

Influência do funcional de troca exata E_x^{HF} no cálculo das constantes de acoplamento spin spin.

Lucas C. Ducati (PG)*, Janaina D. Vilcachagua (PG), Rogério Custodio (PQ), Roberto Rittner (PQ)
Cláudio F. Tormena (PQ). *ducati@iqm.unicamp.br

Laboratório de Físico Química Orgânica, Instituto de Química – UNICAMP, CP. 6154. CEP 13084-971, Campinas-SP.

Palavras Chave: DFT, Constantes de Acoplamento

Introdução

O método DFT aliado a dados experimentais para o estudo das constantes de acoplamento spin spin (J) tem se tornado rotina nos últimos anos, devido ao baixo custo computacional em relação à métodos como MCSCF e CCSD, possibilitando a extensão do estudo para grandes sistemas moleculares.¹ Entretanto, alguns funcionais de densidade apresentam baixa precisão numérica, quando os átomos envolvidos no acoplamento apresentam pares de elétrons não ligantes (LP).² A melhoria na precisão numérica é obtida utilizando funcionais de densidade GGA que apresentem alguma proporção de troca exata (E_x^{HF}).³ O objetivo desse trabalho é a avaliação de funcionais de densidade que contém alguma quantidade de E_x^{HF} como: o B3LYP (20%), B972 (21%) e B98 (21,98%),s BH&H (50%) e BH&HLYP (50%).

Resultados e Discussão

Os Js das moléculas HF, CO, H₂O NH₃, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, PH₃, PF₃, HBF₂, BF₃ e F₂O foram estimados em nível CP-DFT/Huz-III utilizando as geometrias experimentais. Os 26 valores teóricos e experimentais foram utilizados para calcular o erro médio absoluto (EMA) e a porcentagem do erro médio absoluto (PEMA).

Tabela 1. J experimental e teórico em nível CP-DFT/Huz-III.

	B3LYP	B98	B972	BH&H	BH&HLYP	Jexp
HF						
¹ J _{HF}	419,6	416,1	440,7	500,8	494,6	500,0
CO						
¹ J _{CO}	19,5	19,2	18,1	14,7	12,5	16,4
H₂O						
¹ J _{OH}	-71,5	-68,6	-70,4	-78,3	-80,5	-80,6
² J _{HH}	-7,2	-7,4	-7,8	-9,3	-10,8	-7,3
NH₃						
¹ J _{NH}	42,2	40,2	39,0	42,7	45,7	43,8
² J _{HH}	-8,9	-9,0	-8,6	-10,4	-12,2	-9,6
CH₄						
¹ J _{CH}	122,5	121,4	109,6	117,2	131,1	125,3
² J _{HH}	-11,2	-10,9	-10,0	-11,9	-14,0	-12,8
C₂H₂						
¹ J _{CC}	200,6	209,7	195,6	201,1	217,2	174,8
¹ J _{CH}	253,9	244,5	229,9	243,9	270,0	247,6
² J _{CH}	52,1	49,5	47,1	49,4	50,3	50,1
³ J _{HH}	10,3	9,9	9,6	11,1	13,7	9,6

C₂H₄						
¹ J _{CC}	69,5	76,1	67,0	71,6	84,2	67,6
¹ J _{CH}	155,0	151,5	140,6	150,6	167,7	156,3
² J _{CH}	-1,4	-2,3	-1,9	-3,9	-5,6	-2,4
² J _{HH}	3,6	2,2	2,1	1,4	1,0	2,3
³ J _{cis}	10,9	10,0	9,4	11,5	12,7	11,7
³ J _{trans}	17,8	16,3	15,5	17,5	20,1	19
C₂H₆						
¹ J _{CC}	31,6	33,4	30,0	32,9	39,6	34,5
¹ J _{CH}	122,5	120,3	109,9	118,0	131,6	125,2
² J _{CH}	-3,0	-3,4	-2,9	-4,0	-4,7	-4,7
PH₃						
¹ J _{PH}	147,6	167,8	168,2	159,9	175,4	188,2
PF₃						
¹ J _{PF}	-1783,8	-1689,9	-1671,9	-1701,2	-1684,4	-1441
HBF₂						
¹ J _{FB}	-138,2	-131,5	-125,0	-98,6	-87,2	-84,0
BF₃						
¹ J _{FB}	-37,8	-37,7	-31,4	-11,1	18,3	15,0
F₂O						
¹ J _{OF}	-340,0	-327,5	-303,7	-460,9	-475,2	-300,0
EMA	2,4	3,3	4,1	1,9	3,7	
PEMA	9,9	10,0	11,9	7,9	9,0	

O funcional BHandH apresentou o menor EMA e PEMA, seguido do B3LYP. Nota-se que os funcionais BH&H e BH&HLYP que tem uma alta porcentagem de E_x^{HF} , apresentam melhor precisão para estimar acoplamentos envolvendo pelo menos um átomo com LP (B, N, F, O e P). Já os Js do tipo ⁿJ_{CH}, ⁿJ_{CC} e ⁿJ_{HH} apresentam boa precisão quando calculados com funcionais com uma pequena porcentagem de E_x^{HF} como o B3LYP, B98 e B972.

Conclusões

A alta porcentagem de E_x^{HF} nos funcionais leva à uma boa precisão em J envolvendo pelo menos um átomo com 'lone pair'. Entretanto uma pequena porcentagem é necessária para os outros tipos de acoplamentos estudados (sem 'lone pair').

Agradecimentos

À FAPESP, CNPq e CAPES,

¹ Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Pecul, M.; *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*; **2008**, 53, 249.

² Seminario, J. M.; Politzer, P.; In *Modern Density Functional Theory: A Tool For Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1995**.

³ Keal, T. W.; Helgaker, T.; Salek, P.; Tozer, D. J. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425,163.