I \rightarrow \infty$ as equações são idênticas às equações de Kohn-Sham associada à densidade do núcleo em questão. O operador de Kohn-Sham correspondente é multiplicativo, assim há um potencial de troca e correlação bem definido em cada ponto do espaço, sendo este denotado por potencial ZMP. A constante de blindagem é então determinada pelo funcional denominado de “Generalized Gradient Approximation” (GGA)^{76,77}, sendo descrito em termos dos orbitais e dos seus autovalores. As densidades eletrônicas foram obtidas usando o formalismo LORG, com as funções de onda HF, MP2 e “Brueckner Doubles” (BD) usando as funções de base IGLO-IV^{78,101} e tz2p^{79,80,81}. Aplicando esta metodologia no cálculo da constante de blindagem de vários núcleos diferentes, como C, N, O, F, S, P, e Cl, seus resultados mostraram que o método BD é mais preciso do que MP2, sem a necessidade da inclusão da densidade de corrente do método GIAO-MP2.

Além das metodologias descritas acima, em 1989 e 1993, Chesnut e colaboradores^{82,83} propuseram um método que buscava diminuir a demanda computacional, sem a perda de informação na descrição da constante de blindagem, pela divisão das funções de base. Este método denominado de “Locally Dense Basis Sets” (LDBS) foi utilizado em cálculos Hartree-Fock (HF) para os núcleos ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F e ^{31}P em moléculas diversas, com geometria experimental disponível. Numa primeira fase as funções de base foram divididas

⁷³ D. J. Tozer & P. J. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **337**, 341 (2001)

⁷⁴ Q. Zhao, R. C. Morrison & R. G. Parr, *Phys. Rev. A* **50**, 2138 (1994)

⁷⁵ D. J. Tozer, V. A. Ingamells & N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **105**, 9200 (1996)

⁷⁶ P. J. Wilson, R. D. Amos & N. C. Handy, *Mol. Phys.* **97**, 757 (1999)

⁷⁷ P. J. Wilson, R. D. Amos & N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **312**, 475 (1999)

⁷⁸ S. Huzinaga, “*Approximate Atomic Functions*”, University of Alberta, Edmonton, (1971)

⁷⁹ T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970)

⁸⁰ T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971)

⁸¹ L. S. Bartell, K. Kuchitsu & R. J. deNeui, *J. Chem. Phys.* **33**, 1254 (1960)

⁸² D. B. Chesnut, & K. D. Moore, *J. Comp. Chem.* **10**, 648 (1989)

⁸³ D. B. Chesnut, K. D. Moore, B. E. Rusiloski & D. A. Egolf, *J. Comp. Chem.* **14**, 1364 (1993)

em localmente densas, que consistia em utilizar a base 6-311G(d) no núcleo ressonante ou cromóforo de RMN, e o restante dos átomos pesados descritos pela função de base 3-21G, e os átomos de hidrogênio com a função de base 4-31G⁸². Numa segunda fase a função de base 6-311G(d,p) foi utilizada em todos os átomos pesados, e a função de base 3-21G nos hidrogênios. A Figura 36 ilustra a aplicação desta metodologia para a molécula 2,3-dimetil-2-buteno.

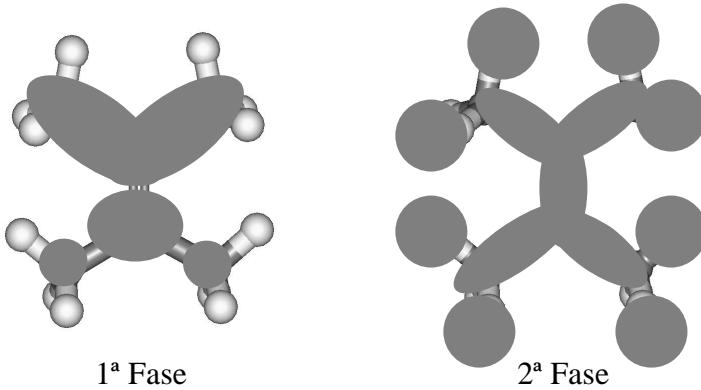


Figura 36: Esquemas LDBS, da 1^a Fase (em azul átomo pesado de interesse com função de base 6-311G(d), em verde outros átomos pesados com função 3-21G, e em branco hidrogênios com 4-31G) e da 2^a Fase (em rosa átomos pesados com base 6-311G(d) e em verde hidrogênios com 3-21G).

A segunda fase apresentou melhores resultados, sendo nesta empregado 13 núcleos diferentes de ¹H, 33 núcleos de ¹³C, 11 núcleos de ¹⁵N, 7 núcleos de ¹⁷O, 5 núcleos de ¹⁹F e 24 núcleos de ³¹P. Os seus resultados são resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados de Chesnut & colaboradores usando LDBS, 6-311G(d,p) nos átomos pesados e 3-21G para hidrogênio

Núcleo	Erro RMS(ppm)
¹ H	1,8
¹³ C	8,0
¹⁵ N	21,8
¹⁷ O	22,0
¹⁹ F	53,0
³¹ P	28,2

Em 1996, Chesnut e Byrd⁸⁴ empregaram a metodologia LDBS para estimar a constante de blindagem pela aproximação “Estimated Infinite Order Möller and Plesset” (EMPI),

$$\mathbf{s}^{\text{Corrigido}} = \mathbf{s}^{\text{HF}} + ? (\mathbf{s}^{\text{MP2}} - \mathbf{s}^{\text{HF}}) \quad (26)$$

Neste trabalho foram analisadas 18 núcleos diferentes de ¹³C, 8 núcleos de ¹⁵N, 17 núcleos de ¹⁷O, e 22 núcleos diferentes de ³¹P. Todas as geometrias foram otimizadas com o método MP2/6-311G(d,p) e os cálculos de constante de blindagem foram feitos com a base tzp⁸⁵, para carbono, nitrogênio e oxigênio, e tz2p para fósforo. Seus resultados mostraram o erro RMS da diferença entre a base balanceada e base localmente densa que o EMPI apresenta o menor erro RMS para ¹³C, como ilustrado na Tabela 4. Na descrição LDBS, a função de base tzp ou tz2p foi usada como localmente densa e a função de base “split valence” (sv)⁸⁵ para os hidrogênios, e a função de base balanceada, ou seja, toda a molécula com a mesma base tzp ou tz2p que a aproximação.

Tabela 4: Erro RMS da diferença entre base balanceada e localmente densa

Erro RMS (ppm)	HF	MP2	EMPI
C	1,7	1,5	0,8
N	2,5	6,0	3,4
O	7,0	13,0	10,8
P	6,3	17,9	12,1

Além do cálculo da constante de blindagem, a metodologia LDBS também foi aplicada em cálculos da energia de correlação eletrônica de métodos pós-Hartree-Fock⁸⁶, análise estrutural de cristais de pentâmeros cíclicos de poli(p-fenileno sulfeto)⁸⁷, cálculo de energias de dissociação de moléculas grandes, como por exemplo α-tocoferol⁸⁸, assim como os efeitos de substituintes, energia de solvatação, forças das ligações de hidrogênio, afinidade eletrônica e protônica em fenóis *p*-substituídos⁸⁹.

⁸⁴ D. B. Chesnut & E. F. C. Byrd, *Chem. Phys.* **213**, 153 (1996)

⁸⁵ A. Schäfer, H. Horn & R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992)

⁸⁶ D. B. Chesnut & E. F. C. Byrd, *J. Comp. Chem.* **17**, 1431 (1996)

⁸⁷ D. B. Chesnut & A. E. Tonelli, *Macromol.* **29**, 2537 (1996)

⁸⁸ G. A. DiLabio & J. S. Wright, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 181 (1998)

⁸⁹ G. A. DiLabio, *J. Phys. Chem. A* **103**, 11414 (1999)

Vários esforços foram feitos na tentativa de descobrir qual dos métodos *ab initio* seria o mais apropriado para a descrição do deslocamento químico. Em 1993, Gauss⁹⁰ realizou um estudo sistemático com 20 moléculas diferentes para o núcleo de ¹³C, 5 moléculas para núcleo de ¹⁵N e 9 moléculas para o ¹⁷O, sobre os efeitos da correlação eletrônica nos cálculos de constante de blindagem. As geometrias foram otimizadas com o método MP2/tz2p usando o CH₄, NH₃ e H₂O como referências. Ele mostrou que realmente o MP2 fornece resultados melhores HF (ou SCF), e que a função de base para o cálculo de deslocamento químico deve ter pelo menos a qualidade de uma função de base do tipo “triple zeta double polarization” (tz2p). Os erros nos cálculos dos deslocamentos químicos foram menores que 15 ppm para ¹³C, 10 ppm para ¹⁵N e 20 ppm para ¹⁷O.

Em 1995, Chesnut⁹¹ refez os cálculos de Gauss e propôs que no cálculo da constante de blindagem fosse feita uma correção baseada nos valores RHF e MP2, segundo a equação (26). Deste modo, o erro RMS,

$$\text{erro RMS} = \sqrt{(\mathbf{s}^{\text{Experimental}} - \mathbf{s}^{\text{Calculado}})^2} \quad (27)$$

foi determinado para vários núcleos, por exemplo, ¹³C erro RMS = 6,4 ppm e $\mathbf{s}^{\text{Corrigido}} = 4,4$ ppm; ¹⁵N erro RMS = 22,7 ppm e $\mathbf{s}^{\text{Corrigido}} = 6,7$ ppm; ¹⁷O erros RMS = 19,5 ppm e $\mathbf{s}^{\text{Corrigido}} = 11,1$ ppm. Neste trabalho, mostrou-se que a diferença entre duas ordens de perturbação sucessivas se mantinham em -0,5 ppm, ou seja, $\sigma(\text{MBPT}[n]) = \sigma(\text{MBPT}[n - 1]) - 0,5$ ppm, onde n = 3, 4.

Em 1996, Cheeseman⁹² mostrou que as diferenças entre os resultados usando CSGT e GIAO diminuíam à medida que se aumentava o tamanho das funções de base, 6-31G*^{93, 94} → 6-311+G(2d,p)^{95, 96} → qz2p^{90, 97} → pz3d2f^{90, 97}. Logo, estes resultados convergem para os mesmos valores quando são utilizadas funções de base quase completas. Porém o método GIAO apresenta menor demanda computacional que o CSGT tanto quanto combinado com HF quanto com DFT. Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático GIAO utilizando HF, DFT e MP2 para o cálculo do deslocamento químico dos núcleos ¹³C e ¹⁵N, usando 15

⁹⁰ J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **99**, 3629 (1993)

⁹¹ D. B. Chesnut, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 235 (1995)

⁹² J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith & M. J. Frish, *J. Chem. Phys.* **104**, 5497 (1996)

⁹³ G. A. Peterson & M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **94**, 6081 (1991)

⁹⁴ G. A. Peterson, M. A. Al-Laham, A. Bennett & T. G. Tensfeldt, *J. Chem. Phys.* **89**, 2193 (1988)

⁹⁵ A. D. McLean & G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72**, 5639 (1980)

⁹⁶ R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger & J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980)

⁹⁷ A. Schäfer, H. Horn & R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1991)

moléculas e 19 núcleos diferentes para ^{13}C e 5 moléculas e 6 núcleos diferentes para o ^{15}N . Todas as geometrias foram otimizadas por MP2/tz2p e foram usados CH₄, NH₃ como referência. Os erros e erros RMS associados a ambos os núcleos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 5: Erros Médios do Deslocamento Químico em Relação aos Resultados Experimentais dos Métodos HF, B3LYP e MP2

^{13}C	HF/qz2p	B3LYP/qz2p	MP2/qz2p
RMS	11,5	9,5	2,3
Erro	9,0	7,9	1,6
^{15}N	HF/qz2p	B3LYP/qz2p	MP2/qz2p
RMS	49,3	29,1	13,4
Erro	47,8	28,4	-11,8

A análise da Tabela 5 sugere que o método MP2/qz2p fornece os menores erros para o cálculo do deslocamento químico. Numa tentativa de aprimorar os resultados HF e B3LYP foi proposta uma modificação na base de dados, substituindo algumas moléculas e acrescentando outras chegando a 21 moléculas e 33 núcleos diferentes. As geometrias foram otimizadas com o método B3LYP/6-31G* e os cálculos de constante de blindagem foram feitos com as bases 6-31G* e 6-311+G(2d,p) usando o TMS como referência. Os erros médios e RMS estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Erros Médios do Deslocamento Químico em Relação aos Resultados Experimentais dos Métodos HF e B3LYP

		6-31G*		6-311+G(2d,p)	
^{13}C		HF	B3LYP	HF	B3LYP
RMS		11,1	12,5	11,1	4,2
Erro		-6,9	-11,4	-1,0	-1,3
^{15}N		HF	B3LYP	HF	B3LYP
RMS		14,5	18,2	36,5	17,2
Erro		9,8	-17,6	35,3	16,9

Com isto, segundo Cheeseman, o método B3LYP/6-311+G(2d,p) é o mais apropriado para determinar o deslocamento químico de ^{13}C e ^{15}N .

Ainda em 1996, Chesnut⁹⁸ apresentou resultados de um estudo sistemático envolvendo 35 núcleos diferentes de ^1H usando o método GIAO–HF/tzp e obteve um desempenho com erro RMS igual a 1,6 ppm.

Em 1997, Angel C. deDios e colaboradores⁹⁹ realizaram um estudo estrutural da variação do tensor de blindagem em função de dois ângulos diédricos, \mathbf{f} e \mathbf{y} , que codificam a estrutura secundária de proteínas, no modelo do dipeptídeo glicina-glicina empregando o método IGLO–DFT usando as funções de base IGLO-III¹⁰⁰ para (CONH) e IGLO-II¹⁰⁰ para o resto do fragmento¹⁰¹, gerando várias superfícies de blindagem. Seus resultados mostraram que o eixo principal do sistema do tensor de blindagem do “C” carbonílico segue a direção dada pelo plano da amida e da ligação C=O. Em contraste, o tensor de blindagem do “N” da amida não segue estritamente o plano deste fragmento molecular. As ligações de hidrogênio não apresentam efeitos significativos na orientação do eixo principal do sistema definindo assim a direção do tensor de blindagem do “H”. O valor do tensor de blindagem do “C $_{\alpha}$ ” a carbonila ao longo da ligação C $_{\alpha}$ —H $_{\alpha}$ é muito sensível aos ângulos diédricos \mathbf{f} e \mathbf{y} .

Chesnut¹⁰² empregou o método MP2, com quatro tipos de funções de base (sv, tzp, qz2p e pz3p)⁸⁵, em um estudo sistemático em nove diferentes núcleos de ^1H em moléculas pequenas para calcular as constantes de blindagem e o efeito rotovibracional. Todas as geometrias foram otimizadas com o método MP2/6-311G(d,p) e os erros RMS estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Erro RMS para ^1H obtido pelo método MP2

	sv	tzp	qz2p	pz3p
Erro RMS (ppm)	2,21	1,30	0,67	0,80

Foi então calculada a contribuição rotovibracional com o método MP2/pz3p para cada núcleo, o que resultou num valor corrigido para o erro RMS igual a 0,33 ppm. Entretanto em função da grande demanda computacional envolvida neste processo Chesnut recomenda o uso do método LDBS para a obtenção de valores precisos sem grandes esforços computacionais.

⁹⁸ D. B. Chesnut, “Reviews in Computational Chemistry”, Vol 8, Eds. K. B. Lipkowitz & D .B. Boyd, VCH Publishers, New York, p. 245 (1996)

⁹⁹ A. E. Walling, R. E. Pargas & A. C. deDios, *J. Phys. Chem.* **101**, 7299 (1997)

¹⁰⁰ W. Kutzelnigg, U. Fleischer & M. Schindler, “The IGLO-Method: Ab Initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities”, **23**, Springer-Verlag, Heidelberg, (1990)

¹⁰¹ W. Kutzelnigg, U. Fleischer & M. Schindler, *NMR: Basic Princ. Prog.* **23**, 165 (1990)

¹⁰² D. B. Chesnut, *Chem. Phys.* **214**, 73 (1997)

Em 1999, Ruud e colaboradores¹⁰³ realizaram um outro estudo sistemático envolvendo átomos dos três primeiros períodos da tabela periódica, incluindo moléculas com ligações duplas e triplas, para determinar a base mais precisa para descrever as constantes de blindagem e acoplamento spin-spin. Comparando seus resultados com cálculos no limite Hartree-Fock, eles determinaram que a base de Ahlrichs-TZV¹⁰⁴ com polarização é mais apropriada para descrever deslocamentos químicos.

Em outro trabalho, Ruud e colaboradores¹⁰⁵, estudou os efeitos do solvente nos deslocamentos químicos do formaldeído através do método de campo de reação auto-consistente (SCRF) usando o modelo PCM (“Polarized Continuum Model”)^{106, 107} e as funções de onda GIAO–HF e GIAO–DFT com diversas funções de base. Eles observaram que para ¹³C, quanto maior a polaridade do solvente menor era a constante de blindagem do soluto. Já para ¹H não há variação da constante de blindagem com o aumento da polaridade do solvente.

Tomasi e colaboradores¹⁰⁸, fizeram um estudo sistemático envolvendo com os métodos PCM–CSGT e PCM–GIAO tanto com o método HF quanto DFT, juntamente com várias funções de base, analisando a precisão de tais métodos na descrição dos efeitos do solvente nas constantes de blindagem de duas moléculas: CH₃CN e CH₃NO₂. As geometrias foram otimizadas usando B3LYP/6-311+G(d,p) com e sem o PCM gerando estruturas em fase gasosa e em fase condensada, neste caso água. O efeito do solvente foi quantificado como,

$$\Delta \mathbf{S} = \mathbf{S}_{\text{condensada}} - \mathbf{S}_{\text{gasosa}} \quad (28)$$

Os resultados indicam ser a base 6-311+G** a mais precisa para a determinação da constante de blindagem de ¹³C, ¹⁵N e ¹⁷O. Além disso, os métodos GIAO e CSGT são equivalentes para ¹³C e ¹⁵N. Contudo, para ¹⁷O a diferença entre estes dois métodos apresentou-se não linear.

Ainda em 1999 Ruud e colaboradores¹⁰⁹ estudaram os efeitos do solvente em cálculos de constante de blindagem, magnetizabilidade e acoplamento spin-spin das moléculas H₂S e HCN, empregando PCM com GIAO-HF e GIAO-MCSCRF (“MultiConfigurational Self

¹⁰³ T. Helgaker, M. Jaszunski & K. Ruud, *Chem. Rev.* **99**, 293 (1999)

¹⁰⁴ A. Schafer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829 (1994)

¹⁰⁵ T. Kupka, M. Kolaski, G. Pasterna & K. Ruud, *J. Mol. Struc. (THEOCHEM)* **467**, 63 (1999)

¹⁰⁶ S. Miertus, E. Scrocco & J. Tomasi, *Chem. Phys.* **55**, 117 (1981)

¹⁰⁷ S. Miertus & J. Tomasi, *Chem. Phys.* **65**, 239 (1982)

¹⁰⁸ R. Cammi, N. Menucci & J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **110**, 7627 (1999)

¹⁰⁹ K. V. Mikkelsen, K. Ruud & T. Helgaker, *J. Comp. Chem.* **20**, 1281 (1999)

Consistent Reaction Field”), usando a função de base 6-311++G(2d,2p) para a determinação da constante de blindagem e magnetizabilidade¹¹⁰, e a função de base aug-cc-pVQZ-sun, ou seja, com funções descontraídas do tipo “s” no caroço, para a determinação das constantes de acoplamento spin-spin¹¹¹. Foi observado que os efeitos do meio dielétrico sobre estas moléculas são substanciais e da ordem tanto do efeito rotovibracional quanto do efeito da correlação eletrônica. Logo estes efeitos não podem ser desprezados em estudos em fase condensada. Também foi observada a mesma tendência para as constantes de blindagem já descritas para o formaldeído.

Recentemente, Kupka e colaboradores¹¹² usaram os métodos GIAO-HF e GIAO-DFT para auxiliar a determinação estrutural do modelo da formamida em sistemas biológicos mostraram que o método B3LYP/6-311++G(d,p) é o melhor para predizer a estrutura experimental não planar. Enquanto isso, Chesnut empregou os métodos GIAO-HF e GIAO-MP2 com a função de base 6-311+G(d,p) na determinação estrutural de agregados contendo até 6 moléculas de água. As geometrias foram otimizadas com o método MP2/6-311+G(d,p) e mostrou-se que tais estruturas não representam um bom modelo para o estudo de RMN em solução¹¹³.

Já, deDios¹¹⁴ gerou uma superfície de blindagem analisando os ângulos de torsão (f e y) dos resíduos de glicina em peptídeos responsáveis pelo veneno de 500 espécies de moluscos (Figura 37). O objetivo era de ajudar na elucidação estrutural do sítio ativo da proteína responsável pelo veneno em tal molusco.

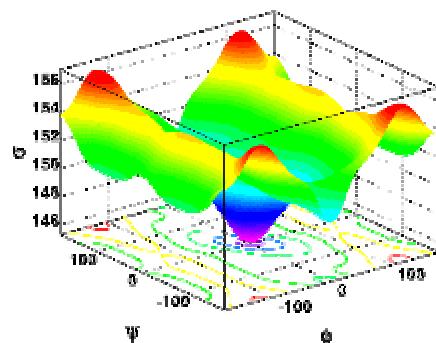


Figura 37: Superfície de Blindagem dos átomos C_α das Glicinas

¹¹⁰ M. J. Frish, J. A. Pople & J. Binkley, *J. Chem. Phys.* **80**, 3265 (1984)

¹¹¹ A. Goska, M. Jazunski, K. Ruud & T. Helgaker, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 175 (1998)

¹¹² T. Kupka, I. P. Gerofanasis & I. N. Demotropoulos, *J. Mol. Struc. (THEOCHEM)* **531**, 143 (2000)

¹¹³ D. B. Chesnut, *J. Phys. Chem. A* **106**, 6876 (2002)

¹¹⁴ <http://www.georgetown.edu/departments/chemistry/faculty/dedios.htm> (visitada em 21/11/2002)

3.2 O Hamiltoniano de Spin do RMN

Os níveis de energia estudados na espectroscopia de RMN são auto-estados de spin de núcleos. As interações dos momentos magnéticos dos núcleos com o campo magnético externo são modificadas pelos elétrons da molécula. Embora estas interações sejam complicadas, as características gerais de um espectro de RMN podem ser satisfatoriamente quantificadas pela solução das equações de energia, em termos do campo magnético e do momento magnético dos núcleos, utilizando um Hamiltoniano Efetivo de Spin (\hat{H}_{RMN})¹¹⁵ onde os elétrons não estão explicitamente descritos e os núcleos são representados pelos seus spins e momentos magnéticos associados. isto é,

$$\hat{H}_{RMN} = -\sum_X \gamma_X \hbar \vec{B} (1 - \vec{s}_X) \hat{I}_X + \frac{1}{2} \sum_{Y \neq X} \gamma_X \gamma_Y \hbar^2 (\overline{\overline{D}}_{XY} + \overline{\overline{K}}_{XY}) \hat{I}_X \hat{I}_Y \quad (29)$$

onde \mathbf{g}_X é a razão giromagnética do núcleo X , \hat{I}_X é o operador de spin nuclear, $\overline{\overline{s}}_X$ é o tensor de blindagem magnética nuclear dos elétrons sobre o núcleo X , $\overline{\overline{D}}_{XY}$ é o tensor de interações dipolares clássicas que descreve o acoplamento direto spin-spin entre os momentos de dipolo magnético dos núcleos X e Y , e $\overline{\overline{K}}_{XY}$ é o tensor de acoplamento reduzido indireto spin-spin dos núcleos. Este último termo é denominado de reduzido, pois não depende da razão giromagnética dos núcleos e descreve o acoplamento indireto entre os momentos magnéticos através do ambiente eletrônico.

No experimento de RMN a amostra, geralmente é líquida, e é colocada em rotação. Logo, devesse realizar uma média rotacional do Hamiltoniano de spin, o que torna nulo o acoplamento spin-spin direto $\overline{\overline{D}}_{XY}$, mas o acoplamento indireto $\overline{\overline{K}}_{XY}$ não se anula, sendo a sua parte isotrópica responsável por um pequeno acoplamento residual entre os núcleo ativos no RMN num experimento de alta resolução. Sendo assim, para uma amostra líquida em rotação o Hamiltoniano de RMN torna-se

$$\hat{H}_{RMN}^{ISO} = -\sum_X \mathbf{g}_X \hbar \vec{B} (1 - \vec{s}_X) \hat{I}_X + \frac{1}{2} \sum_{Y \neq X} \mathbf{g}_X \mathbf{g}_Y \hbar^2 \overline{\overline{K}}_{XY} \hat{I}_X \hat{I}_Y \quad (30)$$

¹¹⁵ A. Abragam, “*The Principles of Nuclear Magnetic Resonance*”, Oxford University Press, Oxford, (1961)

onde a constante de blindagem nuclear e o acoplamento spin-spin indireto são dados pela média do traço do tensor correspondente, isto é,

$$\sigma_x = \frac{1}{3} \text{Tr} [\bar{\bar{\sigma}}_K] \quad (31)$$

$$K_{xy} = \frac{1}{3} \text{Tr} [\bar{\bar{K}}_{KL}] \quad (32)$$

Como o tensor de acoplamento reduzido $\bar{\bar{K}}_{xy}$ independe da razão giromagnética ele reflete mais diretamente o papel dos elétrons no acoplamento entre os momentos magnéticos nucleares, mas para comparações com os espectros experimentais, o tensor acoplamento indireto spin-spin ($\bar{\bar{J}}_{xy}$) é utilizado,

$$\bar{\bar{J}}_{xy} = h \frac{\mathbf{g}_x \mathbf{g}_y}{4\mathbf{p}^2} \bar{\bar{K}}_{xy} \quad (33)$$

Os tensores de blindagem e de acoplamento indireto spin-spin são expressos como,

$$\bar{\bar{s}}_K = \langle 0 | \hat{h}_{HK}^{dia} | 0 \rangle - 2 \sum_{n_s \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{h}_H^{orb} | n_s \rangle \langle n_s | \hat{h}_K^{psd} | 0 \rangle}{E_{n_s} - E_0} \quad (34)$$

$$\bar{\bar{K}}_{KL} = \langle 0 | \hat{h}_{KL}^{dsd} | 0 \rangle - 2 \sum_{n_s \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{h}_K^{psd} | n_s \rangle \langle n_s | \hat{h}_L^{psd} | 0 \rangle}{E_{n_s} - E_0} - 2 \sum_{n_T \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{h}_K^{sd} + \hat{h}_K^{fc} | n_T \rangle \langle n_T | \hat{h}_L^{sd} + \hat{h}_L^{fc} | 0 \rangle}{E_{n_T} - E_0} \quad (35)$$

onde, $|0\rangle$ são os estados não perturbados, $|n_s\rangle$. são os estados singletos e $|n_T\rangle$ são os estados tripletos. Além destes, temos as quatro contribuições de acoplamento spin-spin (DSO, PSO, FC e SD) do hamiltoniano, as energias dos estados singletos, E_{n_s} , tripletos, E_{n_T} , e não-perturbados E_0 , bem como o hamiltoniano associado ao movimento dos elétrons na presença do campo magnético \hat{h}_H^{orb} e do hamiltoniano diamagnético eletrônico, \hat{h}_{HK}^{dia} .

Os hamiltonianos \hat{h}_{HK}^{dia} e \hat{h}_H^{orb} estão expressos abaixo,

$$\hat{h}_{HK}^{dia} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \frac{(\vec{r}_i^0 \cdot \vec{r}_i^K) \hat{\vec{l}}_i^{0K} - \vec{r}_i^K \cdot \vec{r}_i^0}{(\vec{r}_i^K)^3} \quad (36)$$

$$\hat{h}_H^{orb} = \frac{1}{2} \sum_i \hat{\vec{l}}_i^0 \quad (37)$$

e os das quatro contribuições do acoplamento spin-spin são expressos como,

$$\hat{h}_{KL}^{dso} = \frac{\alpha^4}{2} \sum_i \frac{(\vec{r}_i^K \cdot \vec{r}_i^L) \hat{\vec{l}}_i^{KL} - \vec{r}_i^K \cdot \vec{r}_i^L}{(\vec{r}_i^K)^3 (\vec{r}_i^L)^3} \quad (38)$$

$$\hat{h}_K^{pso} = \alpha^2 \sum_i \frac{\hat{\vec{l}}_i^K}{(\vec{r}_i^K)^3} \quad (39)$$

$$\hat{h}_K^{sd} = \alpha^2 \sum_i \frac{(\vec{r}_i^K)^2 \cdot \hat{\vec{m}}_i - 3(\hat{\vec{m}}_i \vec{r}_i^K) \cdot \vec{r}_i^K}{(\vec{r}_i^K)^5} \quad (40)$$

$$\hat{h}_K^{fc} = -\frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_i \delta(\vec{r}_i^K) \cdot \hat{\vec{m}}_i \quad (41)$$

onde, α é a constante de estrutura fina ($1/137,0359976$), \vec{r}_i^0 é a posição do elétron i com relação a origem, \vec{r}_i^K é a posição do elétron i com relação ao núcleo K , $\hat{\vec{l}}_i^0$ é o operador momento angular do elétron i em relação a origem, $\hat{\vec{l}}_i^K$ é o operador momento angular do elétron i em relação ao núcleo K , $\hat{\vec{l}}_i^{0K}$ é o operador momento angular do elétron i em relação a origem e ao núcleo K , isto é,

$$\hat{\vec{l}}_i^{0K} = \hat{\vec{l}}_i^0 + \hat{\vec{l}}_i^K \quad (42)$$

e $\hat{\vec{m}}_i$ é o operador momento magnético do elétron i , expresso como,

$$\hat{\vec{m}}_i = -g_e \mathbf{m}_B \hat{\vec{s}}_i \quad (43)$$

onde, g_e o fator g do elétron que é igual a 2, \mathbf{m}_B o magnéton de Bohr, e $\hat{\vec{s}}_i$ o spin do elétron.

3.3 A Nossa Metodologia LDBS

Neste trabalho realizamos um estudo sistemático empregando dos deslocamentos químicos dos núcleos ^{13}C e ^1H em 31 moléculas: $\text{H}_3\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$, $\text{NH}_2(\text{C}=\text{O})\text{NH}_2$, $\text{H}(\text{C}=\text{O})\text{H}$, $\text{H}_3\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{H}$, $\text{NH}_2(\text{C}=\text{O})\text{H}$, $\text{H}_3\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{OH}$, $\text{H}(\text{C}=\text{O})\text{OH}$, $\text{H}(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$, $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OH}$, $\text{H}_3\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{NH}_2$, $\text{H}_3\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_3$, $\text{H}(\text{C}=\text{O})\text{NHCH}_3$, CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, C_2H_6 , $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$, $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_4\text{C}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$, C_6H_6 , $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{H}_3\text{C}(\text{C}=\text{CH}_2)\text{CH}_3$, $(\text{E})\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_3$, $(\text{Z})\text{H}_3\text{CCH}=\text{CHCH}_3$, C_2H_2 , $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$, $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$ e H_3CNH_2 , totalizando 58 núcleos ^{13}C e 39 núcleos ^1H , pois no caso de ^1H foram utilizados apenas os que apresentavam valores experimentais precisos, sendo o TMS utilizado como padrão. Todas as geometrias foram otimizadas com o método MP2/6-311G(d,p) e os cálculos de constante de acoplamento foram realizados com os métodos B3LYP, RHF e MP2 segundo a metodologia LDBS proposta na Figura 38, Figura 39 e Figura 40. Como podemos observar, propomos uma modificação na metodologia LDBS original^{82, 83}. Na Figura 38 representa a distribuição das funções de base “balanceada”, que consiste na utilização das funções de base AlrichsTZVP para todos os átomos da molécula. As funções de base AlrichsTZVP consistem das funções de base Ahlrichs-TZV¹⁰⁴ (exceto para hidrogênio) acrescida de funções de polarização⁸⁵. Para os átomos de hidrogênio as funções de base utilizadas foram Ahlrichs-VTZ⁸⁵ acrescida das funções de polarização.

Na Figura 39 está ilustrada uma representação esquemática do nosso método LDBS, que é diferente do proposto por Chesnut, pois as funções de base Ahlrichs-TZVP estão localizadas apenas no núcleo de interesse e nos átomos ligados a este. Para o restante da molécula empregamos as funções de base atenuadas 3-21G e 6-311G, sendo estas aproximações denominadas de LD321G e LD6311G, respectivamente.

A Figura 40 ilustra o método denominado de SDBS (“Singly Dense Basis Sets”) que consistem em utilizar as funções de base Ahlrichs-TZVP somente para o núcleo de interesse e para o restante da molécula usamos as funções de bases atenuadas 3-21G e 6-311G, sendo estas aproximações denominadas de SD321G e SD6311G, respectivamente.

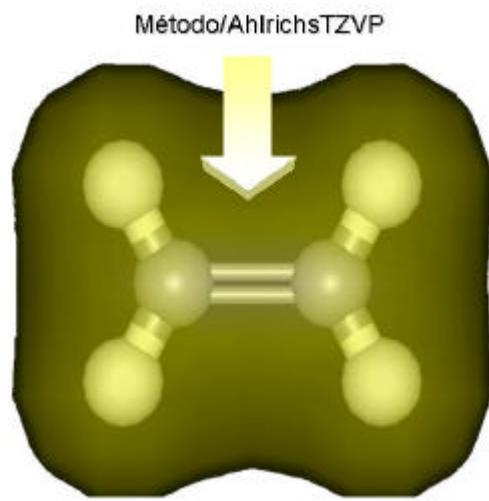


Figura 38: Esquematização da distribuição de funções de base balanceada: C_2H_4

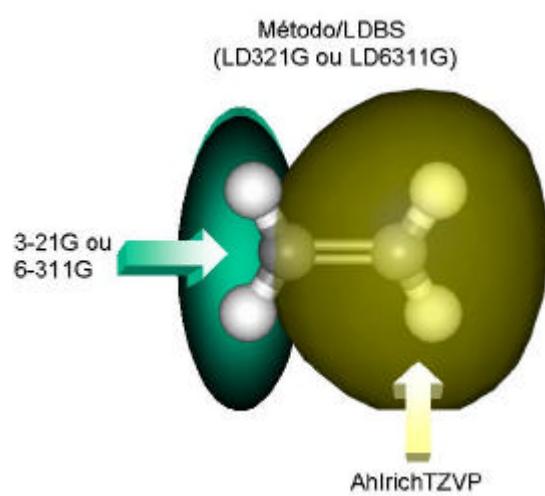


Figura 39: Esquematização da metodologia LDBS: C_2H_4 . Aproximações LD321G e LD6311G

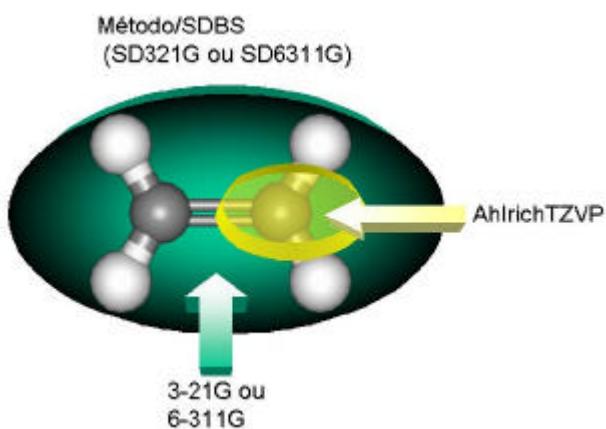


Figura 40: Esquematização da metodologia SDBS: C_2H_4 . Aproximações SD321G e SD6311G

Os cálculos das constantes de blindagem foram realizados com o programa Gaussian98¹¹⁶, nas seguintes máquinas: SUN-UltraSparc 5, (1 processador, 512 MB de RAM e 5 GB de disco rígido no LQC), SUN-UltraSparc 10, (1 processador, 1 GB de RAM e 17 GB de disco rígido no LQC), SUN-Enterprise 450 (4 processadores, 2 GB de RAM e 20 GB de disco rígido no LQC), Athlon e P-IV(1.4 GHz, 512 MB de RAM e 30 GB de disco rígido no LQC), compilado para uso serial, e IBM-SP2, (8 processadores em paralelo e 2 GB de memória RAM e 20 GB de espaço de trabalho em disco rígido, no CENAPAD-SP), compilado para uso paralelo.

Todos os parâmetros de controle dos cálculos utilizando o programa Gaussian98 foram os estabelecidos internamente no programa (“default”).

Os cálculos com o método TNDO/2¹¹⁷, baseado no método semiempírico INDO¹¹⁸, foram realizados com as mesmas geometrias utilizadas nos cálculos *ab initio*. Estes cálculos utilizam valores padrões (“default”) para os parâmetros de controle do programa Hyperchem 7.0¹¹⁹.

¹¹⁶ Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

¹¹⁷ N. S. Ostlund, Y. Guo, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **210**, 121 (1995)

¹¹⁸ J. A. Pople & D. V. Beveridge, “*Approximate Molecular Orbital Theory*”, McGraw-Hill, New York, (1970).

¹¹⁹ <http://www.hyper.com>(visitada em 19/12/2002)

4. RESULTADOS

Os resultados dos deslocamentos químicos de ^{13}C e ^1H das tabelas valores absolutos e dos gráficos (erros absolutos e RMS dos erros). Os erros foram calculados com relação aos dados experimentais^{120, 121, 122, 123, 124, 125}, quando disponíveis, e com relação à aproximação balanceada, isto é, a utilização das funções de bases AhlrichsTZVP em todos os átomos das moléculas. Quando existir mais de um núcleo de interesse para uma determinada molécula o núcleo de referência para os cálculos estará marcado com “*” para evitar ambigüidade. Além dos resultados dos cálculos *ab initio* foram incluídos também os resultados do método semiempírico TNDO/2¹¹⁵, implementado no programa Hyperchem 7.0¹¹⁷, lançado este ano, parametrizado para cálculos de constante de blindagem e acoplamento spin-spin.

Os dados de ^{13}C para o método B3LYP são apresentados na Tabela 8 e do Gráfico 1 ao Gráfico 6, para o método MP2 na Tabela 9 e do Gráfico 7 ao Gráfico 12, e para o método RHF na Tabela 10 e do Gráfico 13 ao Gráfico 18.

Para o núcleo ^1H os resultados são apresentados na **Tabela 11**, **Tabela 12** e na **Tabela 13** e **Gráfico 19** ao **Gráfico 24**, **Gráfico 25** ao **Gráfico 30**, **Gráfico 31** ao **Gráfico 36** para os métodos B3LYP, MP2 e RHF, respectivamente.

Além dos resultados comparativos com os dados experimentais e método balanceado, fora considerados também os ganhos em tempo computacional das aproximações em relação ao método balanceado. Este ganho computacional é dado pela razão do tempo de cálculo com o método balanceado, AhlrichsTZVP, pelo tempo de cálculo com o método aproximado. As médias do ganho computacional para os núcleos de ^{13}C e ^1H são apresentadas na **Tabela 14** e **Tabela 15**, respectivamente.

¹²⁰ R. M. Silvestein & F. X. Webster, "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos"; 6^a Ed., Editora LTC; (2000)

¹²¹ Advanced Chemistry Development, Inc., ACD/CNMR Web Database 5.0 - <http://www.chemweb.com/databases> (visitada em 19/12/2002)

¹²² H. O. Kalinowski, S. Berger & S. Braun, "Carbon-13 NMR Spectroscopy"; John Wiley & Sons; (1988)

¹²³ W. W. Simons, "The Sadler Handbook of Proton NMR Spectra", Sadler Research Laboratories, Inc. (1978)

¹²⁴ K. Hayamizu, M. Yanagisawa, and O. Yamamoto, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Integrated Spectral DataBase System for Organic Compounds –

<http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS> (visitada em 19/12/2002)

¹²⁵ E. Prestch, W. Simon, J. Seibl, & T. Clerc, "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds: $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$, IR, UV/VIS", 2nd Edition, Springer-Verlag, (1989)

4.1 Resultados de ^{13}C -RMN

Tabela 8: Deslocamento Químico para ^{13}C por núcleo com o método B3LYP

^{13}C -RMN/ Núcleo	Experimental	TNDO/2	B3LYP/ AHLRICHs	B3LYP/ LD321G	B3LYP/ LD6311G	B3LYP/ SD321G	B3LYP/ SD6311G
H3CC*OCH ₃	206,70	191,10	216,94	218,54	218,18	218,92	216,38
H3C*COCH ₃	30,60	26,97	31,77	32,65	32,29	15,52	26,18
NH ₂ CONH ₂	160,50	170,40	157,98	158,39	157,90	161,07	157,89
HCHO	197,00	216,89	202,01	200,31	200,71	203,69	200,36
H3CC*HO	199,70	198,76	208,92	210,11	209,63	210,82	207,60
H3C*CHO	30,70	25,62	29,91	29,02	29,54	33,62	30,45
NH ₂ CHO	165,00	181,49	162,53	163,08	162,35	164,87	161,84
H3CC*OOH	178,10	312,47	173,35	174,50	173,96	176,06	173,89
H3C*COOH	20,60	35,63	24,21	23,76	23,49	28,69	24,62
HCOOH	166,00	346,40	161,66	162,49	161,84	165,42	161,65
HC*OOC ₃	160,90	199,63	168,87	169,71	169,26	171,09	168,88
HCOOC*H ₃	49,10	66,89	54,95	55,33	55,83	60,90	56,93
NH ₂ CH ₂ C*OOH	173,50	319,56	178,11	179,35	178,53	179,89	178,39
NH ₂ C*H ₂ COOH	42,50	56,54	49,39	49,27	49,02	54,63	51,31
H3CC*ONH ₂	172,70	178,03	173,77	174,64	173,96	175,56	173,33
H3C*CONH ₂	22,50	22,16	22,71	22,40	16,03	27,55	23,33
H3CC*ONHCH ₃	173,00	183,29	176,20	177,07	176,30	177,96	175,93
H3C*CONHCH ₃	22,20	20,89	17,45	17,30	16,99	22,39	18,14
H3CCONHC*H ₃	26,00	20,43	31,68	32,37	32,16	25,35	20,97
HC*ONHCH ₃	166,50	186,98	167,99	176,45	167,42	169,60	167,40
HCONHC*H ₃	25,40	22,40	27,86	28,88	28,64	23,67	19,08
CH ₃ OH	49,00	46,24	54,02	55,10	54,64	59,97	56,42
CH ₃ C*H ₂ OH	57,00	55,85	64,17	65,56	65,16	69,99	66,67
C*H ₃ CH ₂ OH	17,60	17,80	19,19	20,36	19,56	23,32	20,33
C ₂ H ₆	5,70	10,92	9,86	10,89	10,51	13,61	11,57
H3CC*H ₂ CH ₃	16,30	18,59	19,80	23,65	23,64	26,45	24,53
H3C*CH ₂ CH ₃	15,80	17,46	19,33	20,00	19,98	22,29	20,75
H3C*CH ₂ CH ₂ CH ₃	13,40	17,17	17,62	18,65	18,43	21,15	19,19
H3CC*H ₂ CH ₂ CH ₃	25,20	25,42	31,97	32,90	33,28	35,23	33,98
(CH ₃) ₃ C*H	25,40	22,32	29,95	31,42	31,62	35,08	32,33
(C*H ₃) ₃ CH	24,50	23,45	27,10	28,05	28,16	29,65	28,40
(CH ₃) ₄ C*	28,10	23,15	32,52	35,03	34,74	39,88	35,44
(C*H ₃) ₄ C	31,40	28,63	33,54	33,97	34,28	35,88	34,72
H2CC*CH ₂	213,50	177,60	233,01	232,06	232,25	230,77	230,91
H2CCC*H ₂	74,80	87,20	77,57	77,24	76,32	82,03	78,33
C ₆ H ₆	128,50	132,27	136,08	133,26	133,97	138,31	134,85
H2CCHC*H ₃	18,70	11,76	16,88	17,18	17,30	21,18	18,40
H2CC*HCH ₃	136,20	127,03	144,91	144,97	144,52	146,70	144,27
H2C*CHCH ₃	115,90	114,66	125,84	124,17	124,22	127,68	125,28
C ₂ H ₄	123,20	117,45	131,93	131,54	131,03	132,59	131,04
H3C(C*=CH ₂)CH ₃	141,80	131,59	156,36	156,67	156,21	157,76	155,57
H3C(C=C*H ₂)CH ₃	111,30	111,13	117,67	115,40	115,70	121,25	117,70
H3C(C=CH ₂)C*H ₃	24,20	18,39	21,82	21,85	21,98	25,67	22,98
(E)H3CC*HCHCH ₃	126,00	128,54	138,53	137,13	137,36	141,86	138,63
(E)H3C*CHCHCH ₃	17,60	9,69	15,93	18,38	18,41	20,63	17,59
(Z)H3CC*HCHCH ₃	124,60	128,44	137,67	136,55	136,68	141,22	137,66
(Z)H3C*CHCHCH ₃	12,10	10,32	14,86	15,74	15,25	19,34	16,22
C ₂ H ₂	71,90	-	74,35	74,78	74,24	78,12	74,64
HC*CCH ₂ CH ₃	67,30	-	72,03	71,34	70,93	76,50	72,40
HCC*CH ₂ CH ₃	85,00	-	92,18	92,23	92,35	94,03	92,47
HCCC*H ₂ CH ₃	13,81	-	17,18	17,57	17,67	20,94	18,36
HCCCCH ₂ C*H ₃	12,27	-	17,22	18,14	17,75	20,36	18,48
H3CC*CCH ₃	73,60	-	82,42	82,09	80,89	87,42	83,66
H3C*CCCH ₃	3,33	-	5,27	5,65	5,32	8,64	5,78
HC*CCH ₃	72,40	-	71,78	71,49	70,81	76,78	72,19
HCC*CH ₃	84,70	-	85,54	86,12	85,94	88,82	86,79
HCCC*H ₃	7,30	-	4,94	4,99	4,90	8,59	5,55
H3CNH ₂	26,90	35,28	33,02	34,45	33,86	37,91	35,98

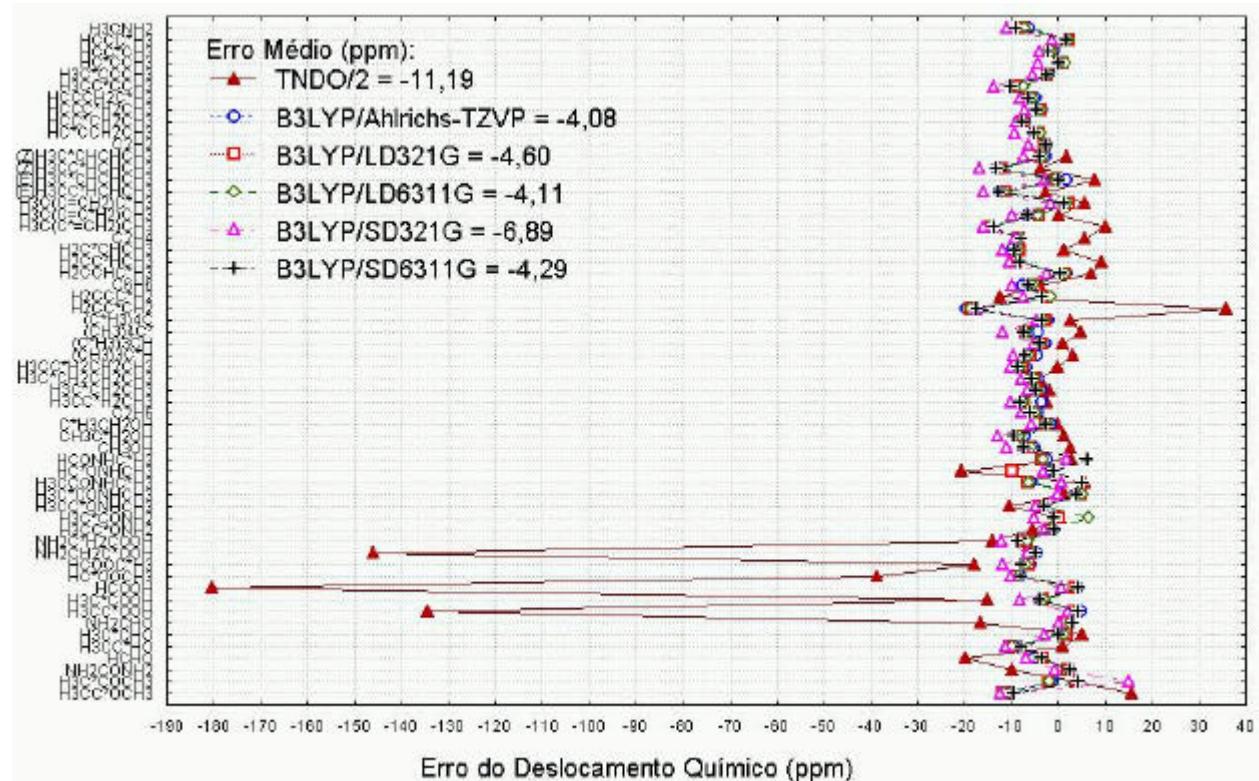


Gráfico 1: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para o método B3LYP e TNDO/2

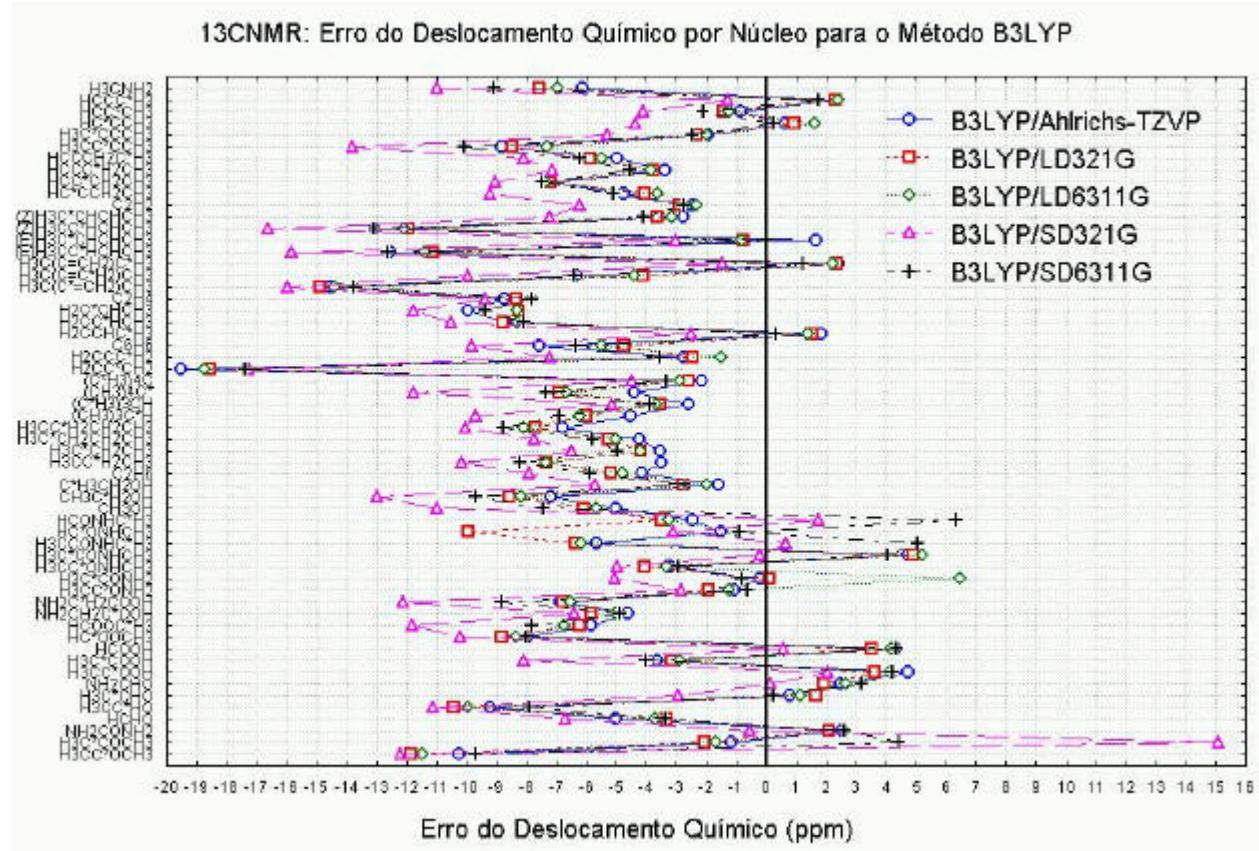


Gráfico 2: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para o método B3LYP

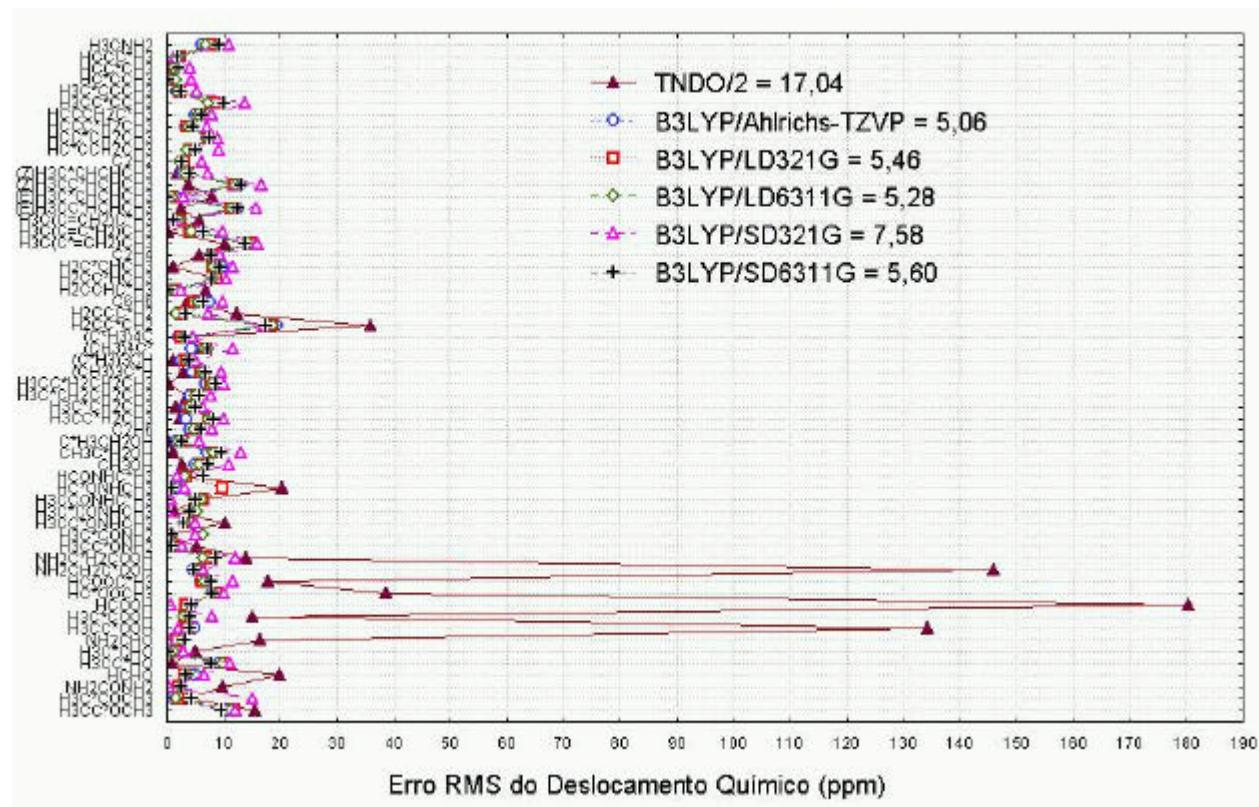


Gráfico 3: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para o método B3LYP e TNDO/2

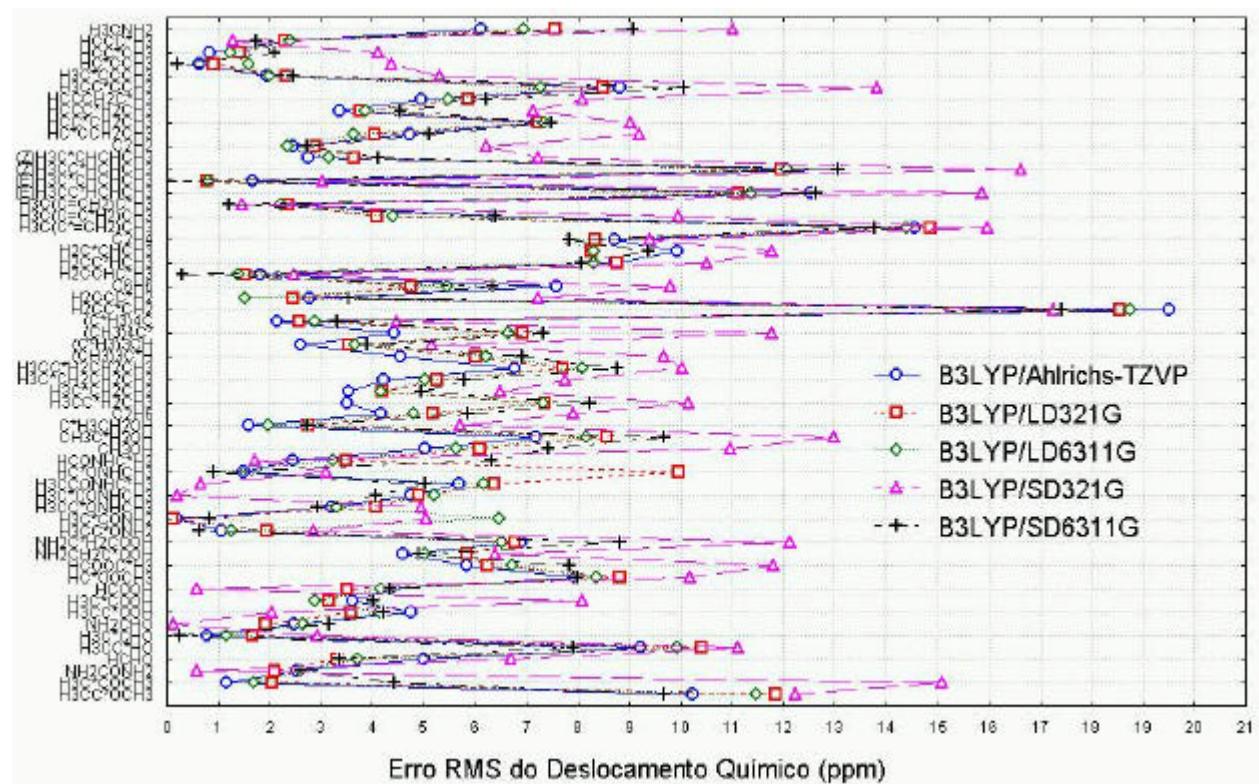


Gráfico 4: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para o método B3LYP

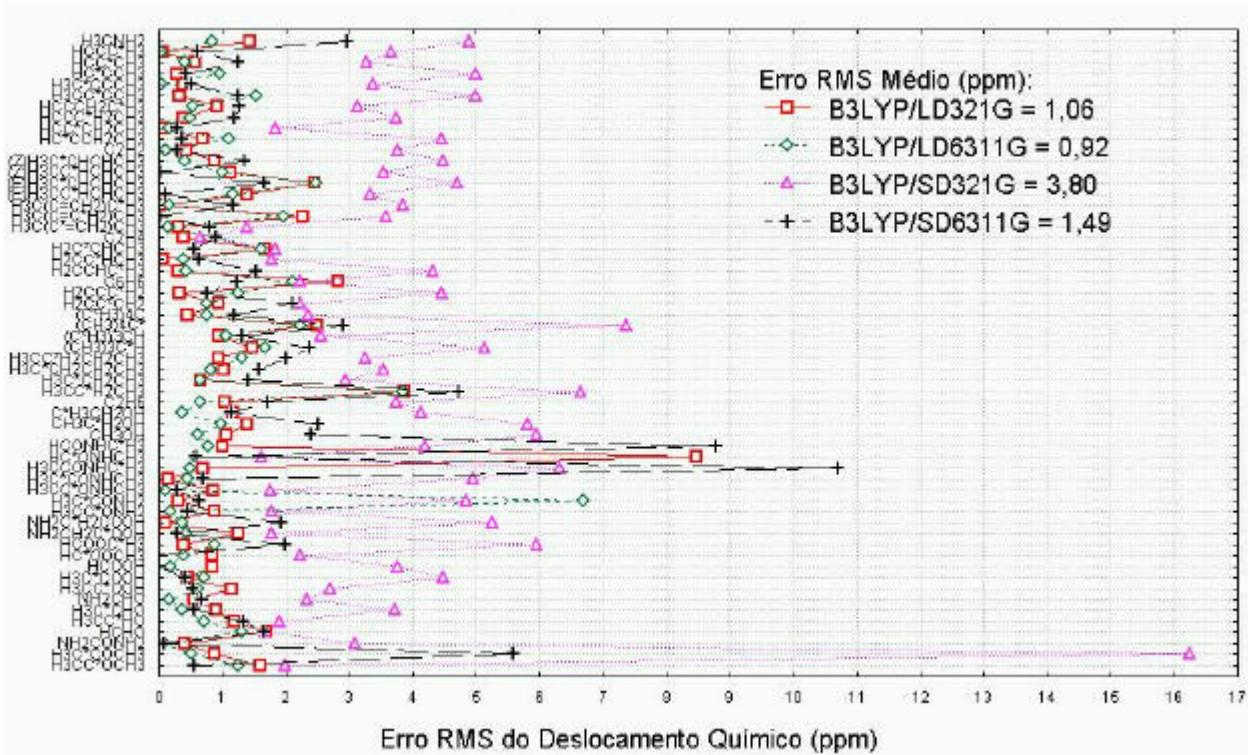
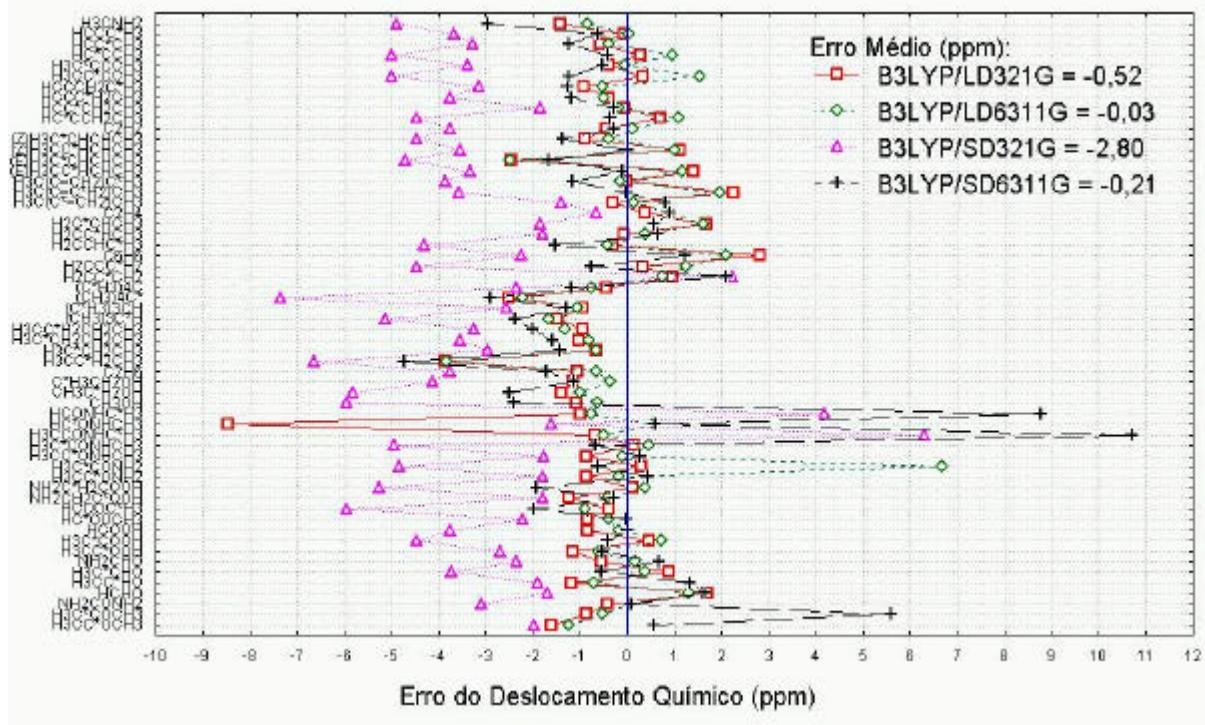
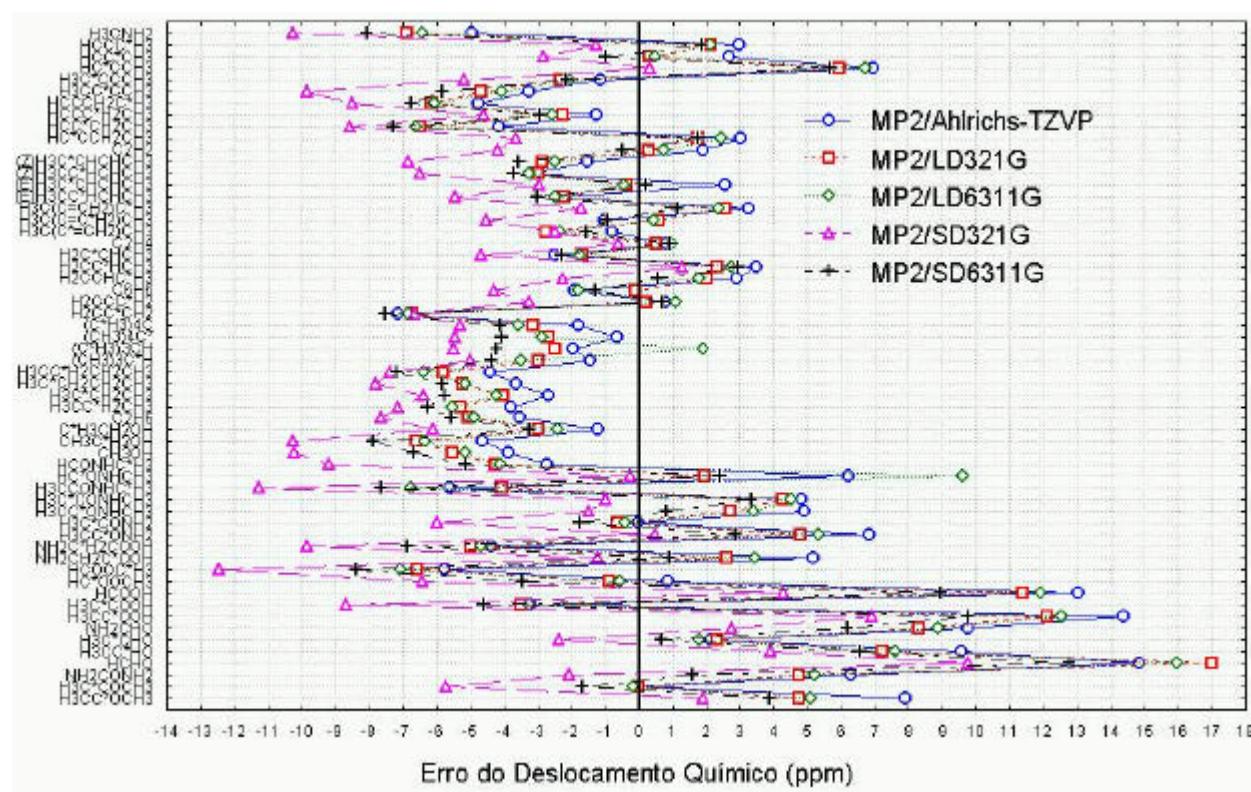
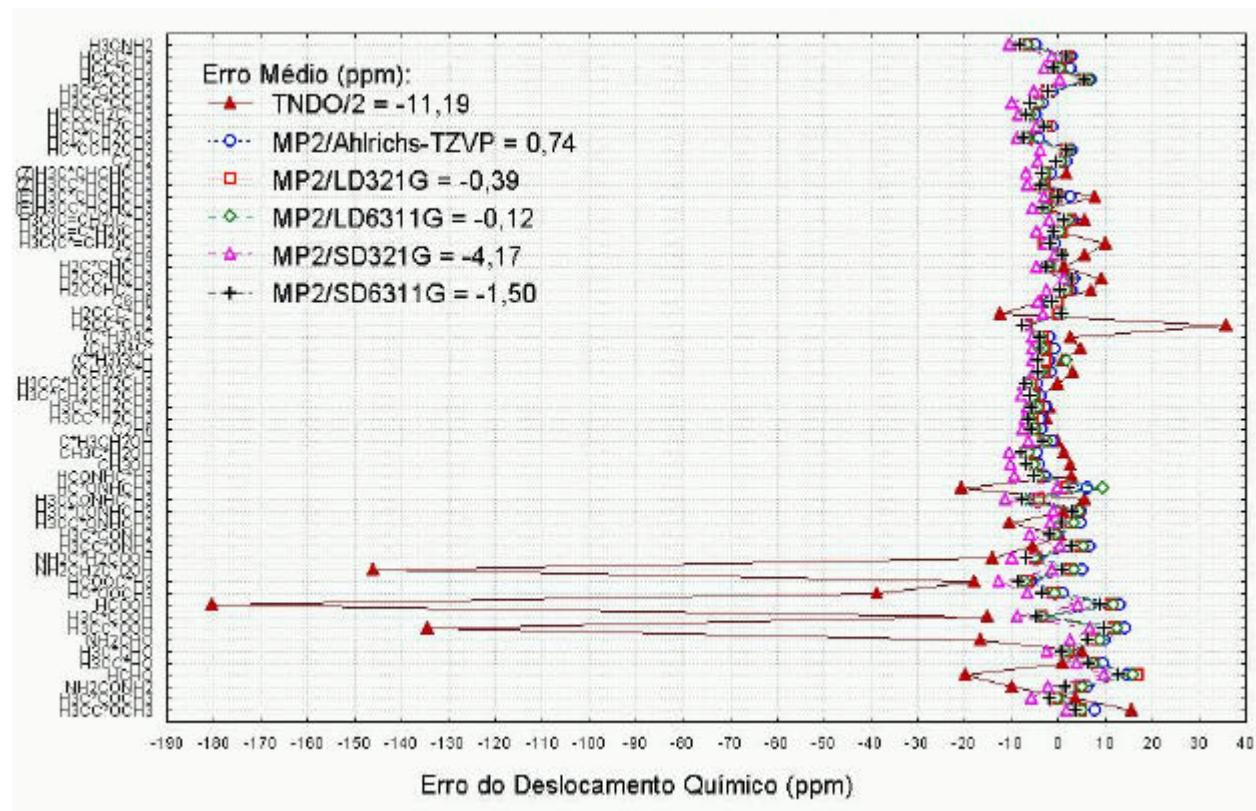


Tabela 9: Deslocamento Químico para ^{13}C por núcleo com o método MP2

^{13}C -RMN/ Núcleo	Experimental	TNDO/2	MP2/ AHLRICHS	MP2/ LD321G	MP2/ LD6311G	MP2/ SD321G	MP2/ SD6311G
H3CC*OCH3	206,70	191,10	198,78	201,93	201,61	204,78	202,82
H3C*COCH3	30,60	26,97	30,63	30,61	30,77	36,32	32,29
NH2CONH2	160,50	170,40	154,19	155,73	155,28	162,57	158,92
HCHO	197,00	216,89	182,17	180,02	181,05	187,23	184,22
H3CC*HO	199,70	198,76	190,12	192,48	192,08	195,80	193,13
H3C*CHO	30,70	25,62	28,58	28,37	28,93	33,08	30,04
NH2CHO	165,00	181,49	155,24	156,70	156,11	162,26	158,82
H3CC*OOH	178,10	312,47	163,72	166,01	165,57	171,19	168,35
H3C*COOH	20,60	35,63	23,80	24,07	23,86	29,27	25,19
HCOOH	166,00	346,40	152,95	154,63	154,10	161,71	157,05
HC*OOCH3	160,90	199,63	160,04	161,76	161,46	167,33	164,36
HCOOC*H3	49,10	66,89	54,87	55,66	56,15	61,55	57,46
NH2CH2C*OOH	173,50	319,56	168,32	170,92	170,06	174,72	172,61
NH2C*H2COOH	42,50	56,54	46,87	47,47	47,20	52,35	49,38
H3CC*ONH2	172,70	178,03	165,86	167,92	167,36	172,24	169,85
H3C*CONH2	22,50	22,16	22,54	23,12	22,91	28,50	24,24
H3CC*ONHCH3	173,00	183,29	168,08	170,28	169,61	174,49	172,19
H3C*CONHCH3	22,20	20,89	17,38	17,96	17,67	23,20	18,89
H3CCONHC*H3	26,00	20,43	31,59	30,06	32,75	37,27	33,63
HC*ONHCH3	166,50	186,98	160,27	164,57	156,91	166,76	164,11
HCONHC*H3	25,40	22,40	28,10	29,64	29,50	34,57	30,55
CH3OH	49,00	46,24	52,88	54,52	54,15	59,21	55,69
CH3C*H2OH	57,00	55,85	61,64	63,59	63,34	67,27	64,89
C*H3CH2OH	17,60	17,80	18,83	20,58	20,00	23,70	20,84
C2H6	5,70	10,92	9,21	10,77	10,58	13,33	11,28
H3CC*H2CH3	16,30	18,59	20,09	21,61	21,83	23,44	22,55
H3C*CH2CH3	15,80	17,46	18,48	19,84	20,02	22,19	21,56
H3C*CH2CH2CH3	13,40	17,17	17,05	18,63	18,53	21,19	19,22
H3CC*H2CH2CH3	25,20	25,42	29,63	30,98	31,57	32,57	32,37
(CH3)3C*H	25,40	22,32	26,84	28,40	28,90	30,38	29,77
(C*H3)3CH	24,50	23,45	26,43	27,00	22,61	29,98	28,73
(CH3)4C*	28,10	23,15	28,72	30,79	30,96	33,56	32,18
(C*H3)4C	31,40	28,63	33,19	34,53	34,98	36,69	35,49
H2CC*CH2	213,50	177,60	220,66	220,23	220,32	220,16	221,04
H2CCC*H2	74,80	87,20	74,01	74,58	73,72	78,05	74,10
C6H6	128,50	132,27	130,41	128,61	130,30	132,81	129,80
H2CCHC*H3	18,70	11,76	15,80	16,69	16,91	20,96	18,16
H2CC*HCH3	136,20	127,03	132,72	133,88	133,46	134,92	133,26
H2C*CHCH3	115,90	114,66	118,39	117,57	117,64	120,59	118,21
C2H4	123,20	117,45	122,37	122,70	122,22	123,79	122,29
H3C(C*=CH2)CH3	141,80	131,59	142,61	144,57	144,15	144,30	143,35
H3C(C=C*H2)CH3	111,30	111,13	112,31	110,69	110,85	115,82	112,24
H3C(C=CH2)C*H3	24,20	18,39	20,96	21,63	21,83	25,91	23,07
(E)H3CC*HCHCH3	126,00	128,54	128,46	128,21	128,48	131,47	129,04
(E)H3C*CHCHCH3	17,60	9,69	15,05	17,95	18,03	20,53	17,40
(Z)H3CC*HCHCH3	124,60	128,44	127,78	127,59	127,87	131,08	128,32
(Z)H3C*CHCHCH3	12,10	10,32	13,62	14,98	14,60	18,92	15,67
C2H2	71,90	-	69,99	71,60	71,17	76,08	72,39
HC*CCH2CH3	67,30	-	64,29	65,56	64,87	70,93	65,56
HCC*CH2CH3	85,00	-	89,14	91,51	91,62	93,58	92,30
HCC*H2CH3	13,81	-	15,08	16,08	16,37	18,42	16,76
HCCCH2C*H3	12,27	-	17,04	18,43	18,33	20,78	19,04
H3CC*CCH3	73,60	-	76,85	78,29	77,67	83,45	79,45
H3C*CCCH3	3,33	-	4,45	5,65	5,39	8,52	5,48
HC*CCH3	72,40	-	65,45	66,45	65,70	72,08	66,74
HCC*CH3	84,70	-	82,01	84,37	84,23	87,55	85,68
HCCCH2C*H3	7,30	-	4,31	5,18	5,16	8,56	5,44
H3CNH2	26,90	35,28	31,85	33,79	33,32	37,15	34,97



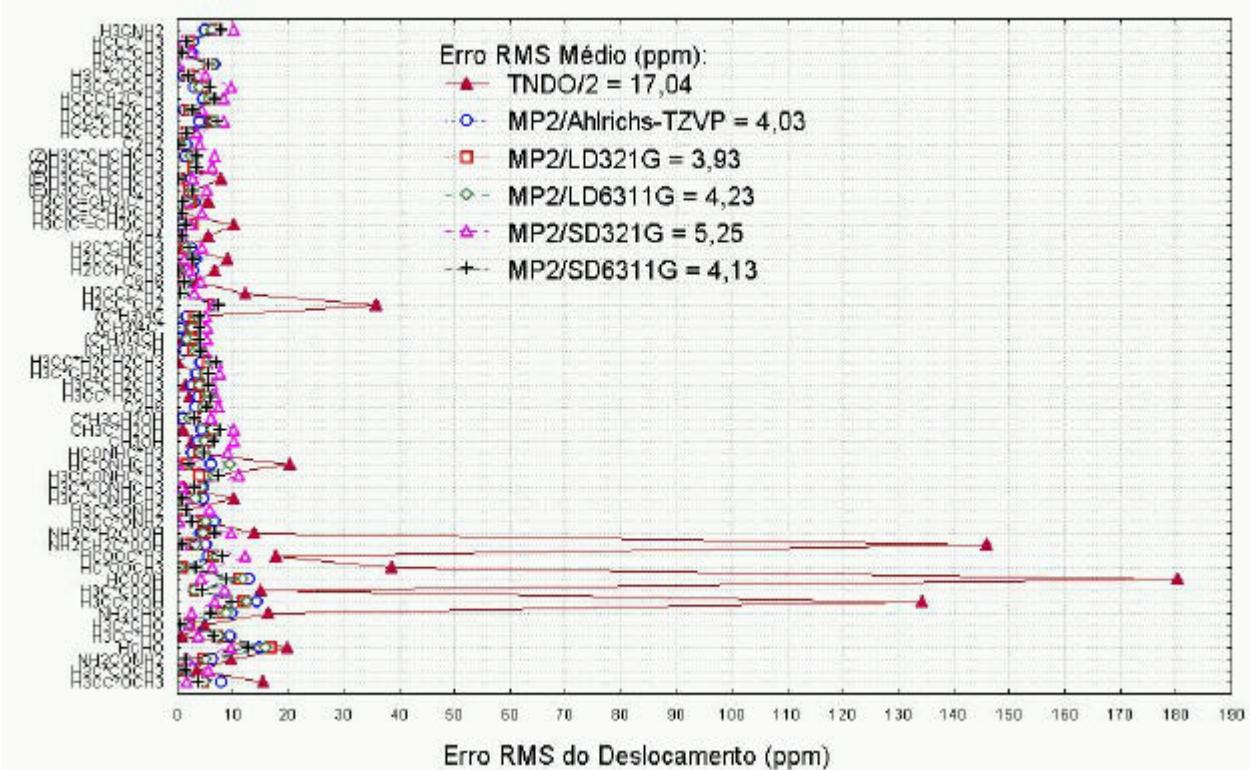


Gráfico 9: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos MP2 e TNDO/2

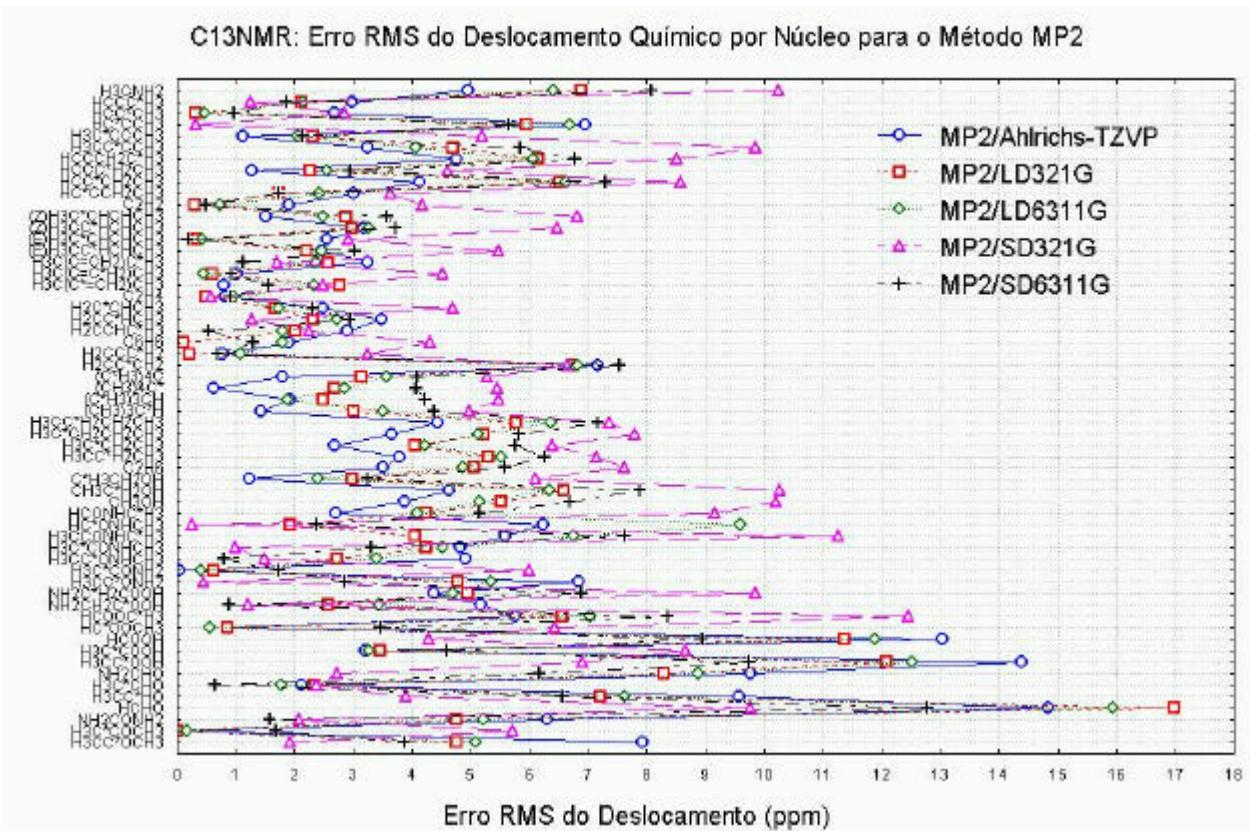


Gráfico 10: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos MP2

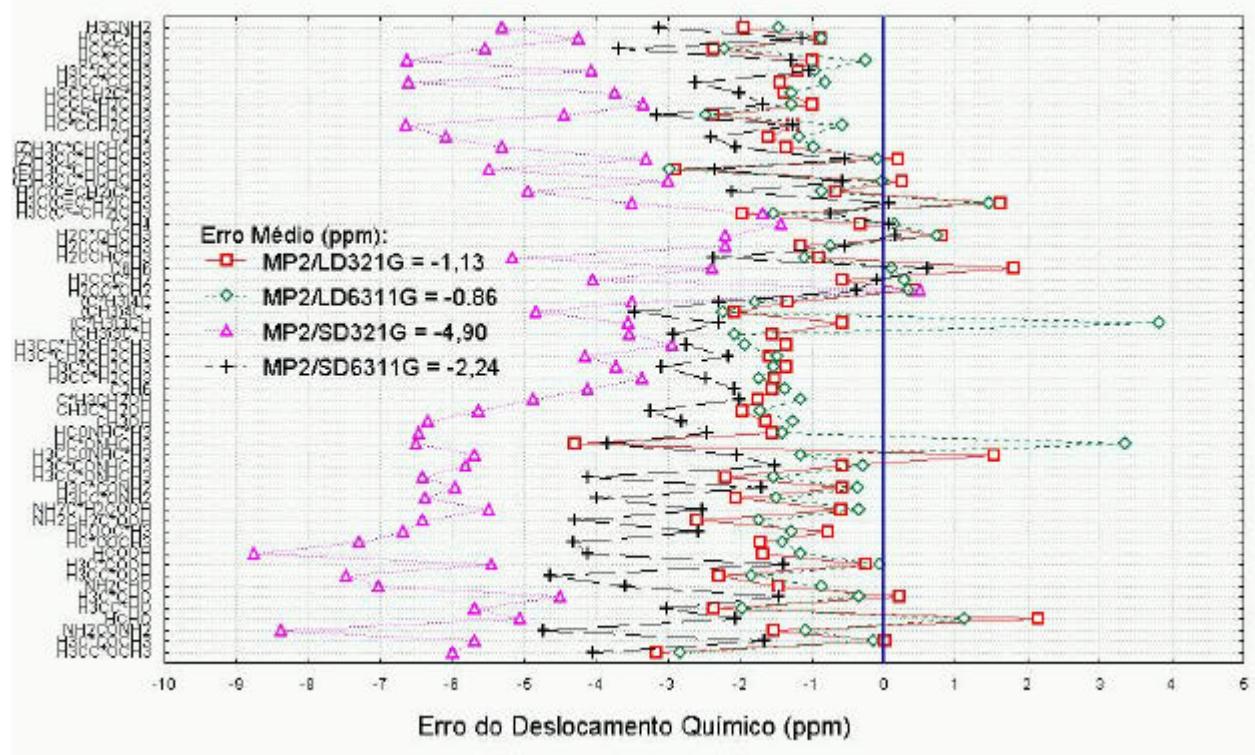


Gráfico 11: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos MP2/LDBS e MP2/SDBS com relação à MP2/AhlrichsTZVP.

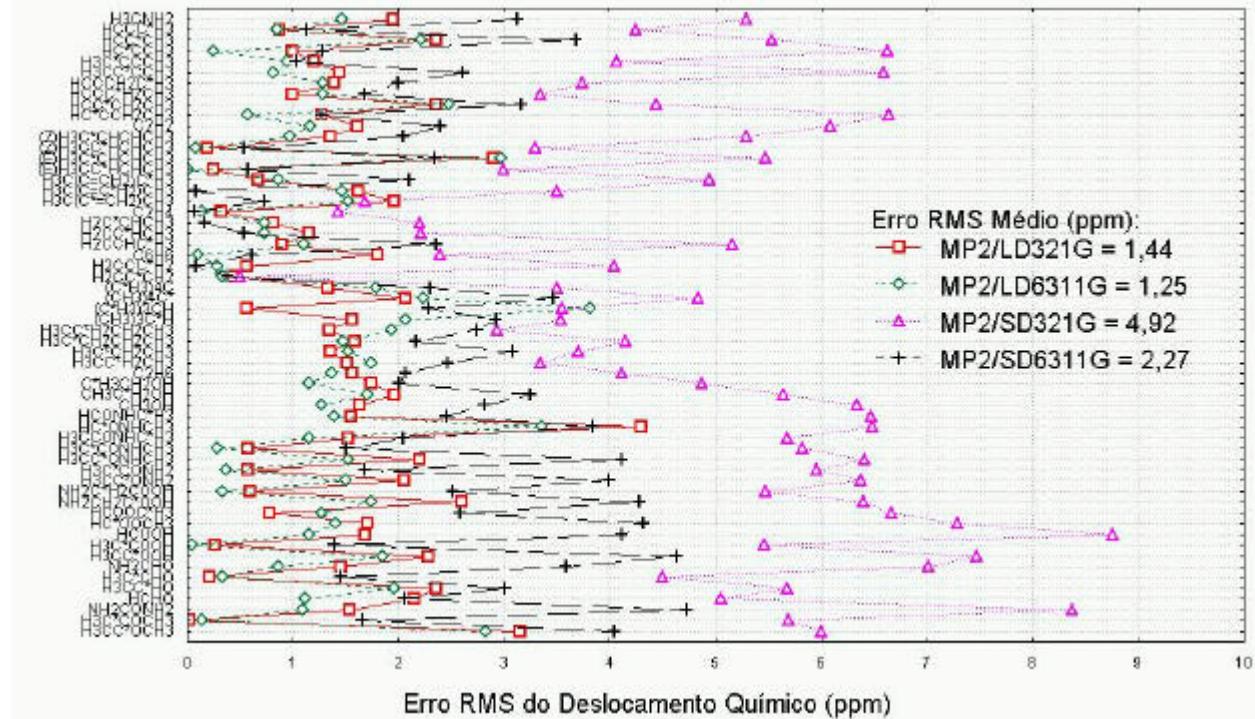


Gráfico 12: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos MP2/LDBS e MP2/SDBS com relação à MP2/AhlrichsTZVP.

Tabela 10: Deslocamento Químico para ^{13}C por núcleo com o método RHF

C13-RMN/ Núcleo	Experimental	TNDO/2	RHF/ AHLRICHS	RHF/ LD321G	RHF/ LD6311G	RHF/ SD321G	RHF/ SD6311G
H3CC*OCH3	206,70	191,10	219,19	219,75	219,68	221,61	219,17
H3C*COCH3	30,60	26,97	30,30	29,86	30,02	35,58	31,68
NH2CONH2	160,50	170,40	165,27	164,96	164,83	170,64	166,51
HCHO	197,00	216,89	200,53	201,78	201,89	205,36	202,07
H3CC*HO	199,70	198,76	209,61	209,98	209,83	213,12	210,26
H3C*CHO	30,70	25,62	27,84	27,17	27,53	31,93	28,74
NH2CHO	165,00	181,49	171,91	171,79	171,53	177,22	173,39
H3CC*OOH	178,10	312,47	178,03	178,49	178,26	183,62	180,21
H3C*COOH	20,60	35,63	24,29	23,80	23,66	28,87	25,14
HCOOH	166,00	346,40	166,52	166,84	166,57	173,74	169,25
HC*OOCCH3	160,90	199,63	173,03	173,41	173,40	178,80	175,88
HCOOC*H3	49,10	66,89	51,62	51,90	52,51	57,59	53,48
NH2CH2C*OOH	173,50	319,56	181,56	182,00	181,58	186,28	183,46
NH2C*H2COOH	42,50	56,54	43,92	43,78	43,64	48,99	45,94
H3CC*ONH2	172,70	178,03	182,79	182,86	182,56	186,67	183,50
H3C*CONH2	22,50	22,16	23,36	23,30	23,11	28,58	24,47
H3CC*ONHCH3	173,00	183,29	185,90	186,05	185,70	189,75	186,91
H3C*CONHCH3	22,20	20,89	18,46	18,26	18,09	23,37	19,37
H3CCONHC*H3	26,00	20,43	29,36	29,81	29,83	34,35	30,65
HC*ONHCH3	166,50	186,98	177,33	177,51	172,44	182,12	179,08
HCONHC*H3	25,40	22,40	26,91	27,64	27,73	32,67	28,76
CH3OH	49,00	46,24	48,59	49,06	48,92	54,01	50,23
CH3C*H2OH	57,00	55,85	56,12	56,88	56,77	60,86	57,95
C*H3CH2OH	17,60	17,80	18,88	19,44	19,01	22,36	19,42
C2H6	5,70	10,92	10,05	10,51	10,44	13,18	10,98
H3CC*H2CH3	16,30	18,59	18,95	19,61	19,76	21,56	20,24
H3C*CH2CH3	15,80	17,46	18,32	18,70	18,97	21,16	19,35
H3C*CH2CH2CH3	13,40	17,17	17,00	17,57	17,64	20,27	18,11
H3CC*H2CH2CH3	25,20	25,42	27,26	27,85	28,32	29,58	28,70
(CH3)3C*H	25,40	22,32	23,74	24,80	25,06	26,92	25,79
(C*H3)3CH	24,50	23,45	25,33	25,93	26,54	28,21	26,59
(CH3)4C*	28,10	23,15	24,16	26,19	26,10	29,05	27,63
(C*H3)4C	31,40	28,63	31,25	31,88	32,42	34,39	32,77
H2CC*CH2	213,50	177,60	239,34	237,48	237,78	239,48	240,23
H2CCC*H2	74,80	87,20	79,97	78,96	78,36	85,26	81,45
C6H6	128,50	132,27	139,55	135,69	136,35	142,79	139,57
H2CCHC*H3	18,70	11,76	15,23	15,44	15,76	19,93	16,84
H2CC*HCH3	136,20	127,03	146,38	145,87	145,69	150,05	148,35
H2C*CHCH3	115,90	114,66	128,27	126,28	126,48	133,18	130,28
C2H4	123,20	117,45	134,27	133,53	133,30	137,76	136,11
H3C(C*=CH2)CH3	141,80	131,59	157,27	157,03	156,84	159,80	158,88
H3C(C=C*H2)CH3	111,30	111,13	119,92	117,39	117,63	126,75	122,28
H3C(C=CH2)C*H3	24,20	18,39	20,06	20,23	20,56	24,76	21,64
(E)H3CC*HCHCH3	126,00	128,54	140,10	138,21	138,52	145,51	142,56
(E)H3C*CHCHCH3	17,60	9,69	14,35	16,33	16,53	19,46	17,61
(Z)H3CC*HCHCH3	124,60	128,44	138,94	137,13	137,43	144,50	141,24
(Z)H3C*CHCHCH3	12,10	10,32	13,53	14,12	13,97	18,23	14,91
C2H2	71,90	-	78,93	78,72	78,63	84,31	81,36
HC*CCH2CH3	67,30	-	78,86	77,74	77,51	84,60	80,44
HCC*CH2CH3	85,00	-	91,37	91,54	91,57	95,30	93,56
HCCC*H2CH3	13,81	-	12,99	13,26	13,65	16,26	14,10
HCCCH2C*H3	12,27	-	17,13	17,47	17,58	19,87	18,02
H3CC*CCH3	73,60	-	85,06	84,30	83,72	90,73	86,71
H3C*CCCH3	3,33	-	3,89	4,21	4,20	7,93	4,60
HC*CCH3	72,40	-	78,10	77,34	76,81	84,49	79,76
HCC*CH3	84,70	-	86,45	86,54	86,46	90,90	88,97
HCCC*H3	7,30	-	3,89	3,90	4,11	8,01	4,64
H3CNH2	26,90	35,28	29,89	30,63	30,38	34,48	31,87

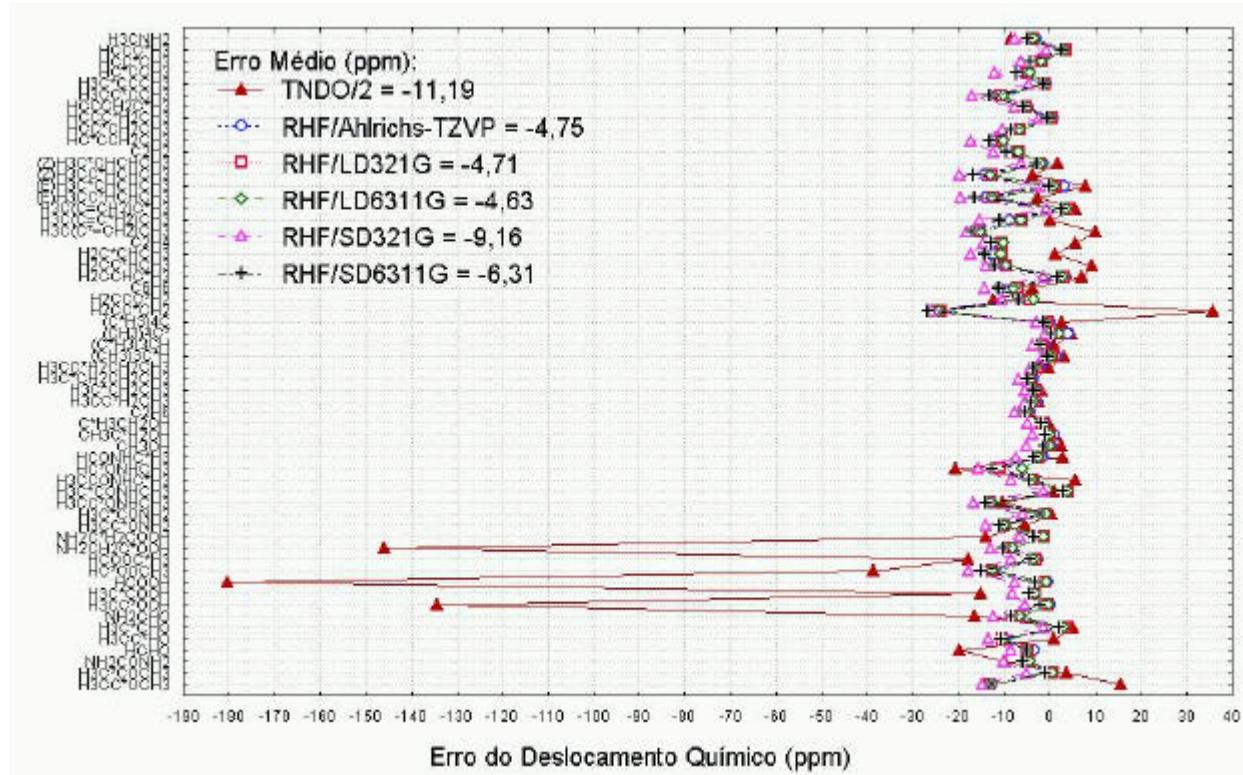


Gráfico 13: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos RHF e TNDO/2

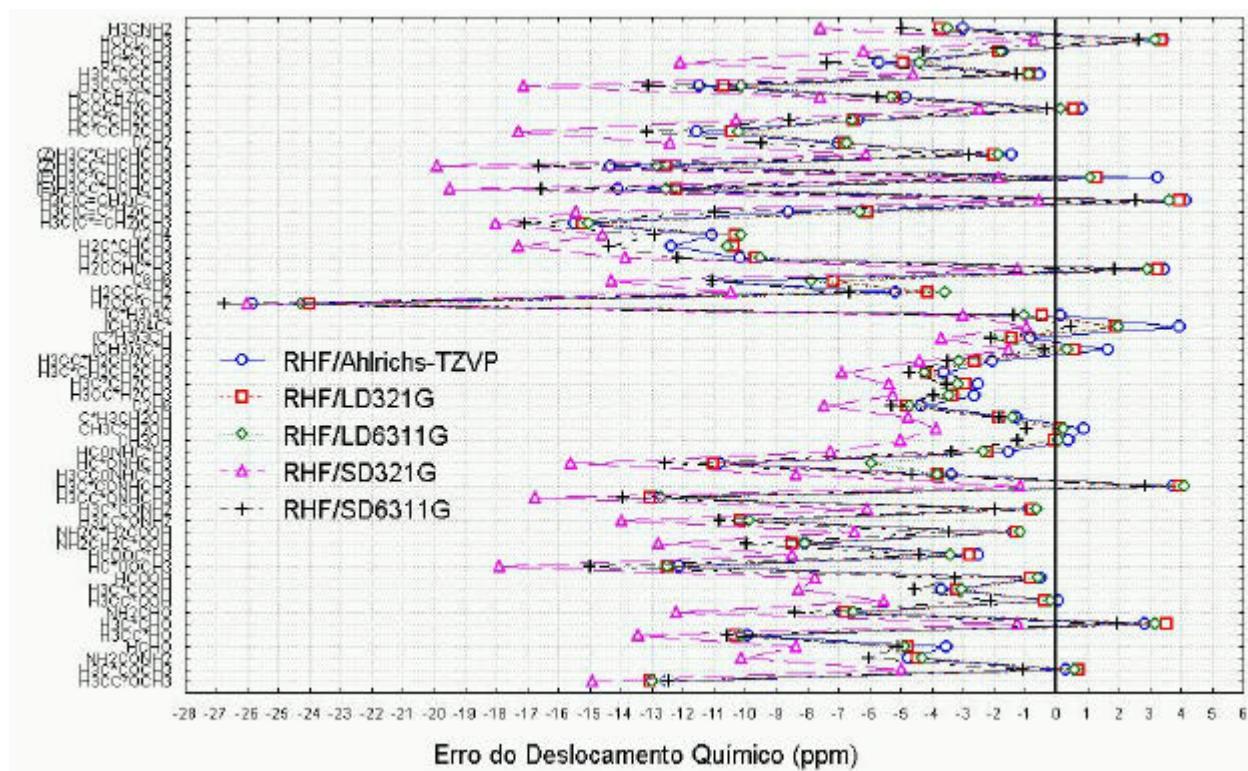


Gráfico 14: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos RHF

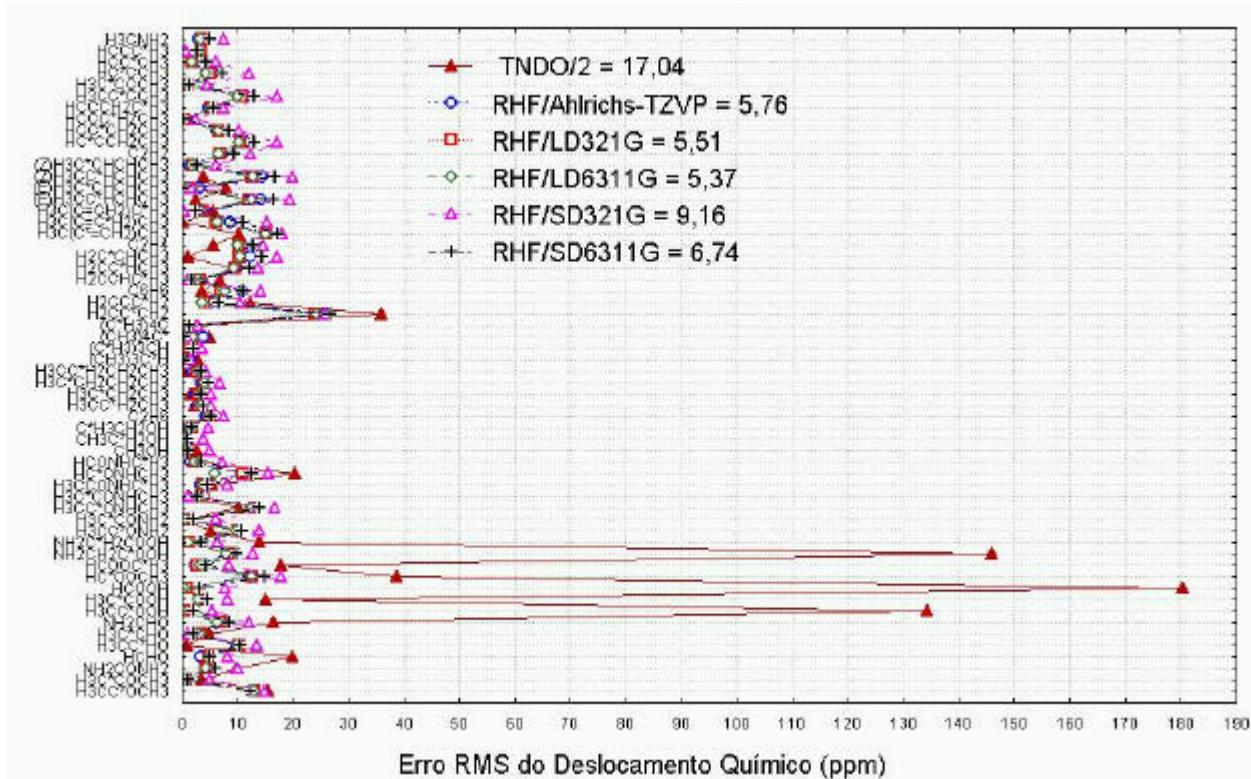
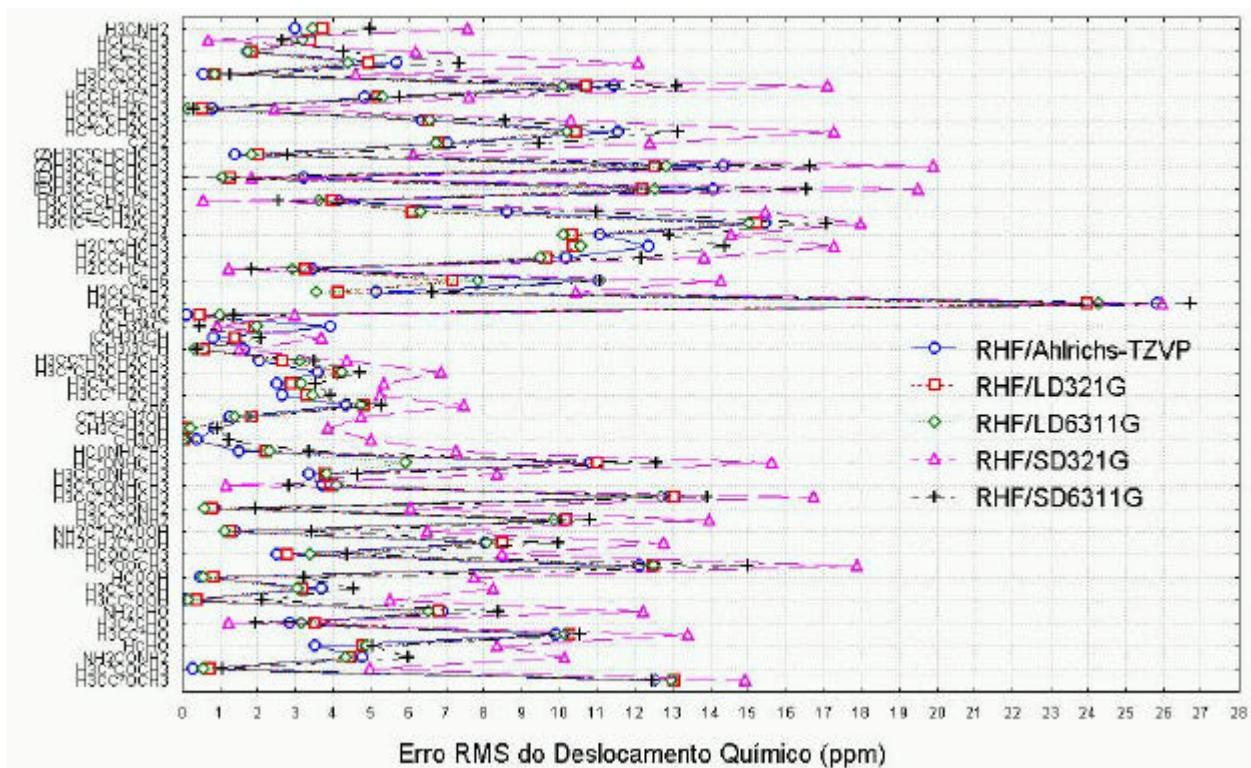


Gráfico 15: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos RHF e TNDO/2



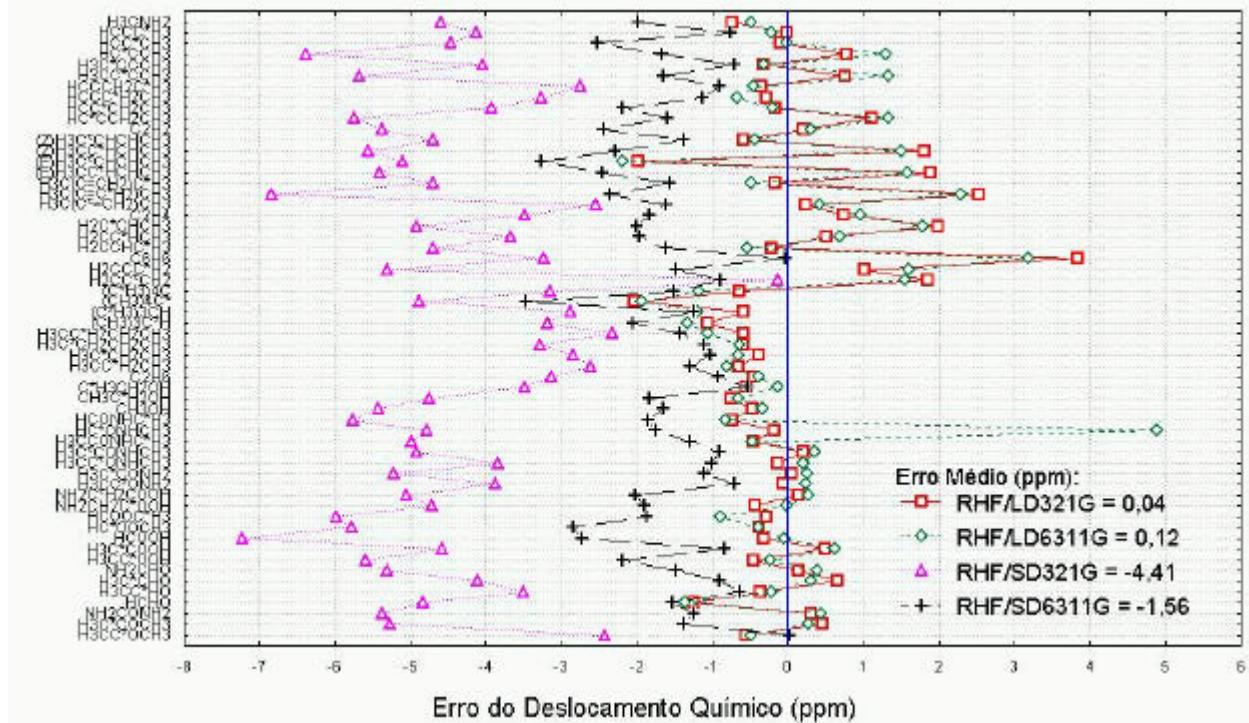


Gráfico 17: Erro do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos RHF/LDBS e RHF/SDBS com relação a RHF/AhlrichsTZVP.

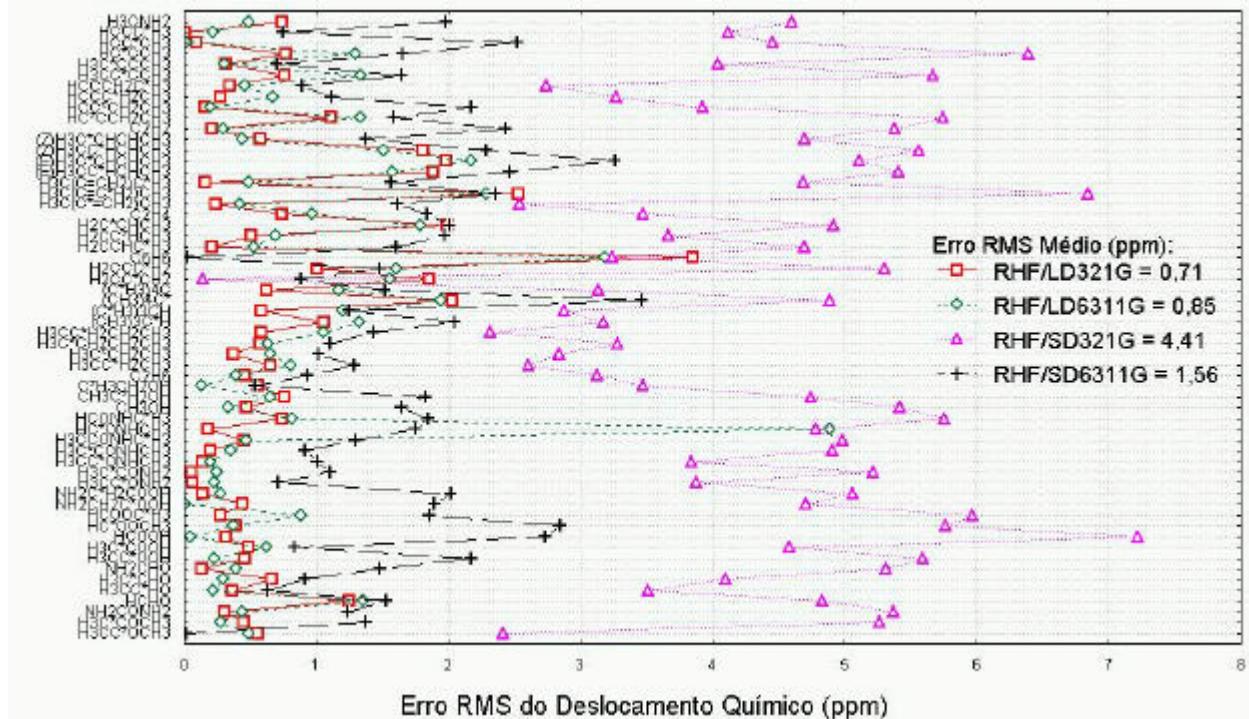


Gráfico 18: Erro RMS do deslocamento químico de ^{13}C por núcleo para os métodos RHF/LDBS e RHF/SDBS com relação a RHF/AhlrichsTZVP.

4.2 Resultados de ^1H -RMN

Tabela 11: Deslocamento Químico para ^1H por núcleo com o método B3LYP

^1H -RMN/ Núcleo	Experimental	TNDO/2	B3LYP/ AHLRICHs	B3LYP/ LD321G	B3LYP/ LD6311G	B3LYP/ SD321G	B3LYP/ SD6311G
H3CCOCH3	2,11	2,00	2,22	2,22	2,19	2,23	2,25
HCHO	9,60	9,78	9,98	9,84	9,92	9,87	10,06
H*3CCHO	2,20	2,20	2,21	2,18	2,27	2,14	2,34
H*3CCOOH	2,12	2,60	2,24	2,26	2,23	2,40	2,39
H*COOH	8,22	10,20	8,32	8,49	8,38	8,29	8,16
H*COOCH3	8,03	4,19	8,09	7,93	8,05	7,75	7,84
HCOOCH*3	3,50	3,11	3,78	4,17	3,96	4,07	3,93
NH2CH*2COOH	4,28	2,40	3,51	3,71	3,57	3,23	3,27
H*3CCONH2	2,02	1,60	1,36	1,53	1,36	1,42	1,37
H*3CCONHCH3	2,00	1,33	1,97	2,10	1,99	2,02	2,01
H3CCONHCH*3	2,71	1,86	2,53	2,91	2,68	2,69	2,51
H*CONHCH3	8,10	6,41	8,24	8,05	8,13	7,85	8,00
HCONHCH*3	2,74	2,07	2,48	2,89	2,63	2,64	2,45
CH*3OH	3,34	1,92	3,40	3,93	3,63	3,46	3,46
CH3CH*2OH	3,38	2,49	3,72	4,03	3,92	3,56	3,64
CH*3CH2OH	1,17	1,80	0,90	1,10	1,00	0,93	0,96
C2H6	0,83	0,66	0,94	1,13	1,07	1,01	0,99
H*3CCH2CH3	0,85	0,76	1,22	1,34	1,33	1,24	1,25
H3CCH*2CH3	1,59	1,07	1,41	1,66	1,56	1,39	1,41
H*3CCH2CH2CH3	0,85	0,81	1,20	1,32	1,30	1,23	1,22
H3CCH*2CH2CH3	1,40	1,13	1,32	1,53	1,43	1,29	1,32
(CH3)3CH*	2,50	1,34	1,75	2,06	1,93	1,77	1,73
H2CCCH*2	4,67	5,15	4,88	5,06	4,96	5,19	4,98
C6H6	7,23	6,88	7,60	7,95	7,84	7,39	7,41
H*2CCHCH3	4,96	5,07	5,52	5,60	5,59	6,01	5,72
H2CCH*CH3	5,69	5,77	6,31	6,41	6,34	6,28	6,26
H2CCHCH*3	1,60	1,30	1,46	1,62	1,54	1,34	1,46
C2H4	5,25	5,42	5,77	5,89	5,82	6,12	5,89
H3C(C=CH*2)CH3	4,70	5,03	5,25	5,42	5,30	5,77	5,40
(Z)H3CCH*CHCH3	5,40	6,11	6,05	6,18	6,11	6,14	6,09
(E)H3CCH*CHCH3	5,43	5,72	6,03	6,26	6,11	6,00	5,98
C2H2	1,80	-	1,27	1,23	1,37	1,53	1,44
H*CCCH2CH3	1,80	-	1,56	1,52	1,67	1,87	1,57
HCCCH*2CH3	2,35	-	2,25	2,33	2,26	2,10	2,15
HCCCH2CH*3	1,20	-	1,06	1,17	1,13	1,00	1,06
H*3CCCCH3	1,74	-	1,83	1,92	1,86	1,81	1,79
H*CCCH3	1,80	-	1,43	1,42	1,52	1,78	1,43
HCCCH*3	1,70	-	1,83	1,91	1,84	1,77	1,79
H*3CNH2	2,50	2,33	2,42	2,81	2,66	2,44	2,45

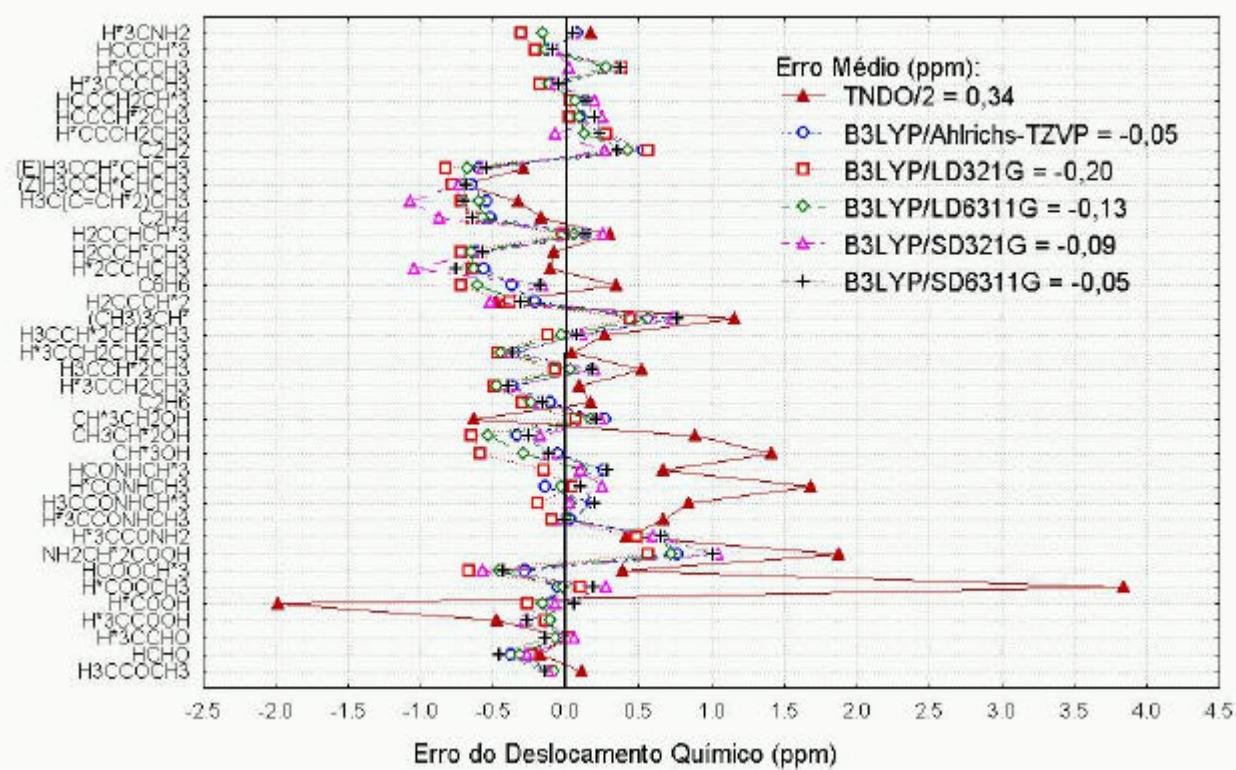


Gráfico 19: Erro do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos B3LYP e TNDO/2

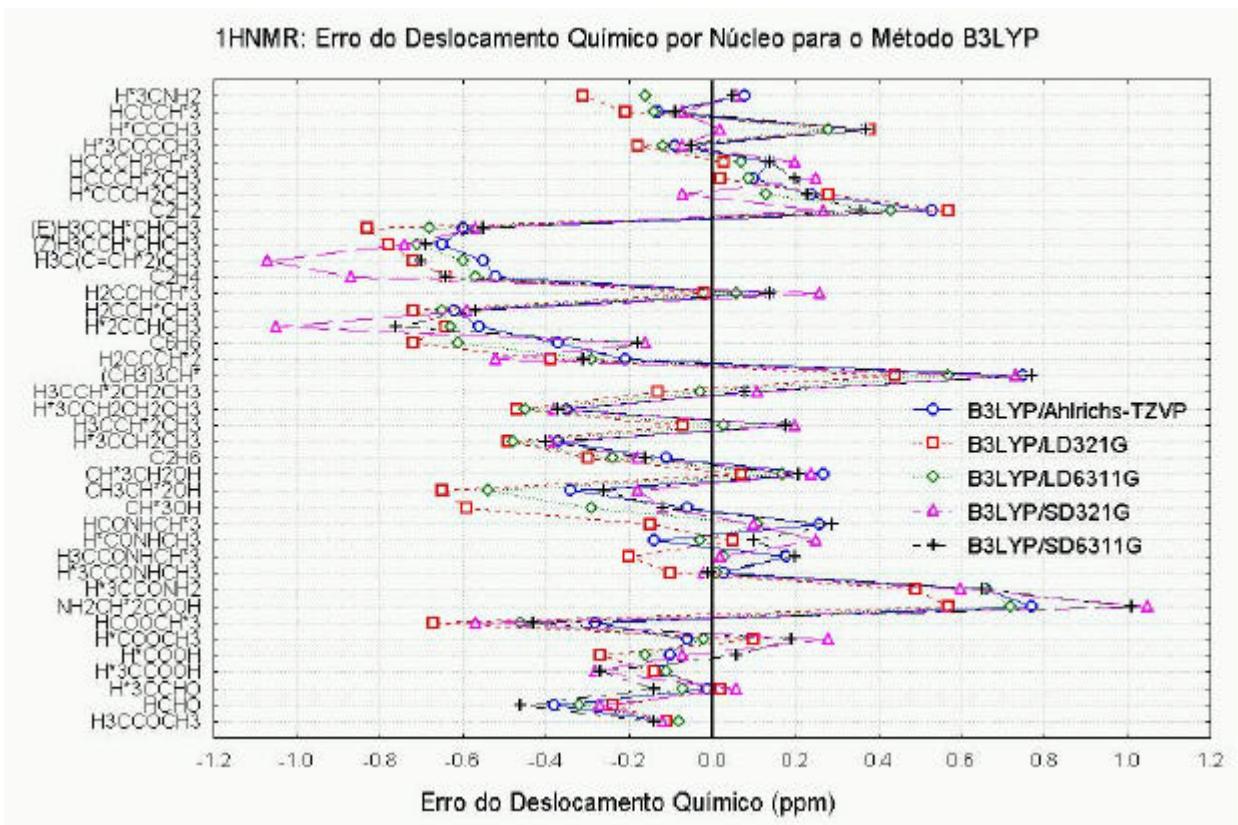


Gráfico 20: Erro do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos B3LYP

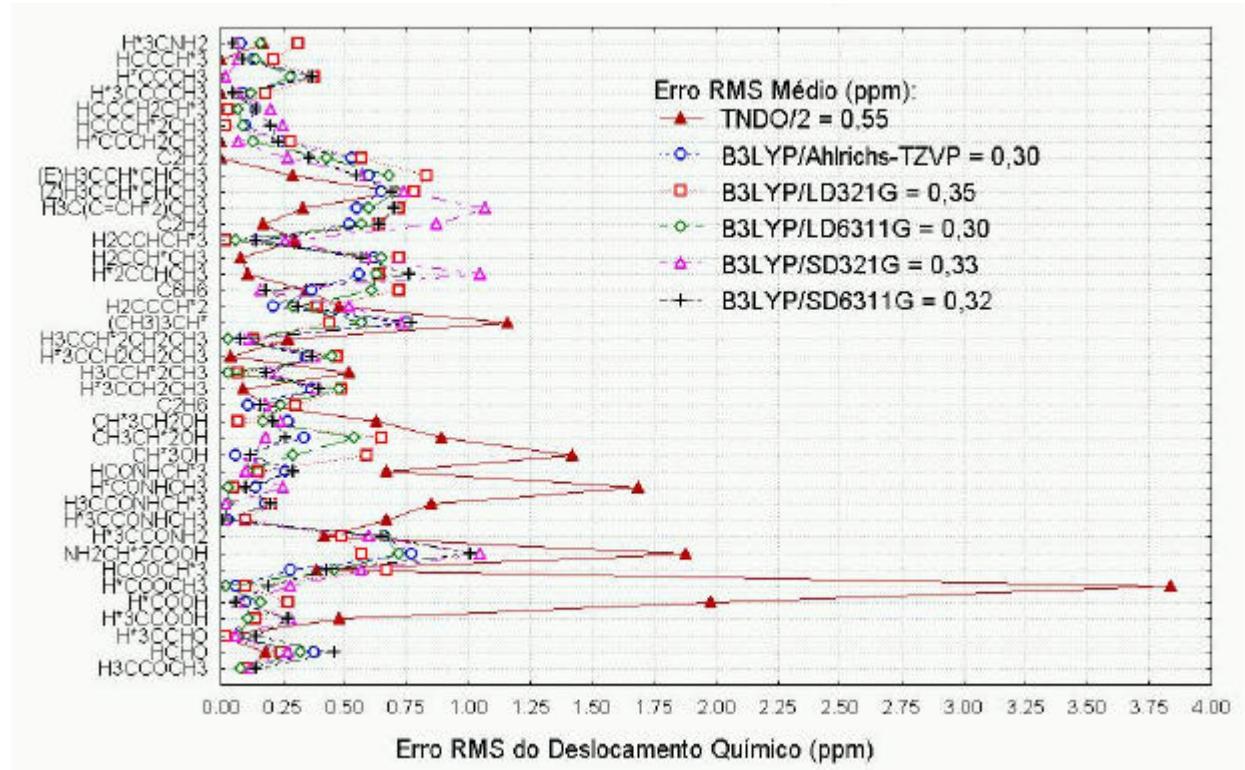


Gráfico 21: Erro RMS do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos B3LYP e TNDO/2

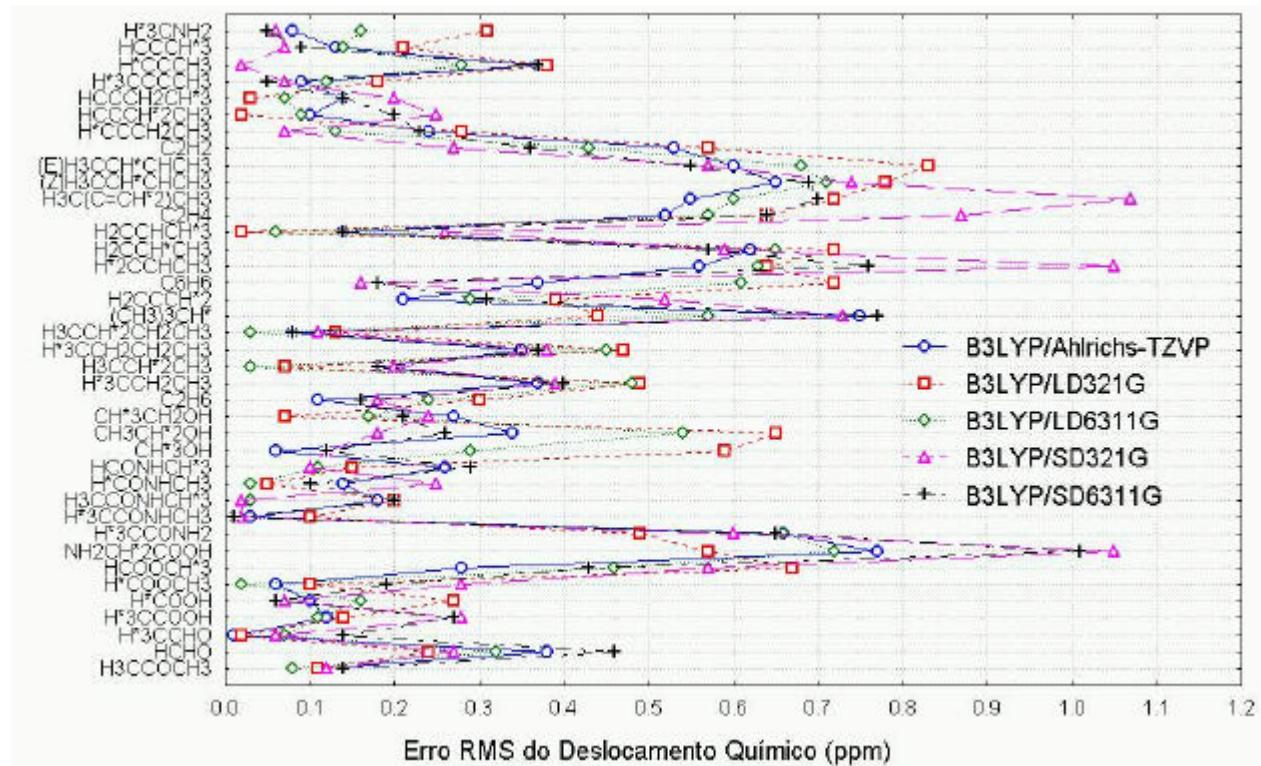


Gráfico 22: Erro RMS do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos B3LYP

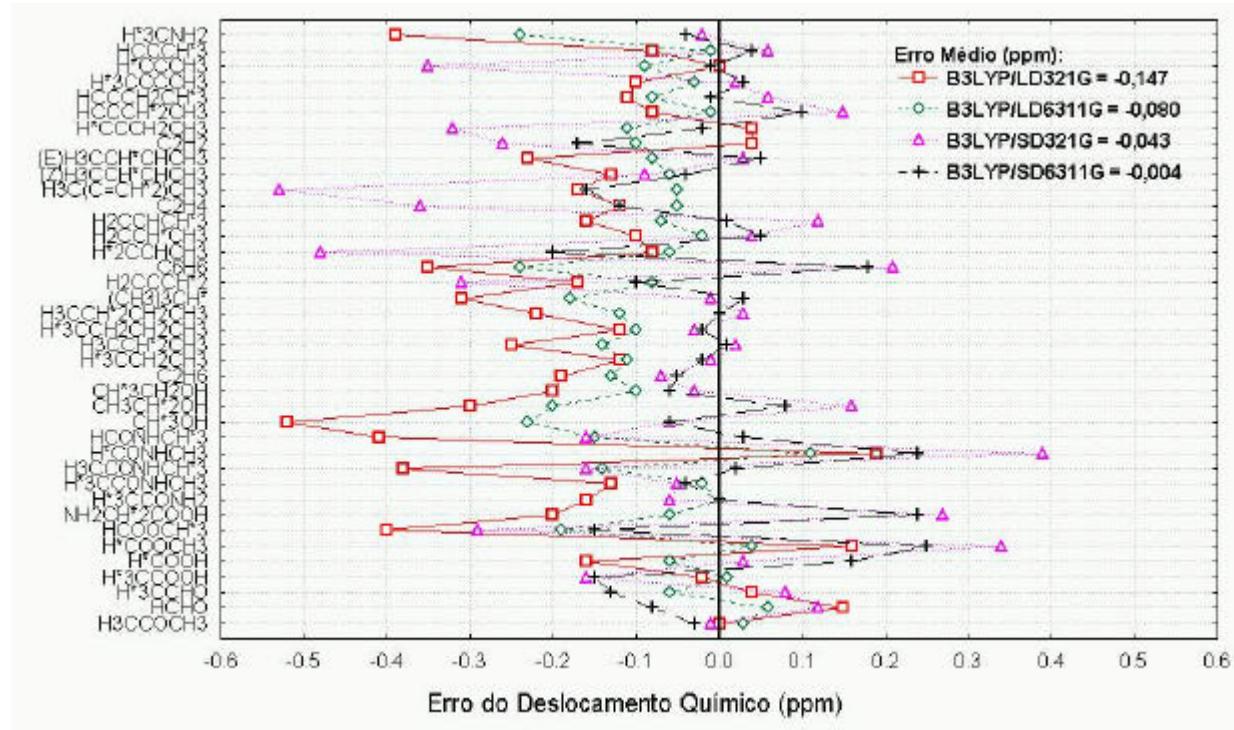


Gráfico 23: Erro do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos B3LYP/LDBS e B3LYP/SDBS com relação a B3LYP/AhlrichsTZVP.

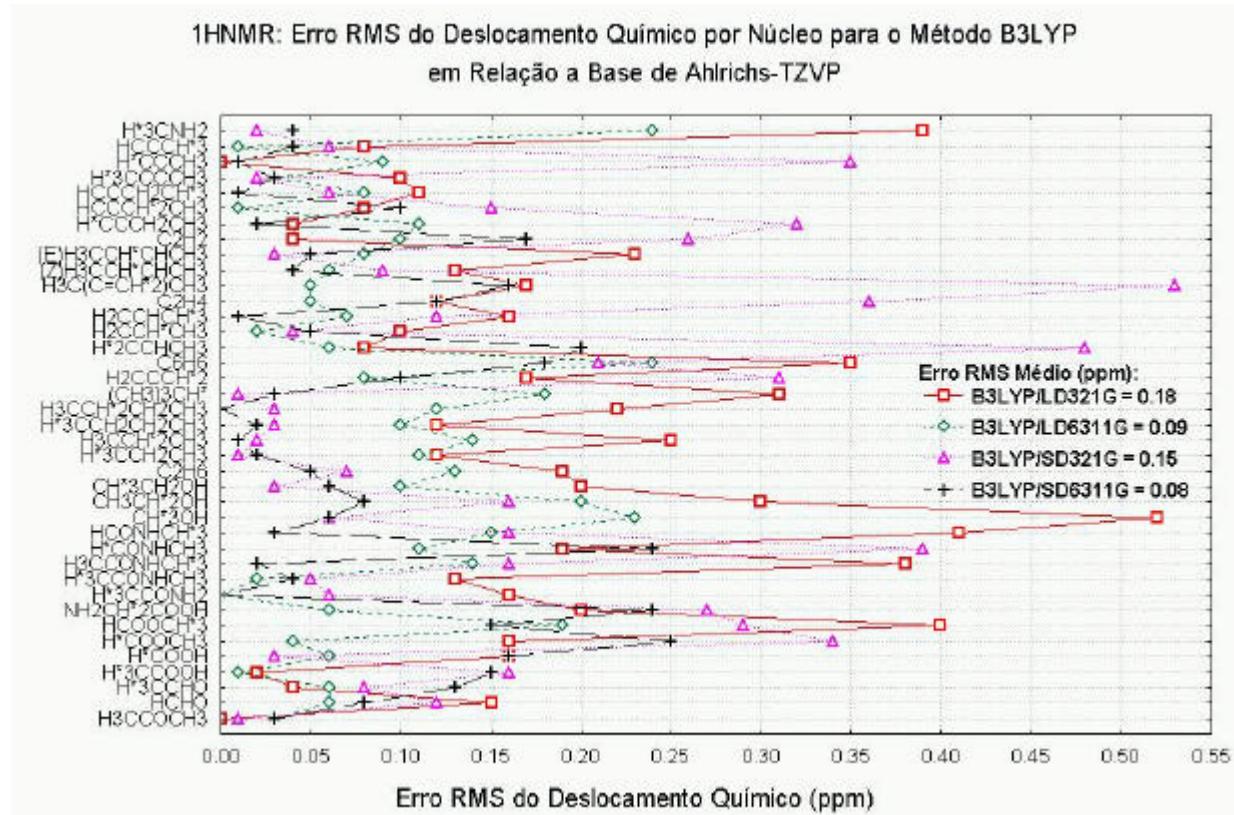


Gráfico 24: Erro RMS do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos B3LYP/LDBS e B3LYP/SDBS com relação a B3LYP/AhlrichsTZVP.

Tabela 12: Deslocamento Químico para ^1H por núcleo com o método MP2

$^1\text{H-RMN}/$ Núcleo	Experimental	TNDO/2	MP2/ AHLRICHS	MP2/ LD321G	MP2/ LD6311G	MP2/ SD321G	MP2/ SD6311G
H3CCOCH3	2,11	2,00	1,99	1,84	1,09	1,87	1,20
HCHO	9,60	9,78	9,00	8,85	8,98	8,53	8,78
H*3CCHO	2,20	2,20	1,98	1,80	1,93	1,77	1,90
H*3CCOOH	2,12	2,60	2,12	2,10	1,88	2,27	2,32
H*COOH	8,22	10,20	7,80	8,01	7,94	7,62	7,57
H*COOCH3	8,03	4,19	7,62	7,47	7,65	7,13	7,31
HCOOCH*3	3,50	3,11	3,72	4,10	3,91	3,95	3,84
NH2CH*2COOH	4,28	2,40	3,21	3,20	3,18	2,80	2,90
H*3CCCONH2	2,02	1,60	1,19	1,28	1,16	1,19	1,16
H*3CCCONHCH3	2,00	1,33	1,80	1,88	1,80	1,82	1,82
H3CCONHCH*3	2,71	1,86	2,49	2,86	2,64	2,60	2,45
H*CONHCH3	8,10	6,41	7,82	7,66	7,82	7,31	7,56
HCONHCH*3	2,74	2,07	2,46	2,86	2,61	2,57	2,39
CH*3OH	3,34	1,92	3,15	3,64	3,30	3,53	3,43
CH3CH*2OH	3,38	2,49	3,54	3,68	3,69	3,22	3,43
CH*3CH2OH	1,17	1,80	0,88	1,03	0,97	0,85	0,92
C2H6	0,83	0,66	0,92	1,10	1,04	0,95	0,97
H*3CCH2CH3	0,85	0,76	1,20	1,33	1,32	1,21	1,27
H3CCH*2CH3	1,59	1,07	1,36	1,52	1,47	1,26	1,34
H*3CCH2CH2CH3	0,85	0,81	0,83	1,31	1,29	1,22	1,21
H3CCH*2CH2CH3	1,40	1,13	1,29	1,40	1,37	1,17	1,28
(CH3)3CH*	2,50	1,34	1,65	1,83	1,79	1,54	1,60
H2CCCH*2	4,67	5,15	4,73	4,81	4,73	4,98	4,75
C6H6	7,23	6,88	7,64	7,92	7,84	7,31	7,34
H*2CCHCH3	4,96	5,07	5,25	5,29	5,28	5,61	5,36
H2CCH*CH3	5,69	5,77	5,95	5,99	5,95	5,82	5,84
H2CCHCH*3	1,60	1,30	1,40	1,53	1,45	1,25	1,36
C2H4	5,25	5,42	5,41	5,51	5,46	5,63	5,43
H3C(C=CH*2)CH3	4,70	5,03	5,06	5,14	5,08	5,44	5,13
(Z)H3CCH*CHCH3	5,40	6,11	5,77	5,81	5,78	5,78	5,76
(E)H3CCH*CHCH3	5,43	5,72	5,78	5,88	5,81	5,59	5,66
C2H2	1,80	-	1,47	1,57	1,67	1,69	1,38
H*CCCH2CH3	1,80	-	1,41	1,50	1,56	1,62	1,28
HCCCH*2CH3	2,35	-	2,08	2,08	2,08	1,90	1,98
HCCCH2CH*3	1,20	-	1,05	1,13	1,10	0,96	1,03
H*3CCCCH3	1,74	-	1,66	1,75	1,64	1,67	1,63
H*CCCH3	1,80	-	1,38	1,47	1,52	1,61	1,26
HCCCH*3	1,70	-	1,67	1,73	1,68	1,63	1,62
H*3CNH2	2,50	2,33	2,35	2,70	2,58	2,31	2,37

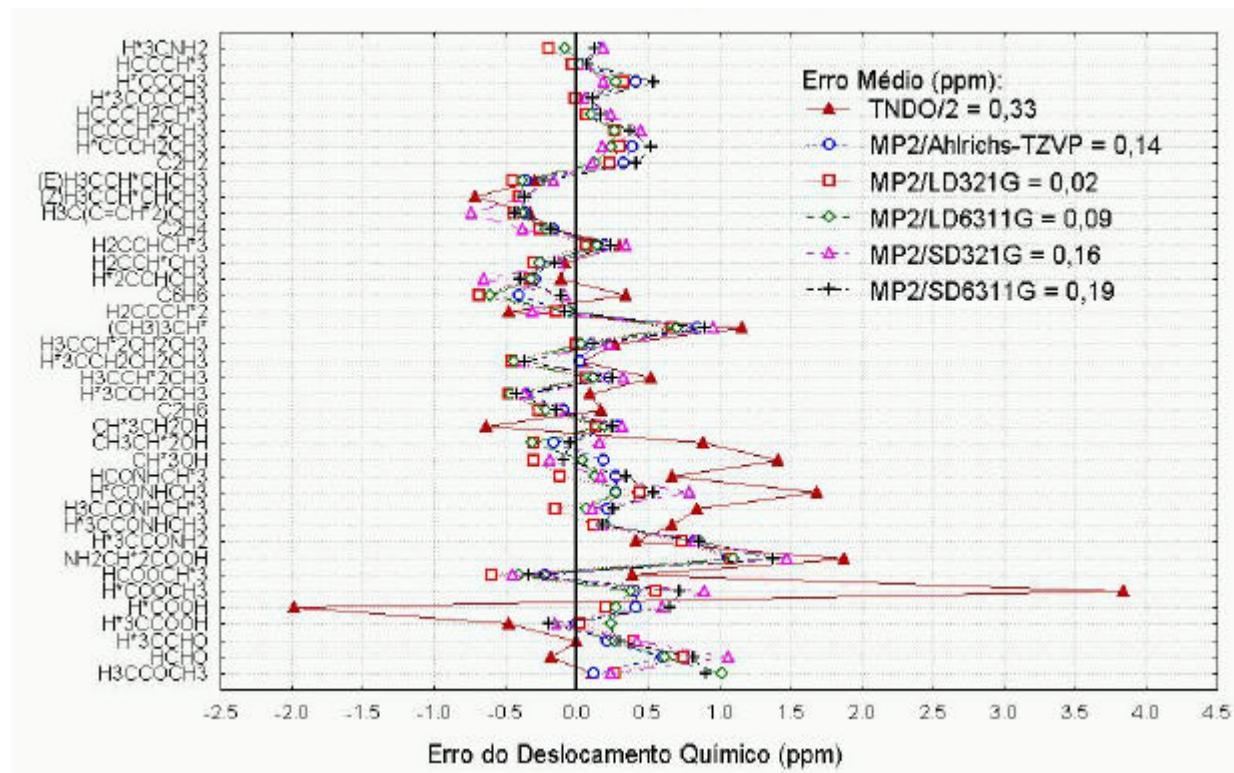


Gráfico 25: Erro do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos MP2 e TNDO/2

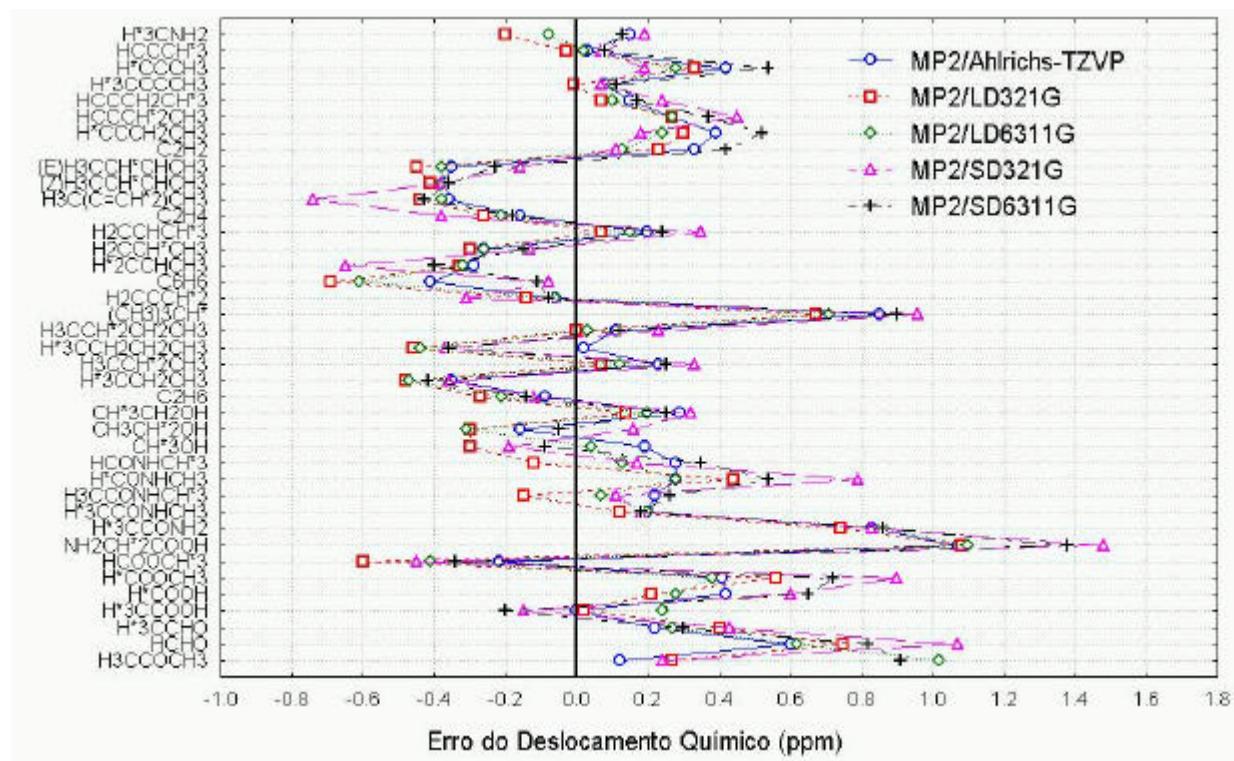


Gráfico 26: Erro do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos MP2

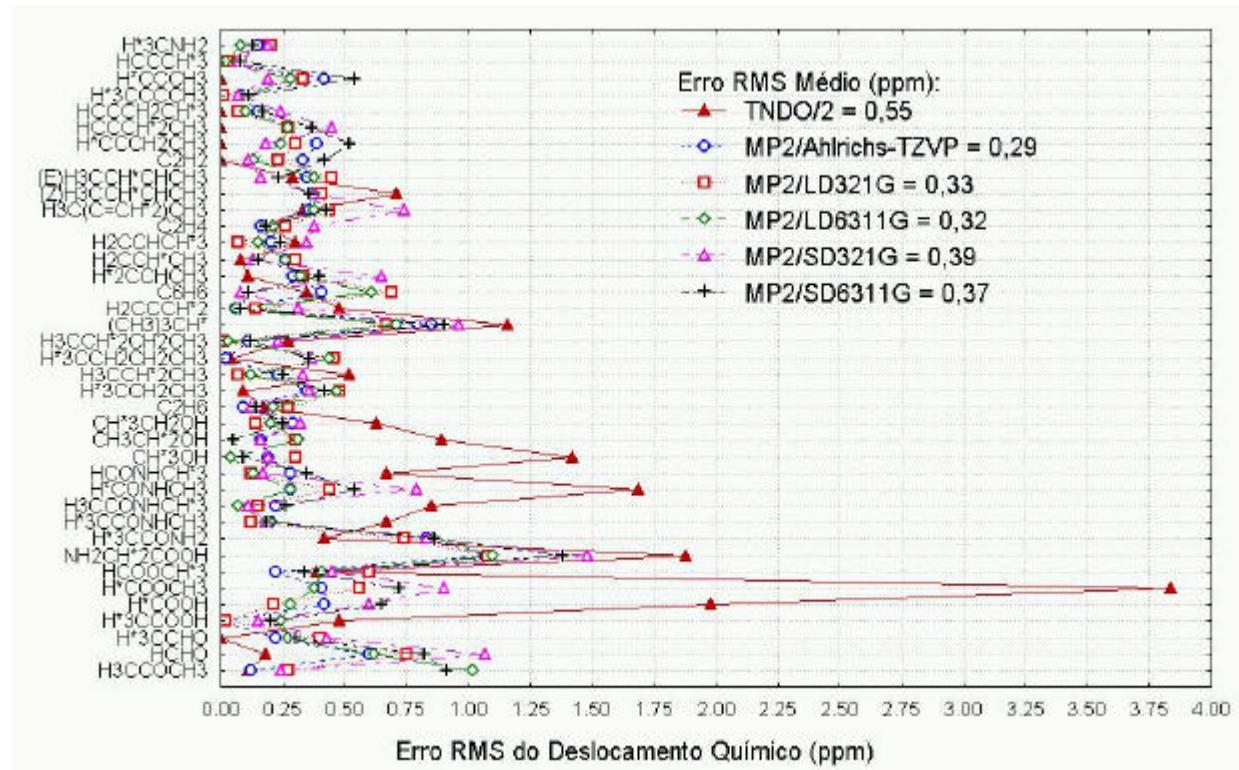


Gráfico 27: Erro RMS do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos MP2 e TNDO/2

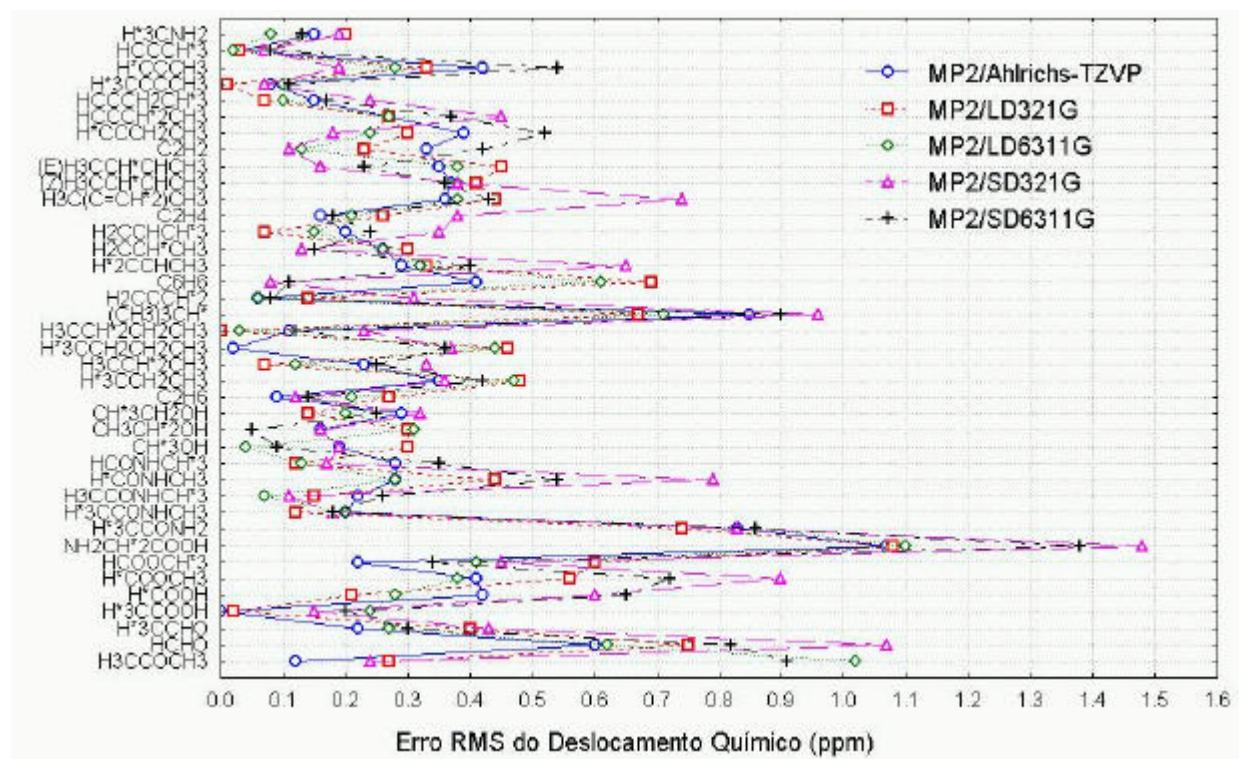


Gráfico 28: Erro RMS do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos MP2

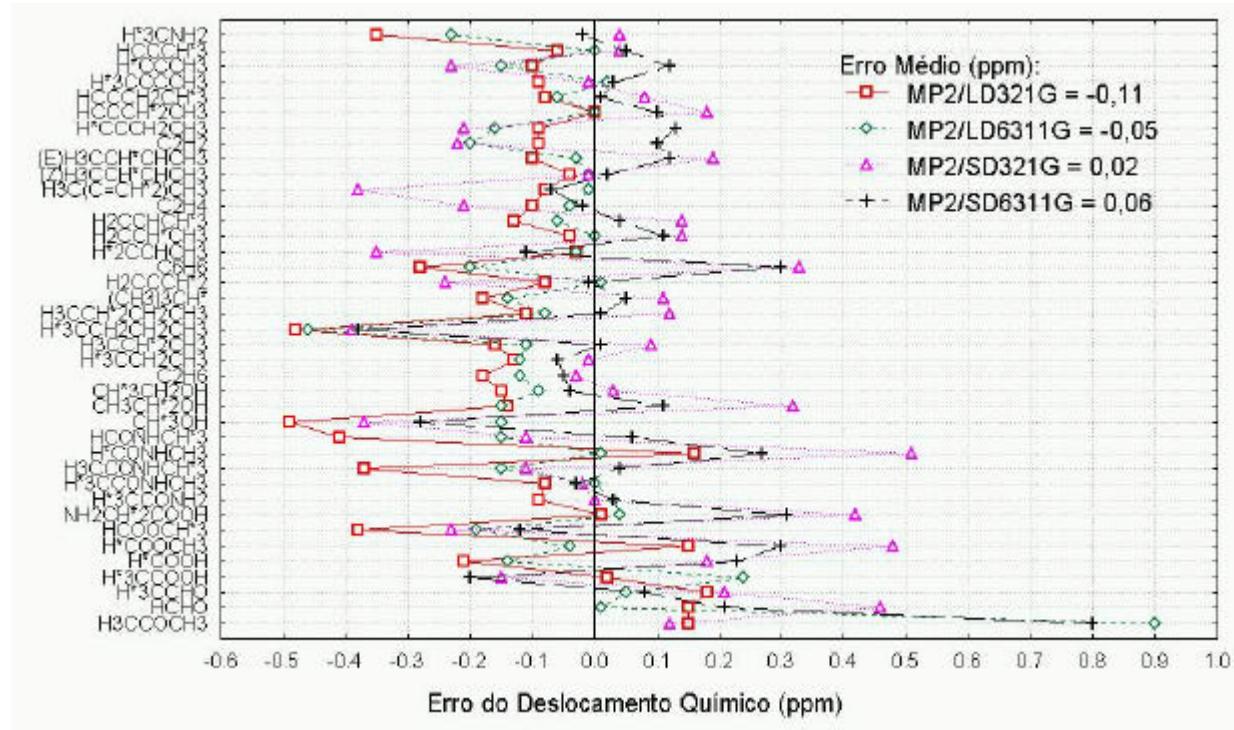


Gráfico 29: Erro do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos MP2/LDBS e MP2/SDBS com relação a MP2/AhlrichsTZVP.

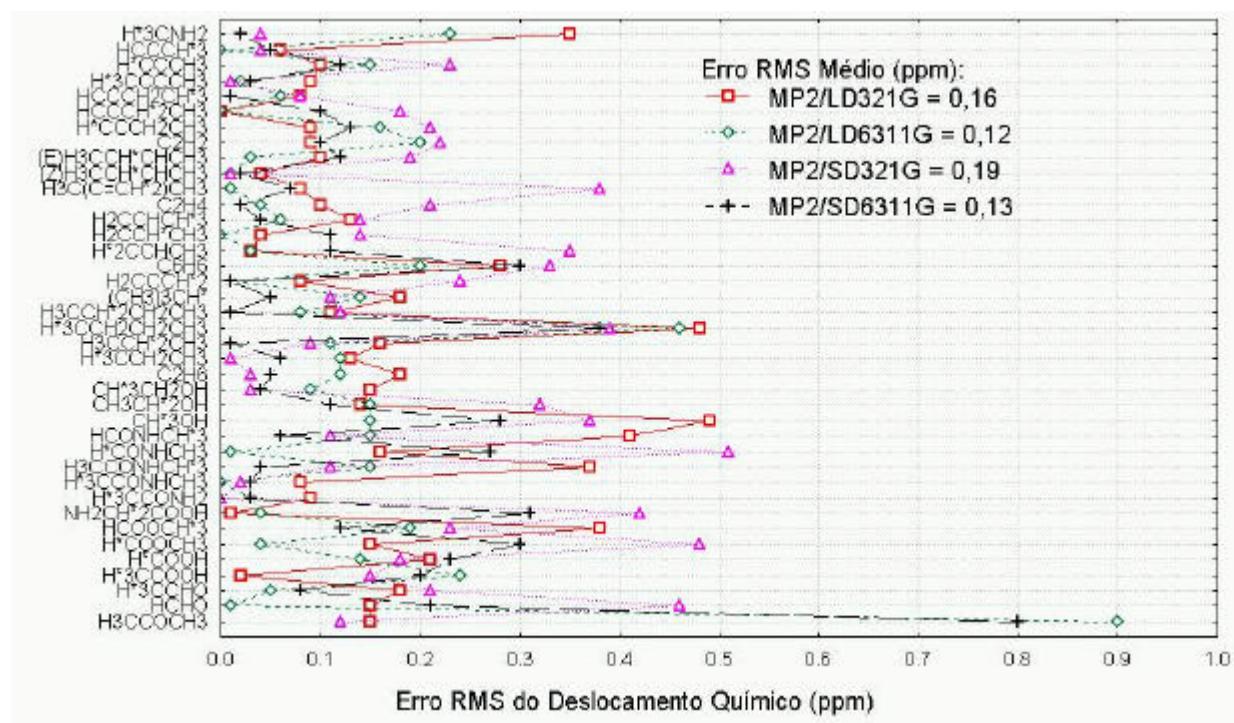
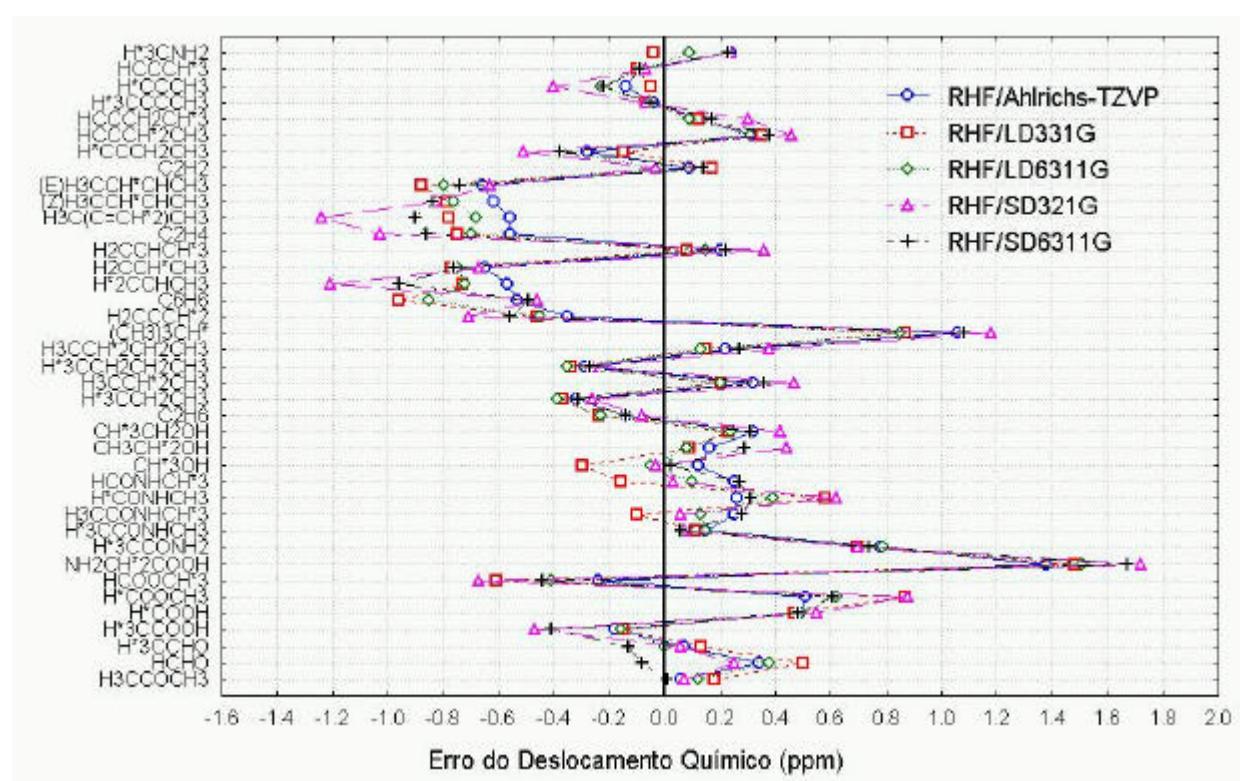
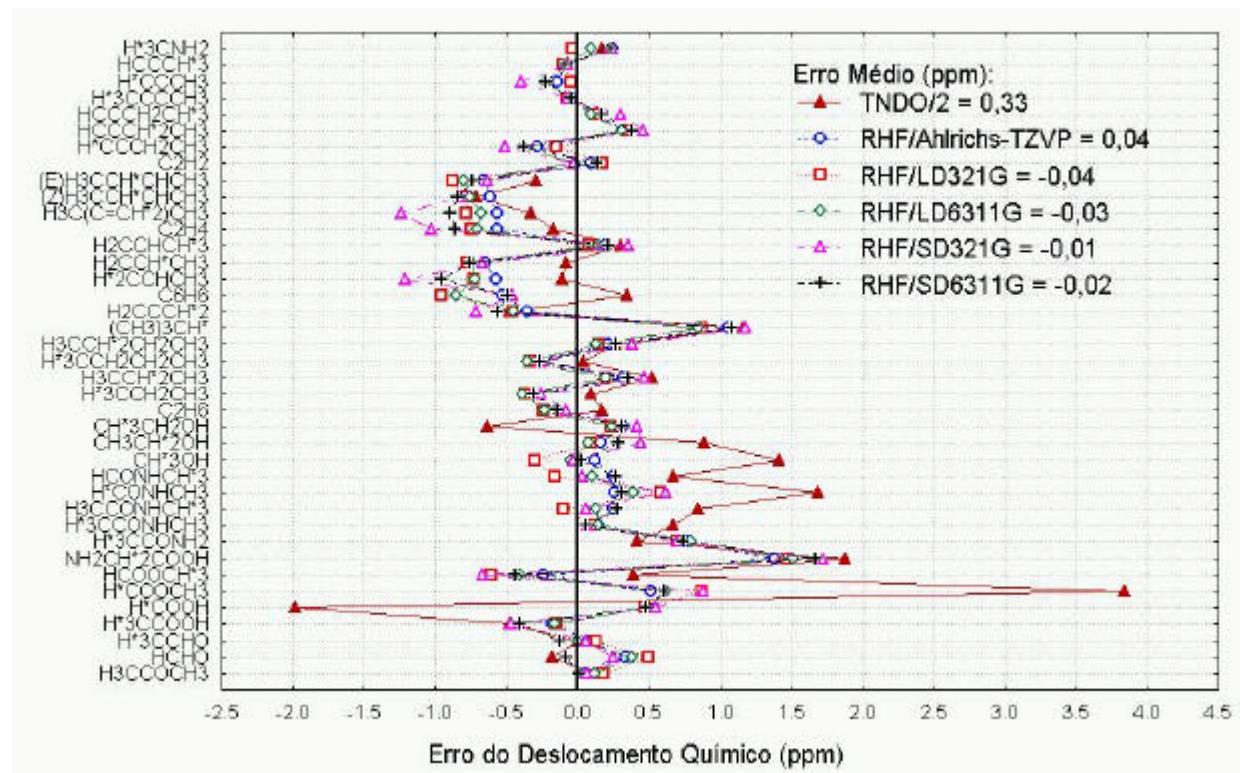


Gráfico 30: Erro RMS do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos MP2/LDBS e MP2/SDBS com relação a MP2/AhlrichsTZVP.

Tabela 13: Deslocamento Químico para ^1H por núcleo com o método RHF

$^1\text{H-RMN/ Núcleo}$	Experimental	TNDO/2	RHF/AHLRICHs	RHF/LD321G	RHF/LD6311G	RHF/SD321G	RHF/SD6311G
H3CCOCH3	2,11	2,00	2,05	1,93	1,99	2,04	2,10
HCHO	9,60	9,78	9,26	9,10	9,22	9,35	9,68
H*3CCHO	2,20	2,20	2,13	2,07	2,20	2,14	2,33
H*3CCOOH	2,12	2,60	2,30	2,27	2,28	2,59	2,53
H*COOH	8,22	10,20	7,73	7,75	7,73	7,67	7,74
H*COOCH3	8,03	4,19	7,52	7,16	7,41	7,15	7,42
HCOOCH*3	3,50	3,11	3,74	4,11	3,91	4,17	3,94
NH2CH*2COOH	4,28	2,40	2,90	2,80	2,77	2,56	2,61
H*3CCONH2	2,02	1,60	1,24	1,32	1,23	1,32	1,28
H*3CCONHCH3	2,00	1,33	1,85	1,89	1,85	1,93	1,94
H3CCONHCH*3	2,71	1,86	2,46	2,81	2,58	2,65	2,43
H*CONHCH3	8,10	6,41	7,84	7,52	7,71	7,48	7,79
HCONHCH*3	2,74	2,07	2,49	2,90	2,64	2,71	2,47
CH*3OH	3,34	1,92	3,22	3,64	3,39	3,37	3,32
CH3CH*2OH	3,38	2,49	3,22	3,29	3,30	2,94	3,09
CH*3CH2OH	1,17	1,80	0,85	0,94	0,93	0,75	0,86
C2H6	0,83	0,66	0,97	1,07	1,06	0,91	0,97
H*3CCH2CH3	0,85	0,76	1,17	1,22	1,24	1,11	1,16
H3CCH*2CH3	1,59	1,07	1,27	1,39	1,39	1,12	1,23
H*3CCH2CH2CH3	0,85	0,81	1,14	1,19	1,20	1,11	1,12
H3CCH*2CH2CH3	1,40	1,13	1,18	1,25	1,27	1,02	1,13
(CH3)3CH*	2,50	1,34	1,44	1,63	1,65	1,32	1,42
H2CCCH*2	4,67	5,15	5,02	5,13	5,12	5,38	5,23
C6H6	7,23	6,88	7,76	8,19	8,08	7,69	7,72
H*2CCHCH3	4,96	5,07	5,53	5,69	5,68	6,17	5,92
H2CCH*CH3	5,69	5,77	6,34	6,46	6,44	6,36	6,45
H2CCHCH*3	1,60	1,30	1,40	1,52	1,45	1,24	1,38
C2H4	5,25	5,42	5,81	6,00	5,95	6,28	6,11
H3C(C=CH*2)CH3	4,70	5,03	5,26	5,48	5,38	5,94	5,60
(Z)H3CCH*CHCH3	5,40	6,11	6,02	6,19	6,16	6,23	6,24
(E)H3CCH*CHCH3	5,43	5,72	6,09	6,31	6,23	6,06	6,17
C2H2	1,80	-	1,71	1,63	1,82	1,83	1,66
H*CCCH2CH3	1,80	-	2,08	1,95	2,18	2,31	2,18
HCCCH*2CH3	2,35	-	2,03	2,00	2,04	1,89	1,97
HCCCH2CH*3	1,20	-	1,07	1,08	1,11	0,90	1,03
H*3CCCCH3	1,74	-	1,78	1,81	1,80	1,81	1,79
H*CCCH3	1,80	-	1,94	1,85	2,03	2,20	2,02
HCCCH*3	1,70	-	1,79	1,80	1,78	1,77	1,79
H*3CNH2	2,50	2,33	2,26	2,54	2,41	2,26	2,27



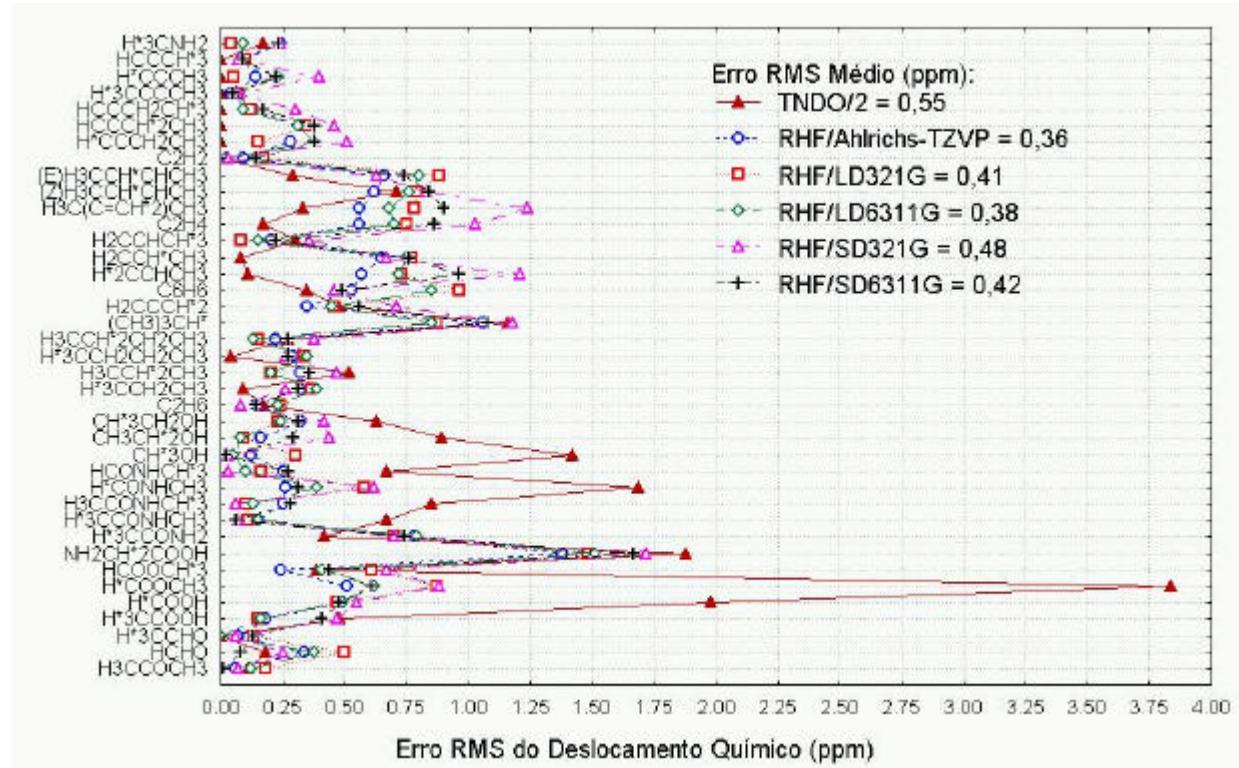


Gráfico 33: Erro RMS do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos RHF e TNDO/2

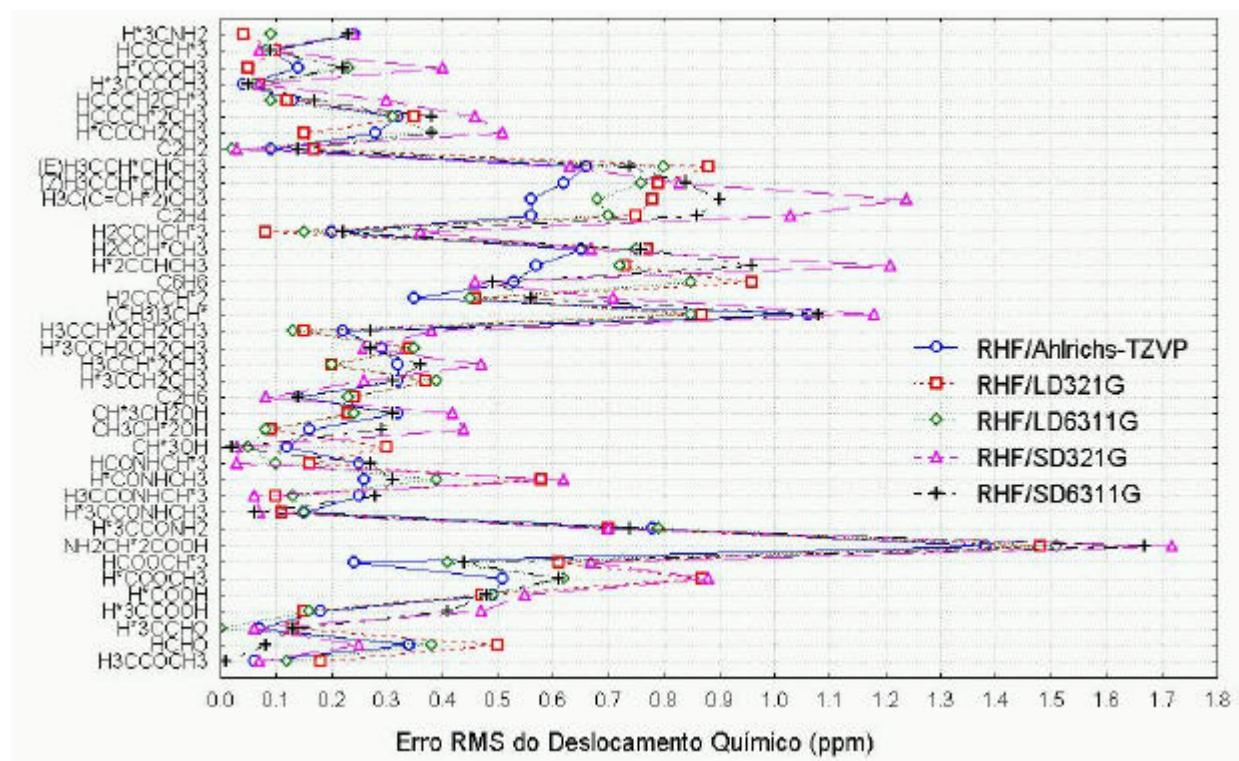


Gráfico 34: Erro RMS do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos RHF

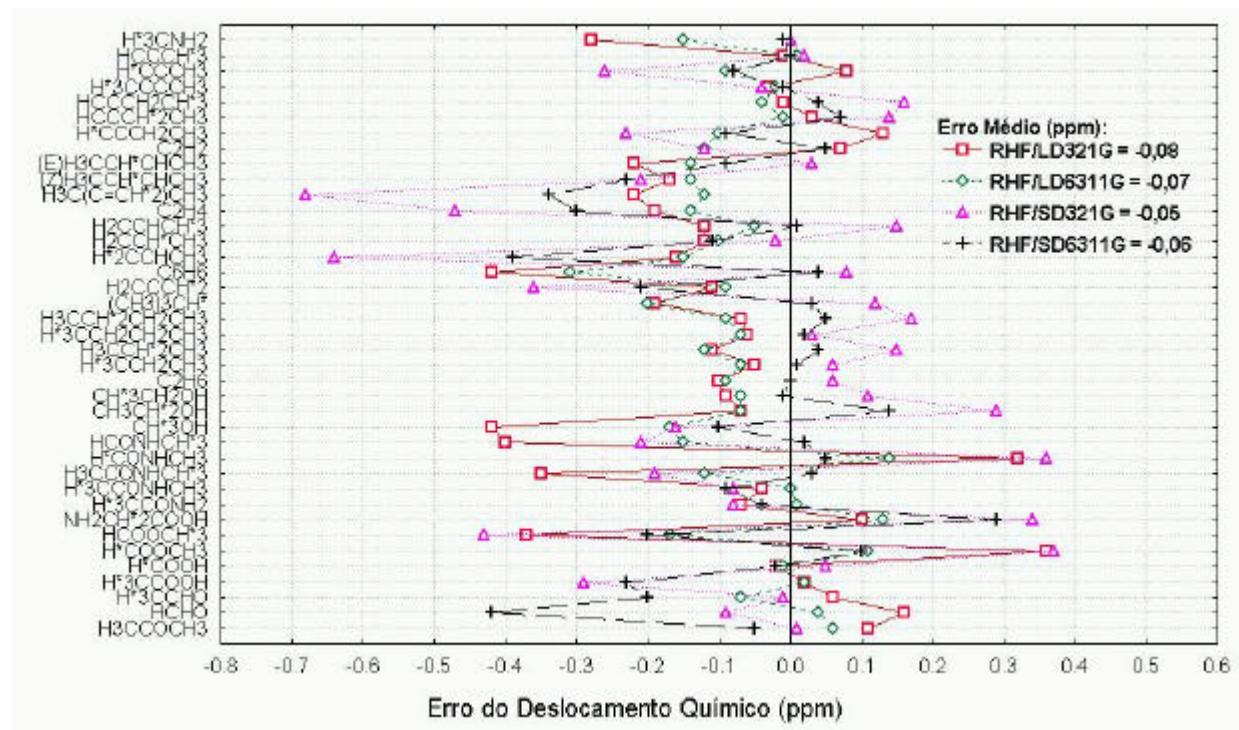


Gráfico 35: Erro do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos RHF/LDBS e RHF/SDBS com relação a RHF/AhlrichsTZVP.

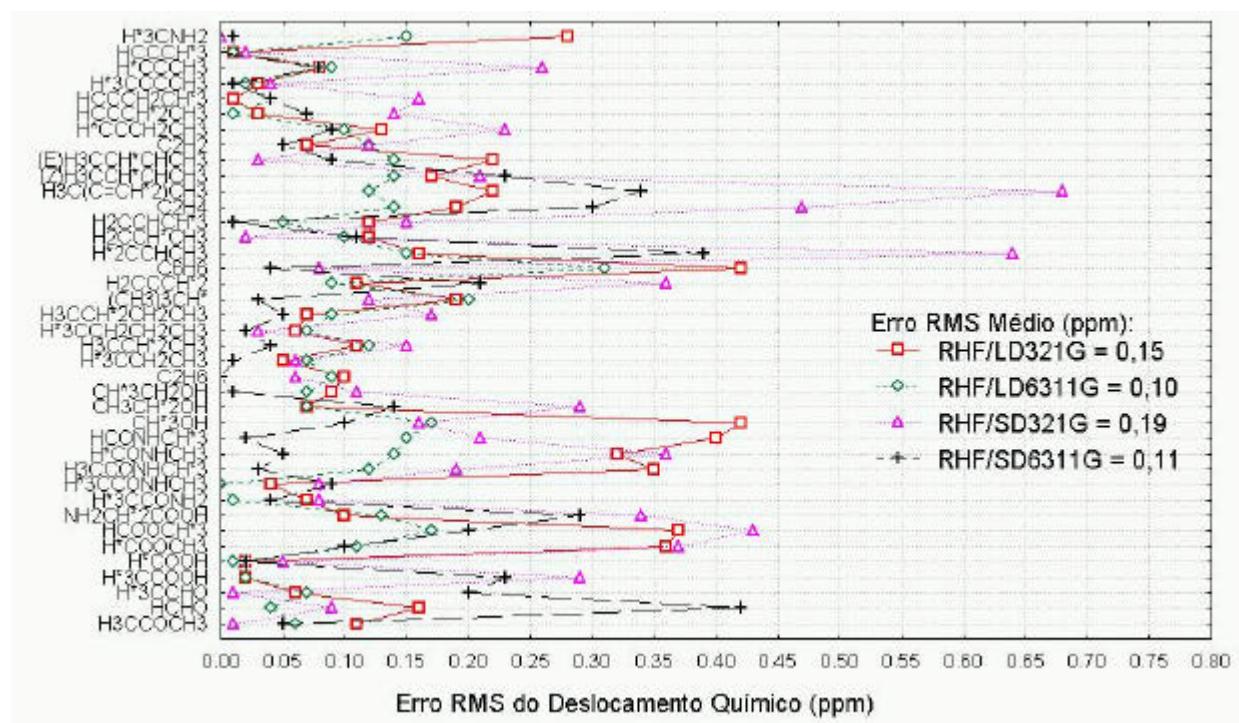


Gráfico 36: Erro RMS do deslocamento químico de ^1H por núcleo para os métodos RHF/LDBS e RHF/SDBS com relação a RHF/AhlrichsTZVP.

Tabela 14: Ganho médio de tempo computacional para o cálculo de deslocamento químico para ^{13}C dos métodos LDBS e SDBS em relação ao balanceado

^{13}C -RMN Método/Base	Ganho Médio de Tempo
B3LYP/LD321G	4,9
B3LYP/LD6311G	3,2
B3LYP/SD321G	12,5
B3LYP/SD6311G	5,7
MP2/LD321G	3,7
MP2/LD6311G	2,4
MP2/SD321G	13,9
MP2/SD6311G	4,7
RHF/LD321G	8,7
RHF/LD6311G	4,4
RHF/SD321G	37,0
RHF/SD6311G	11,8

Tabela 15: Ganho médio de tempo computacional para o cálculo de deslocamento químico para ^1H dos métodos LDBS e SDBS em relação ao balanceado

^1H -RMN Método/Base	Ganho Médio de Tempo
B3LYP/LD321G	17,9
B3LYP/LD6311G	8,8
B3LYP/SD321G	30,8
B3LYP/SD6311G	12,3
MP2/LD321G	9,8
MP2/LD6311G	3,9
MP2/SD321G	20,8
MP2/SD6311G	5,6
RHF/LD321G	44,7
RHF/LD6311G	15,1
RHF/SD321G	81,6
RHF/SD6311G	25,0

5. DISCUSSÃO

No capítulo anterior, foi feita uma estatística descritiva (cálculo de erros médios e erros rms) dos dados da Tabela 8 à Tabela 13 gerando do Gráfico 1 ao Gráfico 36. Foram feitas comparações com os valores experimentais e com o método balanceado, AhlrichTZVP. Como foi observado nestas tabelas o método TNDO/2 não apresentou parâmetros de para alcinos.

A Tabela 14 e a Tabela 15 apresentam o ganho de tempo computacional para cada método em relação ao método balanceado, AhlrichTZVP. Esta grandeza adimensional indica quantas vezes o cálculo usando LDBS ou SBDS é mais rápido que o cálculo usando AhlrichsTZVP. Cabe ressaltar que outras demandas computacionais, tais como a utilização de memória RAM e de espaço em disco, são importantes e determinantes na realização de cálculos *ab initio*, mas não foram consideradas nesta análise.

Com relação a demanda computacional, vale mencionar que as implementações atuais para o cálculo de deslocamento químico utilizam procedimentos convencionais e não o procedimento direto. Isto faz com que seja necessário o armazenamento de integrais e quantidades intermediárias em disco. O armazenamento em disco requer pelo menos $8N^4$ bytes, onde N é o número de funções de base. Para N = 100, 200, 300, 400, necessita-se de aproximadamente 1, 13, 65 e 200 GB de espaço em disco para a realização de tais cálculos. Na Tabela 16 estão apresentados os números de funções de bases para os conjuntos de bases mais comuns.

Tabela 16: Número de funções de bases para os átomos mais comuns

Conjuntos de Bases	Número de Funções de Bases	
	Átomos (Li – F)	No hidrogênio
3-21G	9	2
6-31G(d) = 6-31G*	15	2
6-31G(d,p) = 6-31G**	15	5
6-311+G(2d,p)	27	6
AhlrichTZVP	18	6

5.1 Deslocamento Químico de ^{13}C

Em todos os gráficos apresentados podemos observar que o método TNDO/2 apresentou erros e erros RMS muito acima dos resultados *ab initio*, assim como daqueles descritos na literatura no capítulo de metodologia. Isto indica problemas de ordem (aproximações) e de parametrização deste método para reproduzir propriedades de segunda ordem como o deslocamento químico.

Para o método B3LYP temos do Gráfico 1 a seguinte relação para os erros em relação aos dados experimentais:

$$\text{SD321G}(-6,89) > \text{LD321G}(-4,60) > \text{SD6311G}(-4,29) > \text{LD6311G}(-4,11).$$

Observa-se que os erro são sistemático (negativos) e que a função de base AhlrichsTZVP é precisa apresentando erro de -4,08 ppm. Vale ressaltar que mesmo as aproximações mais simples apresentam erros menores que os da literatura, utilizando funções de bases maiores. Por exemplo, na Tabela 5, o método com a função de base qz2p apresenta erro médio de 7,9 ppm e a função de base 6-31G, Tabela 6, o erro é ainda maior, -11,4 ppm. Contudo, a utilização de funções de base muito grandes, com polarização e funções difusas, 6-311+G(2d,p), fornece erros médio, -1,3 ppm, menores que os obtidos com os métodos analisados neste trabalho. Devemos ressaltar que a utilização de funções de bases extensas com 6-311+G(2d,p) pode tornar inviável cálculos *ab initio* mesmo de moléculas pequenas, como pode ser mostrado pelos dados da Tabela 16. No **Gráfico 3** podemos observar a seguinte relação de erros RMS em relação aos dados experimentais:

$$\text{SD321G}(7,58) > \text{SD6311G}(5,60) > \text{LD321G}(5,46) > \text{LD6311G}(5,28).$$

A função de base AhlrichsTZVP continua sendo a mais precisa apresentando erro RMS de 5,06 ppm, resultados estes que são mais precisos que os obtidos com funções de bases maiores: 9,5 ppm para base qz2p, Tabela 5, e 12,5 ppm para a base 6-31G*, Tabela 6. A análise do Gráfico 4, indica que os maiores erros RMS ocorrem para moléculas com dupla ou tripla. No Gráfico 5, Gráfico 6 e na Tabela 14 podemos observar as comparações em relação aos valores obtidos pela base de AhlrichsTZVP. A seguinte relação para os erros pode ser observada:

$$\text{SD321G}(-2,80) > \text{LD321G}(-0,52) > \text{SD6311G}(-0,21) > \text{LD6311G}(-0,03),$$

e para os erros RMS:

$$\text{SD321G}(3,80) > \text{SD6311G}(1,49) > \text{LD321G}(1,06) > \text{LD6311G}(0,92),$$

e para o ganho de tempo computacional:

$$\text{SD321G (12,5)} > \text{SD6311G (5,7)} > \text{LD321G (4,9)} > \text{LD6311G (3,2)}.$$

Comparando todos os erros descritos acima, vemos que a aproximação LD6311G mostrou ser a mais precisa (erro médio de -4,11 ppm, erro RMS de 5,28 ppm), e mais próxima do resultado balanceado (erro médio de -0,03 ppm e erro RMS de 0,92 ppm), porém apresenta, o menor ganho de tempo computacional (3,2 vezes).

Para o método MP2 temos do Gráfico 7 a seguinte relação para os erros em relação aos dados experimentais:

$$\text{SD321G (-4,17)} > \text{SD6311G (-1,50)} > \text{LD321G (-0,39)} > \text{LD6311G (-0,12)}.$$

Assim como para o método B3LYP a função de base AhlrichsTZVP continua sendo precisa, erro de -0,74 ppm, apresentando resultados melhores do que os mesmos obtidos com funções de bases maiores, 1,6 ppm para a base qz2p, Tabela 5. A partir do Gráfico 8 podemos observar que este método apresenta compensação de erros, apesar do erro ser sistemático, o que o torna bastante preciso. Nos **Gráfico 9** podemos observar a seguinte relação de erros RMS em relação aos dados experimentais:

$$\text{SD321G (5,25)} > \text{LD6311G (4,23)} > \text{SD6311G (4,13)} > \text{LD321G (3,93)},$$

e novamente observa-se que a função de base AhlrichsTZVP é precisa, erro RMS de 4,03 ppm, mas não tão precisa quanto os obtidos com a função de base qz2p, 2,3 ppm Tabela 5. A análise do Gráfico 10 indica que a inclusão de correlação eletrônica melhorou a descrição de alquenos, mas ainda não foi suficiente para uma descrição apropriada de moléculas contendo as funções carbonila e alquinos. No Gráfico 11, no Gráfico 12 e na Tabela 14 podemos observar as comparações em relação aos valores obtidos pela base de AhlrichsTZVP. A seguinte relação pode ser observada para os erros:

$$\text{SD321G (-4,90)} > \text{SD6311G (-2,24)} > \text{LD321G (-1,13)} > \text{LD6311G (-0,86)}$$

e a para os erros RMS:

$$\text{SD321G (4,92)} > \text{SD6311G (2,27)} > \text{LD321G (1,44)} > \text{LD6311G (1,25)},$$

e para o de ganho de tempo computacional:

$$\text{SD321G (13,9)} > \text{SD6311G (4,7)} > \text{LD321G (3,7)} > \text{LD6311G (2,4)}.$$

A aproximação LD6311G mostrou-se ser a mais precisa (erro médio de -0,12 ppm, erro RMS de 4,23 ppm), e mais próxima do resultado balanceado (erro médio de -0,86 ppm e erro RMS de 1,25 ppm), com o ganho de tempo computacional de 2,4 vezes. Além disto, podemos observar que o resultados de erro em relação ao método balanceado, AhlrichTZVP, para o método LD6311G (-0,86 ppm) é equivalente ao mesmo usando EMPI (0,80 ppm), Tabela 4.

Para o método RHF temos, a partir do Gráfico 13, a seguinte relação para os erros em relação aos dados experimentais:

$$\text{SD321G}(-9,16) > \text{SD6311G}(-6,31) > \text{LD321G}(-4,71) > \text{LD6311G}(-4,63).$$

Observa-se que a função de base AhlrichsTZVP apresenta erro médio de -4,75 ppm, menor do que o obtido para funções de bases maiores, 9,0 ppm para qz2p a base na Tabela 5. Para comparação as funções de base 6-31G* e 6-311+G(2d,p) apresentam erros médios de -6,9 e -1,0 ppm, respectivamente. Novamente, os erros associados aos métodos são sistemáticos e subestimam os dados experimentais.

A partir do **Gráfico 15** podemos observar a seguinte relação de erros RMS em relação aos dados experimentais:

$$\text{SD321G}(9,16) > \text{SD6311G}(6,74) > \text{LD321G}(5,51) > \text{LD6311G}(5,37).$$

A função de base AhlrichsTZVP continua sendo a mais precisa (erro RMS de 5,76 ppm), porém menos precisa que as funções de bases maiores, 2,3 ppm para a base qz2p, Tabela 5. Além disto, com exceção da aproximação SD321G, todos as aproximações apresentaram erros RMS menores que o LDBS de Chesnut (8,0 ppm na Tabela 3). A partir do Gráfico 16 podemos observar novamente que os erros maiores ocorrem para sistemas com duplas e triplas ligações, possivelmente devido à falta de correlação eletrônica no método RHF.

O Gráfico 17, Gráfico 18 e a Tabela 14 fornecem comparações com o método balanceado, AhlrichsTZVP, e a seguinte relação pode ser obtida para os erros:

$$\text{SD321G}(-4,41) > \text{SD6311G}(-1,56) > \text{LD6311G}(-0,12) > \text{LD321G}(-0,04)$$

e para os erros RMS:

$$\text{SD321G}(4,41) > \text{SD6311G}(1,56) > \text{LD6311G}(0,85) > \text{LD321G}(0,71),$$

e para o ganho de tempo computacional:

$$\text{SD321G}(37,0) > \text{SD6311G}(11,8) > \text{LD321G}(8,7) > \text{LD6311G}(4,4).$$

A aproximação LD6311G mostrou-se ser a novamente mais precisa (erro médio de -4,63 ppm, erro RMS de 5,37 ppm), e com relação ao resultado balanceado (erro médio de 0,12 ppm e erro RMS de 0,85 ppm), apresentando um ganho de tempo computacional de 4,4 vezes.

É interessante perceber que, com exceção do método RHF/SD321G, todos as aproximações sugeridas neste trabalho apresentaram de erros RMS menores do que a metodologia LDBS proposta por Chesnut (8,0 ppm na Tabela 3).

5.2 Deslocamento Químico de ^1H

Assim como os resultados de ^{13}C , em todos os gráficos apresentados podemos observar que o método TNDO/2 apresentou erros médios e erros RMS muito maiores que os métodos *ab initio* para os cálculos de deslocamento químicos de ^1H .

Para o método B3LYP temos, a partir do Gráfico 19, a seguinte relação para os erros em relação aos dados experimentais:

$$\text{LD321G}(-0,20) > \text{LD6311G}(-0,13) > \text{SD321G}(-0,09) > \text{SD6311G}(-0,05)$$

Observa-se que a função de base AhlrichsTZVP apresenta um erro de -0,05 ppm. A seguinte relação de erros RMS em relação aos dados experimentais foi obtida a partir do Gráfico 21:

$$\text{LD321G}(0,35) > \text{SD321G}(0,33) > \text{SD6311G}(0,32) > \text{LD6311G}(0,30)$$

A função de base AhlrichsTZVP apresenta um erro RMS de 0,30 ppm. Logo tanto o erro médio quanto o erro RMS mostra o método B3LYP/LD6311G é equivalente ao método balanceado B3LYP/AhlrichsTZVP. A análise do Gráfico 22 indica que os maiores erros RMS ocorrem para alquenos e carbonilas.

A partir do Gráfico 23, do Gráfico 24 e da Tabela 15 podemos observar as comparações em relação aos valores obtidos pela base de AhlrichsTZVP. Destes retiramos a seguinte relação para os erros: -

$$\text{LD321G}(-0,147) > \text{LD6311G}(-0,080) > \text{SD321G}(-0,043) > \text{SD6311G}(-0,004)$$

e a para os erros RMS:

$$\text{LD321G}(0,18) > \text{SD321G}(0,15) > \text{LD6311G}(0,09) > \text{SD6311G}(0,08),$$

E para o ganho de tempo computacional:

$$\text{SD321G}(30,8) > \text{LD321G}(17,9) > \text{SD6311G}(12,3) > \text{LD6311G}(8,4).$$

Comparando todos os erros descritos acima, vemos que a aproximação SD6311G mostrou ser a mais precisa (erro médio de -0,05 ppm, erro RMS de 0,32 ppm), e mais próxima do método balanceado, AhlrichsTZVP, (erro médio de -0,004 ppm e erro RMS de 0,08 ppm), com o ganho de tempo computacional de 12,3 vezes.

Para o método MP2 temos, a partir do Gráfico 25 a seguinte relação para os erros em relação aos dados experimentais:

$$\text{SD6311G}(0,19) > \text{SD321G}(0,16) > \text{LD6311G}(0,09) > \text{LD321G}(0,02),$$

observa-se que a função de base AhlrichsTZVP apresenta erro de 0,14 ppm. A partir do Gráfico 26 podemos observar que este método apresenta compensação de erros, apesar do erro ser sistemático(positivo), o que o torna bastante preciso.

A seguinte relação de erros RMS, em relação aos dados experimentais, é apresentada a partir do **Gráfico 27**:

$$\text{SD321G (0,39)} > \text{SD6311G (0,37)} > \text{LD321G (0,33)} > \text{LD6311G (0,32)},$$

observa-se que a função de base AhlrichsTZVP apresenta um erro RMS de 0,29 ppm. Vale ressaltar qualquer uma destas aproximações apresentou resultados muito menores do que os da literatura, 2,21 ppm com a base sv, 1,30 ppm com a base tzp, 0,67 ppm com a base qz2p, e 0,80 ppm com a base pz3p (Tabela 7). Pode-se observar que os maiores erros RMS acontecem com os alquenos e carbonilas, Gráfico 28, isto mostra que a correlação eletrônica deste método não é suficiente necessária para descrever bem tais sistemas.

No Gráfico 29, no Gráfico 30 e na Tabela 15 podemos observar as comparações em relação aos valores obtidos pela base de AhlrichsTZVP. Destes retiramos a seguinte relação para os erros:

$$\text{LD321G (-0,11)} > \text{SD6311G (0,06)} > \text{LD6311G (-0,05)} > \text{SD321G (0,02)},$$

e para os erros RMS:

$$\text{SD321G (0,19)} > \text{LD321G (0,16)} > \text{SD6311G (0,13)} > \text{LD6311G (0,12)},$$

e para o ganho de tempo computacional:

$$\text{SD321G (20,8)} > \text{LD321G (9,8)} > \text{SD6311G (5,6)} > \text{LD6311G (3,9)}.$$

Comparando todos os erros descritos acima, vemos que a aproximação LD6311G mostrou ser a mais precisa (erro médio de 0,09 ppm, erro RMS de 0,32 ppm), e com relação ao método balanceado, AhlrichsTZVP, (erro médio de -0,05 ppm e erro RMS de 0,12 ppm), com o ganho de tempo computacional de 3,9 vezes.

Para o método RHF temos a partir do Gráfico 31 a seguinte relação para os erros em relação aos dados experimentais:

$$\text{LD321G (-0,04)} > \text{LD6311G (-0,03)} > \text{SD6311G (-0,02)} > \text{SD321G (-0,01)},$$

observa-se que a função de base AhlrichsTZVP apresenta erro de 0,14 ppm. Observar uma relação de compensação de erros, apesar dos erros sistemáticos (negativo), tornando este método mais preciso.

A seguinte relação de erros RMS em relação aos dados experimentais, a partir do **Gráfico 33**, é apresentada:

$$\text{SD321G (0,48)} > \text{SD6311G (0,42)} > \text{LD321G (0,41)} > \text{LD6311G (0,38)},$$

observa-se que a função de base AhlrichsTZVP apresenta um erro RMS de 0,36 ppm. Indicado que os maiores erros RMS acontecem com os alcenos e carbonilas, Gráfico 34, possivelmente devido à falta de correlação eletrônica deste método. Além disto todos as aproximações apresentaram erros RMS menores que o LDBS de Chesnut (1,8 ppm na Tabela 3).

A partir do Gráfico 35, do Gráfico 36 e da Tabela 15 observamos as comparações em relação aos valores obtidos pela base de AhlrichsTZVP, onde a seguinte relação para os erros é obtida:

$$\text{LD321G}(-0,08) > \text{LD6311G}(-0,07) > \text{SD6311G}(-0,06) > \text{SD321G}(-0,05),$$

e para os erros RMS:

$$\text{SD321G}(0,19) > \text{LD321G}(0,15) > \text{SD6311G}(0,11) > \text{LD6311G}(0,10),$$

e para o ganho de tempo computacional:

$$\text{SD321G}(81,6) > \text{LD321G}(44,7) > \text{SD6311G}(25,0) > \text{LD6311G}(15,1).$$

Comparando todos os erros descritos acima, vemos que a aproximação LD6311G mostrou ser a mais precisa (erro médio de -0,03 ppm, erro RMS de 0,38 ppm), e em relação ao método balanceado, AhlrichsTZVP, (erro médio de -0,07 ppm e erro RMS de 0,10 ppm), com o ganho de tempo computacional de 15,1 vezes.

É interessante perceber que todos as aproximações sugeridas neste trabalho apresentaram de erros RMS menores do que a metodologia LDBS proposta por Chesnut (1,8 ppm na Tabela 3).

Contudo, se considerarmos o ganho de tempo computacional como fator importante, podemos indicar o método MP2/SD321G (ganhos de tempo computacionais de 15 vezes para ^{13}C e 21 vezes para ^1H), pois além da baixa demanda computacional apresenta erros médios sistemáticos (-4,17 ppm para ^{13}C e 0,16 ppm ^1H) apropriados para análises (semi)quantitativas.

6. APLICAÇÃO DOS MÉTODOS LDBS E SDBS

Resolvemos aplicar a metodologia LDBS e SDBS no problema dos enantiomeros do 3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ol mencionado no capítulo de motivação e objetivos,

A estrutura molecular do 3,3-metil-4-fenilbutan-2-ol foi obtida com o método MP2/6-311G(d,p), Figura 41.

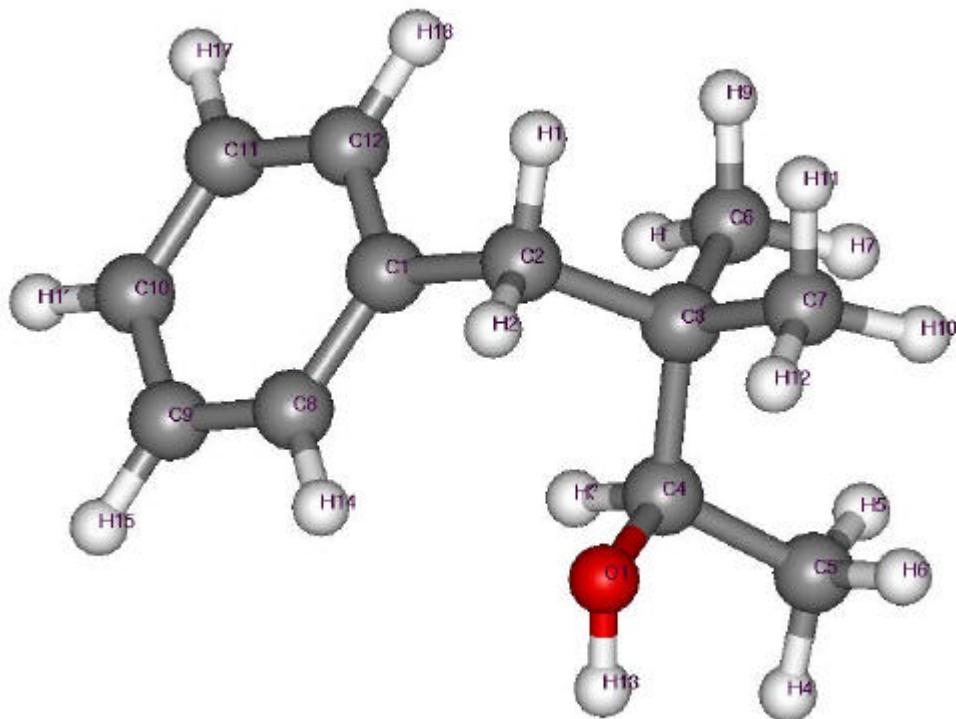


Figura 41: Estrutura molecular do (R)- ou (S)-3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ol obtida com o método MP2/6-311G(d,p)

Esta estrutura otimizada foi utilizada no cálculo dos deslocamentos químicos dos átomos de carbono 6 e 7. Os resultados para as várias aproximações utilizadas estão na Tabela 17 e na Tabela 18.

Tabela 17: Deslocamento Químico do C6 (ppm) do 3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ol \equiv 3b
(Figura 34)

	AhlrichsTZVP	LD321G	LD6311G	SD321G	SD6311G	Experimental ¹⁷
B3LYP	27,79	28,38	28,44	30,43	29,06	23,78
Calc – Exp	4,01	4,60	4,66	6,65	5,28	-
Ganho	1	12,1	4,7	19,0	5,8	-
RHF	25,30	25,86	26,23	28,60	26,76	23,78
Calc – Exp	1,52	2,08	2,45	4,82	2,98	-
Ganho	1	17,4	5,2	32,5	6,9	-

Tabela 18: Deslocamento Químico do C7 (ppm) do 3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ol \equiv 3a
(Figura 34)

	AhlrichsTZVP	LD321G	LD6311G	SD321G	SD6311G	Experimental ¹⁷
B3LYP	23,93	24,92	24,63	27,89	25,41	22,53
Erro	1,40	2,39	2,10	5,36	2,88	-
RHF	22,46	23,31	23,39	26,88	24,00	22,53
Erro	-0,07	0,78	0,86	4,35	1,47	-

Cabe ressaltar que na comparação com os dados experimentais, deveriam ser utilizados valores médios calculados para vários confôrmeros, além de levar em consideração os efeitos do solvente.

Porém todas as aproximações convergiram para o mesmo comportamento, permitindo o seguinte assinalamento: o sinal em 22,53 ppm corresponde ao carbono 7 e o sinal em 23,78 ppm corresponde ao carbono 6. Portanto, podemos concluir que o sinal em 22,53 ppm corresponde ao enantiômero 3a e o sinal em 23,78 ppm ao enantiômero 3b. Este resultado é importante, pois permite a determinação da esteroquímica absoluta a partir de dados de RMN além de fornecer de maneira imediata o excesso enantiomérico ($3a > 3b$) a partir das intensidades dos sinais no espectro de ^{13}C -RMN.

7. CONCLUSÕES

Para os cálculos de deslocamentos químicos de ^{13}C os métodos mais precisos com relação aos dados experimentais são: B3LYP/LD6311G (erro de -4,11 ppm e erro RMS de 5,28 ppm), MP2/LD6311G (erro -0,12 ppm, erro RMS de 4,23 ppm) e RHF/LD6311G (erro -4,63 ppm, erro RMS de 5,37 ppm), e os mais balanceados com relação à função de base AhlrichTZVP são: B3LYP/LD6311G (erro médio de -0,03 ppm, erro RMS de 0,92 ppm e ganho de tempo computacional de 3,2 vezes), MP2/LD6311G (erro -0,86 ppm, erro RMS de 1,25 ppm e ganho de tempo computacional de 2,4 vezes) e RHF/LD6311G (erro médio de 0,12 ppm, erro RMS de 0,85 ppm, e ganho de tempo computacional de 4,4 vezes). Dentre estes, o método MP2/LD6311G é o mais preciso. É importante salientar que todos os três métodos apresentam erros RMS menores do que os obtidos com a metodologia LDBS de Chesnut, com erro RMS de 8,0 ppm.

Para cálculos de deslocamento químico de ^1H os métodos mais precisos com relação aos dados experimentais são: B3LYP/SD6311G (erro médio de -0,05 ppm, erro RMS de 0,32 ppm), MP2/LD6311G (erro médio de 0,09 ppm, erro RMS de 0,32 ppm) e RHF/LD6311G (erro médio de -0,03 ppm, erro RMS de 0,38 ppm) e os mais balanceados com relação à função de base AhlrichTZVP são: B3LYP/SD6311G (erro médio de -0,004 ppm, erro RMS de 0,08 ppm, e ganho de tempo computacional de 12,3 vezes), MP2/LD6311G (erro médio de -0,05 ppm, erro RMS de 0,12 ppm, e ganho de tempo computacional de 3,9 vezes) e RHF/LD6311G (erro médio de -0,07 ppm, erro RMS de 0,10 ppm, e ganho de tempo computacional de 15,1 vezes). Dentre estes, o método MP2/LD6311G é o mais preciso. Cabe ressaltar que todos as aproximações sugeridas neste trabalho apresentaram de erros RMS menores do que a metodologia LDBS proposta por Chesnut, com erro RMS de 1,8 ppm.

Sendo assim o método MP2/LD6311G é o método mais preciso para cálculos de deslocamentos químicos de ^{13}C e ^1H . Este método apresenta um ganho de tempo computacional de quatro vezes para ^{13}C e dez vezes para ^1H . Vale ressaltar que este ganho foi calculado para moléculas pequenas, e que para moléculas maiores, este ganho deverá ser ainda mais significativo como observado na Tabela 17 e na Tabela 18 .

A nossa metodologia proposta foi aplicada com sucesso em problemas de assinalamento em espectros de RMN de enantiômeros.

8. PERSPECTIVAS

- Empregar métodos estatísticos mais sofisticados como por exemplo PCA, PCR e PLS que levem em consideração o erro e o ganho computacional na definição do melhor método.
- Aplicar a metodologia LDBS para outros núcleos: N, O, S, e P.
- Aplicar a metodologia LDBS para cálculos de acoplamento spin-spin.
- Aplicar a metodologia em compostos mesoiônicos e em confôrmeros do 3,3-dimetil-4-fenilbutan-2-ol para obter valores de $\delta(C_6)$ e $\delta(C_7)$ que levem em consideração as médias conformacionais.
- Estender a metodologia LDBS para englobar a descrição de compostos em fase condensada.
- Estudar a viabilidade de aplicação do método LDBS para átomos metálicos: Na, Pt, Ru
- Desenvolver um fator de escala para cálculos de deslocamento químico