

# Dinâmica molecular e parâmetros de RMN da interface entre $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e água: Aplicações para sondas de RMI

Mateus A.Gonçalves<sup>1</sup> (PG), Fernando C. Peixoto<sup>2</sup> (PQ), Elaine F. F. da Cunha<sup>1</sup> (PQ), Teodorico C. Ramalho<sup>1,\*</sup> (PQ) \*teo@dqj.ufla.br

<sup>1</sup>Laboratório de Química Computacional. Departamento de Química. Universidade Federal de Lavras, Campus Universitário. CEP 37200-000, Lavras-MG

<sup>2</sup>Universidade Federal Fluminense, P.O. Box 6854221949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

**Palavras Chave:** Magnetita, agentes de contraste, RMN, RMI, dinâmica molecular.

## Introdução

A magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é um óxido de ferro amplamente utilizados como agentes de contraste em ressonância magnética de ímãs (RMI) e com considerável interesse em nanociência e nanotecnologia<sup>1</sup>. De fato, várias espécies paramagnéticas podem ser utilizadas como sondas espectroscópicas para RMI. Nas últimas décadas, a RMI tem surgido como a mais poderosa ferramenta de diagnóstico devido à sua natureza não invasiva. Apesar de grande importância, pouca atenção é dada na literatura ao entendimento dos fatores eletrônicos e estruturais que governam a constante de acoplamento e o tempo de relaxação para sondas de MRI.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos térmicos nos parâmetros de RMN de moléculas de água na primeira camada de solvatação da magnetita.

## Resultados e Discussão

Os cálculos de dinâmica molecular (DM) foram realizados com a estrutura otimizada da magnetita (Figura 1) e 300 moléculas de água por 2,0 ns com o campo de força FeOCH no programa ReaxFF<sup>3</sup>. As 25 estruturas do sistema, proveniente a simulação de DM, estatisticamente decorrelacionadas foram submetidas aos cálculos de constante de acoplamento no nível PBE1PBE/EPR-III no Gaussian09. Os cálculos de AIM foram realizados no Programa AIM.

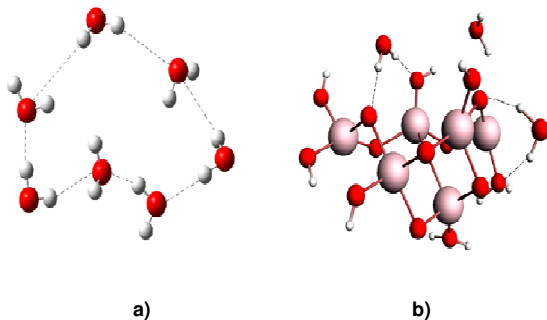


Figura 1: Estruturas representativas dos mínimos. a) Água Pura b) Água na presença da magnetita.

Tabela 1: J(H,H) constantes de acoplamento para as moléculas de água na ausência e na presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  calculado no nível PBE1PBE/EPR-III.

	Nível de aproximação	J(H,H)
Água pura	$J_{\alpha}(\text{PBE1PBE}(\text{H}_2\text{O})//\text{PBE1PBE}(\text{H}_2\text{O}))$	-9.9 Hz
	$J^{300\text{K}}(\text{DM}(\text{H}_2\text{O})//\text{DM}(\text{H}_2\text{O}))$	-8.36 Hz
	$J^{300\text{K}}(\text{DM}(\text{H}_2\text{O})//\text{PCM}/\text{DM}(\text{H}_2\text{O}))$	-8.58 Hz
	Experimental	-7.34 Hz
Água com $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$J_{\alpha}(\text{PBE1PBE}(\text{H}_2\text{O})//\text{PBE1PBE}(\text{H}_2\text{O}))$	1.25 MHz
	$J^{300\text{K}}(\text{DM}(\text{H}_2\text{O})//\text{DM}(\text{H}_2\text{O}))$	0.60 MHz
	$J^{300\text{K}}(\text{DM}(\text{H}_2\text{O})//\text{PCM}/\text{DM}(\text{H}_2\text{O}))$	0.38 MHz

De acordo com os resultados descritos na Tabela 1, concluiu-se que a introdução dos efeitos térmicos é essencial para a acurácia no valor teórico de J(H,H). De fato, uma boa concordância, diferença de 1,02 Hz, entre teoria e experimento foi obtida para água pura. Entretanto, a introdução do modelo PCM não afetou de forma significativa a constante de acoplamento J(H,H). Na presença da magnetita, há um aumento significativo no valor de J(H,H) (Tabela 1). Em geral o contato de Fermi modula o valor de J, entretanto, a presença da magnetita aumenta significativamente a contribuição spin-órbita paramagnética, modificando também a natureza da ligação de hidrogênio entre as moléculas de água próximas a magnetita. Cálculos AIM confirmam esta racionalização.

## Conclusões

Os cálculos de J(H,H) foram empregados em vários sistemas. Atualmente, pouca atenção tem sido dada a esses cálculos de RMN relacionados a parâmetros de relaxação em solução. De acordo com os nossos resultados, a magnetita altera significativamente o valor de J(H,H). Esta mudança drástica tem origem nas ligações de hidrogênio entre as moléculas do solvente. A metodologia  $J^{300\text{K}}(\text{DM}(\text{H}_2\text{O})//\text{DM}(\text{H}_2\text{O}))$  pode ser útil na previsão de parâmetros espectroscópicos de RMN de moléculas sonda em solução.

## Agradecimentos



<sup>1</sup> Oliveira, L.C.A.; Fabris, J.D.; Pereira, M.C. *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 1, 123-130, 2013

<sup>2</sup> UMUT, E.; Pineider, F.; Arosio, P. J. *Magn. Magn. Mater.* 2012, 324, 2379

<sup>3</sup> Adri van Duin, ReaxFF User Manual. December 2002.