

Cálculos de Parâmetros de ^{119}Sn -RMN para Tetracrotilestananas

José Brito da Cruz* (PG), Fernando Hallwass (PQ), Ivani Malvestiti (PQ), Ricardo Luiz Longo (PQ)

*jbritocruz@gmail.com

Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE, Cidade Universitária, CEP 50740-540 Recife, PE, Brasil.

Palavras Chave: química quântica, ^{119}Sn -RMN, isômeros, estananas.

Introdução

Em síntese orgânica, alilestananas são importantes intermediários de reações e a determinação de suas estruturas moleculares é de suma importância para a racionalização da reatividade química e na determinação do mecanismo de reação.

Cálculos teóricos de parâmetros de ^{119}Sn -RMN são importantes para atribuição dos sinais nos espectros de RMN para a determinação estrutural de compostos organometálicos contendo estanho. Entretanto, estes são desafiadores, já que os efeitos relativísticos e os efeitos de correlação são relevantes e significativos. Neste trabalho foram calculados os parâmetros de ^{119}Sn -RMN, (deslocamentos químicos e constantes de acoplamento) para os isômeros da tetracrotilestanana.

Foi utilizado o programa ADF (Amsterdam Density Functional) versão 2008.01, com o método BP/TZ2P e inclusão dos efeitos relativísticos via o método ZORA-Escalar para a otimização das geometrias (simetria C_s) e para os cálculos de deslocamento químico o método BP/TZ2P(ZORA-Spin-órbita).¹

Resultados e Discussão

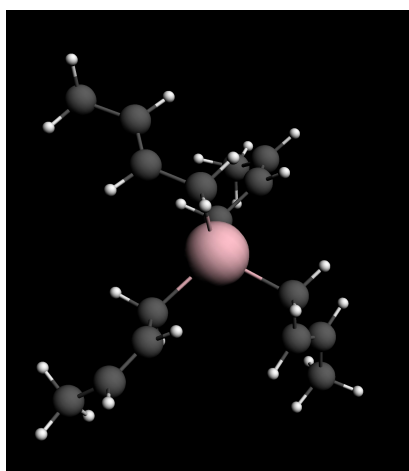


Figura 1. Estrutura da E,E,Z,Z-tetracrotilestanana.

A Fig. 1 ilustra a estrutura otimizada da E,E,Z,Z-tetracrotilestanana com simetria C_s e representa, tipicamente as outras estruturas.

Na Tabela 1 estão apresentadas as energias relativas dos isômeros da tetracrotilestanana, que

indicam a predominância dos isômeros E,E,E,Z; E,Z,Z,Z e Z,Z,Z,Z com relação aos isômeros E,E,E,E e E,E,Z,Z. Esta predominância não é evidente das intensidades dos sinais no espectro experimental.

Tabela 1. Energias relativas (ΔE), deslocamentos químicos calculados (δ_{calc}) e experimentais (δ_{exp}) dos isômeros da tetracrotilestanana.

Tetracrotilestanana	ΔE (kJ/mol)	δ_{calc}	δ_{exp}
E,E,E,E	50,5	-39,51	-46,0
E,E,E,Z	0,0	-39,36	-41,0
E,E,Z,Z	41,3	-34,37	-36,2
E,Z,Z,Z	10,4	-38,10	-31,8
Z,Z,Z,Z	14,3	-35,23	-27,5

Os deslocamentos químicos calculados não apresentam a mesma tendência dos valores encontrados experimentalmente. Apesar disso, os valores calculados e experimentais estão bem próximos, considerando-se a ampla faixa espectral do estanho (~4000 a -2500). Estas discrepâncias podem ter origem nas geometrias utilizadas, já que o método BP/TZ2P(ZORA) não foi devidamente validado para fornecer geometrias de organo-estananas. Logo, pretende-se obter as estruturas dos isômeros com os funcionais híbridos B3LYP e PBE1PBE.

É importante também para atribuições confiáveis, o cálculo das constantes de acoplamento indireto spin-spin. Tais cálculos estão em andamento.

Conclusões

Os cálculos BP/TZ2P(ZORA-Spin-órbita) não estão em concordância com os deslocamentos químicos experimentais, e novos testes de metodologias são necessários.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FINEP, FACEPE e RENAMI.