

Previsão Teórica de Parâmetros de Ressonância Magnética Nuclear de Complexos de Pt(0) com Potencial Antitumoral

Joyce H. C. e Silva¹ (IC), Célia Fonseca Guerra² (PQ), Diego Paschoal^{1*} (PQ)

Joycecunha37@gmail.com, diegopaschoal01@gmail.com

¹ Núcleo de Química Teórica e Computacional de Macaé, Polo Ajuda, Universidade Federal do Rio de Janeiro – Campus UFRJ-Macaé, 27.971-525, Macaé, RJ, Brasil; ²Department of Theoretical Chemistry and Amsterdam Center of Multiscale Modeling, Vrije Universiteit Amsterdam.

Palavras Chave: Complexos de Pt(0), RMN, DFT, Efeitos Relativísticos, Função de Base.

Introdução

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) tem desempenhado um papel importante na descoberta e no desenho de novos compostos de platina. Além da já amplamente discutida aplicação desses compostos como fármacos com potencial antitumoral, os compostos de Pt(0) também são conhecidos por sua aplicação na catálise homogênea. Neste contexto, a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tem sido amplamente utilizada na caracterização de novas estruturas¹. Considerando todos os aspectos que afetam a RMN de Pt-195, a previsão teórica do deslocamento químico de Pt-195 se torna uma tarefa extremamente difícil em que diversos fatores devem ser levados em consideração, tais como função de base, correlação eletrônica, efeitos do solvente e efeitos relativísticos². O presente trabalho visa encontrar um protocolo computacional adequado para a previsão dos parâmetros de RMN de complexos de Pt(0).

Resultados e Discussão

O complexo Pt[Ph-PhOMe]₃ foi utilizado como sistema modelo por apresentar dado experimental do $\delta^{195}\text{Pt}$.³ Na construção dos protocolos computacionais, inicialmente foi avaliada a influência da geometria na previsão da propriedade. Para isso, foram considerados 18 distintos modelos computacionais, Figura 1.

Modelo 1	PBE/TZP4d/TZP/gas
Modelo 2	PBE/TZP4d/TZP/COSMO
Modelo 3	PBE/TZP4f/TZP/gas
Modelo 4	PBE/TZP4f/TZP/COSMO
Modelo 5	PBE/TZP4f/TZP(large)/gas
Modelo 6	PBE/TZP4f/TZP(large)/COSMO
Modelo 7	PBE/TZP4d/TZP(small)/gas
Modelo 8	PBE/TZP4d/TZP(small)/COSMO
Modelo 9	PBE-ZORA(Escalar)/TZP4d/TZP/gas
Modelo 10	PBE-ZORA(Escalar)/TZP4d/TZP/COSMO
Modelo 11	PBE-ZORA(Escalar)/TZP4f/TZP/gas
Modelo 12	PBE-ZORA(Escalar)/TZP4f/TZP/COSMO
Modelo 13	PBE-ZORA(Escalar)/TZP/TZP/gas
Modelo 14	PBE-ZORA(Escalar)/TZP/TZP/COSMO
Modelo 15	PBE-ZORA(Escalar)/TZP4f/TZP(large)/gas
Modelo 16	PBE-ZORA(Escalar)/TZP4f/TZP(large)/COSMO
Modelo 17	PBE-ZORA(Escalar)/TZP4d/TZP(small)/gas
Modelo 18	PBE-ZORA(Escalar)/TZP4d/TZP(small)/COSMO

Figura 1. Protocolos computacionais utilizados na otimização da geometria.

Posteriormente, para cada estrutura obtida o $\delta^{195}\text{Pt}$ foi calculado no nível PBE-ZORA(Spin-Órbita)/TZ2P/COSMO. O $\delta^{195}\text{Pt}$ é calculado a partir da expressão $\delta^{195}\text{Pt} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{calc}}$,² onde o complexo de referência é o $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Na Figura 2 são apresentados os desvios relativos (%) em relação ao valor experimental obtidos no cálculo $\delta^{195}\text{Pt}$ para cada modelo usado na obtenção da geometria.

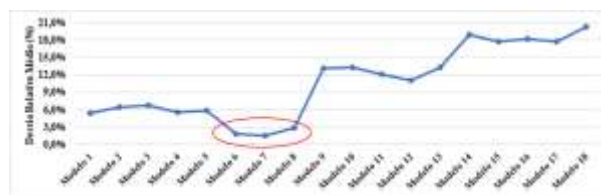


Figura 2. Protocolos computacionais utilizados na otimização da geometria.

A partir dos resultados encontrados, pode ser observado que a estrutura tem um papel significativo na obtenção da propriedade, com desvios relativos variando entre 1,6% e 20,3%. Os modelos 6, 7 e 8 foram aqueles que obtiveram o menor desvio e serão, posteriormente, aplicados no estudo de outros complexos de Pt(0).

Conclusões

O trabalho apresenta um protocolo computacional para a previsão do $\delta^{195}\text{Pt}$ em complexos de Pt(0). Os resultados obtidos mostram que geometria tem um papel significativo na previsão da propriedade, com cálculos não relativísticos e com a inclusão do efeito do solvente sendo os mais adequados. Nesta situação, erros menores do que 6% foram obtidos independente da função de base escolhida para a Pt e para os ligantes.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o apoio às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPERJ.

¹Pregosin, P. S. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1986**, 17, 285.

²Paschoal, D. et al. *J. Comput. Chem.* **2016**, 37, 2360.

³Buchner, M. R. et al. *Organometallics.* **2013**, 32, 1643.