

# Estudo computacional do deslocamento químico em RMN do núcleo de Xe-129

Simone F. T. Marques<sup>1</sup> (IC), Diego F. S. Paschoal<sup>1\*</sup> (PQ)

diegopaschoal01@gmail.com ou diegofspaschoal@macae.ufrj.br

<sup>1</sup>Núcleo de Química Teórica e Computacional de Macaé, Polo Ajuda, Instituto Multidisciplinar de Química, Centro Multidisciplinar UFRJ-Macaé, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 27.971-525, Macaé, RJ, Brasil.

Palavras-Chave: RMN, Xenônio, DFT, Função de Base, Protocolo computacional.

## Introdução

O xenônio (Xe) possui interessantes aplicações, como seu uso em lâmpadas ultravioletas, propelente para viagens espaciais e poder anestésico<sup>1</sup>. Nesse sentido, a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma importante ferramenta para auxiliar os estudos envolvendo os compostos de Xe<sup>2</sup>. Considerando que o núcleo de Xe-129 tem as propriedades favoráveis para o seu uso na RMN e a sua ampla gama de aplicações<sup>1</sup>, a Química Computacional pode contribuir na caracterização destes compostos. Assim, o presente estudo visa a obtenção de um protocolo computacional para a previsão do  $\delta^{129}\text{Xe}$ .

## Resultados e Discussão

Os fluoretos de xenônio XeF<sub>2</sub>, XeF<sub>4</sub> e XeF<sub>6</sub>, que apresentam valores experimentais<sup>3</sup> disponíveis em fase gasosa para o  $\delta^{129}\text{Xe}$ , foram selecionados. As moléculas foram otimizadas e caracterizadas como ponto de mínimo na superfície de energia potencial através de cálculo de frequências harmônicas no nível Funcional-DFT/def2-SVP, onde um conjunto de 30 funcionais DFT foram testados. Posteriormente, o  $\delta^{129}\text{Xe}$  foi calculado de acordo com a eq. (1)<sup>4</sup>.

$$\delta^{129}\text{Xe} = \sigma^{129}\text{Xe}_{\text{ref.}} - \sigma^{129}\text{Xe}_{\text{calc.}} \quad (1)$$

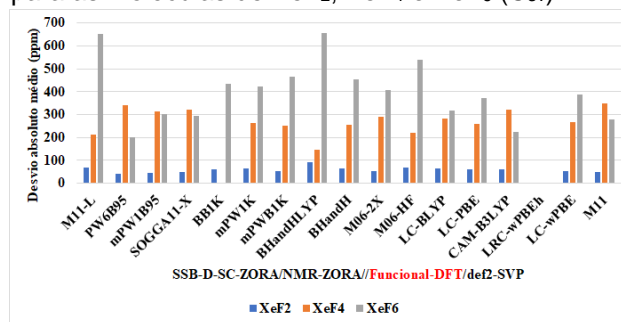
Onde  $\sigma_{\text{ref.}}$  é a constante de blindagem para a referência (Xe atômico) e  $\sigma_{\text{calc.}}$  é a constante de blindagem calculada para a molécula de interesse. As constantes de blindagem foram calculadas no nível SSB-D-SC-ZORA/NMR-ZORA utilizando a aproximação GIAO. Todos os cálculos foram realizados no programa NWChem 7.0.2<sup>5</sup>.

Inicialmente, o papel do funcional DFT foi avaliado na descrição das distâncias de ligação Xe-F nos fluoretos de xenônio estudados. A molécula de XeF<sub>6</sub> apresenta uma simetria C<sub>3v</sub> e, assim como foi observado em um trabalho anterior<sup>4</sup>, com exceção do funcional meta-GGA M11-L, apenas os funcionais que apresentam pelo menos 28% de troca HF conseguiram descrever essa geometria adequadamente. No geral, considerando as três moléculas, os desvios relativos médios (DRM) em

relação aos valores experimentais variaram entre 0,51% (M11) e 2,40% (BHANDH).

Com relação aos  $\delta^{129}\text{Xe}$  calculados (Figura 1), pode ser observado que os valores calculados para XeF<sub>2</sub> apresentaram desvios absolutos (DA) menores do que 100 ppm. Já para XeF<sub>4</sub> e XeF<sub>6</sub>, no geral, os DA foram superiores a 200 ppm. O melhor resultado foi obtido quando o funcional PW6B95 foi utilizado, desvio absoluto médio (DAM) de 194 ppm.

Figura 1. DAM (ppm) obtido na previsão do  $\delta^{129}\text{Xe}$  para as moléculas de XeF<sub>2</sub>, XeF<sub>4</sub> e XeF<sub>6</sub> (C<sub>3v</sub>).



## Conclusões

O presente trabalho apresentou o estudo do  $\delta^{129}\text{Xe}$  nos fluoretos de xenônio XeF<sub>2</sub>, XeF<sub>4</sub> e XeF<sub>6</sub>. Os resultados obtidos mostram que o protocolo computacional RMN: SSB-D-SC-ZORA/NMR-ZORA e Opt: PW6B95/def2-SVP apresentou um DAM de 194 ppm. Posteriormente, a função de base utilizada na geometria, assim como o funcional DFT considerado nos cálculos de RMN serão avaliados visando a construção completa do protocolo computacional.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a agência de fomento FAPERJ (E-26/210.070/2022 e E-26/201.336/2022 – BOLSA) pelo apoio.

<sup>1</sup> Chhandak, A. K. et al. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* **2017**, 6, 2063.

<sup>2</sup> Raftery, D. *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **2006**, 57, 205.

<sup>3</sup> Gerken, M. et al. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 1163.

<sup>4</sup> Paschoal, D. F. S.; Dos Santos, H. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23, 7240.

<sup>5</sup> Aprà, E. et al. *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 184102.