



INTRODUÇÃO

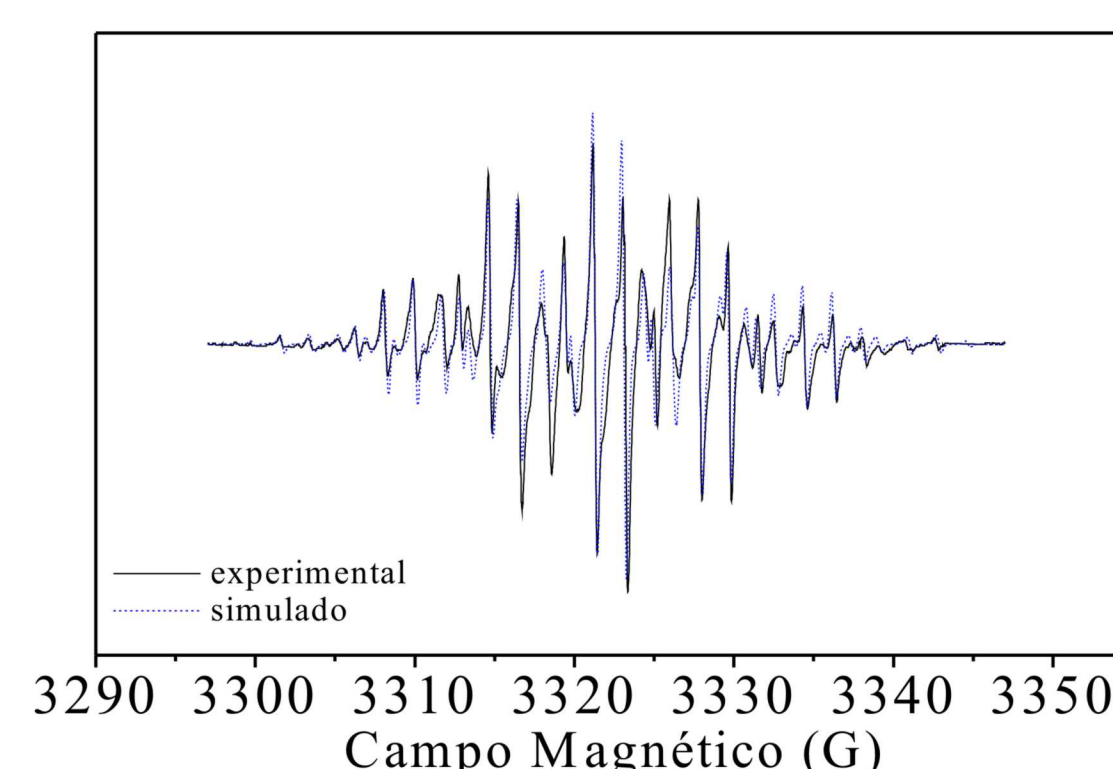
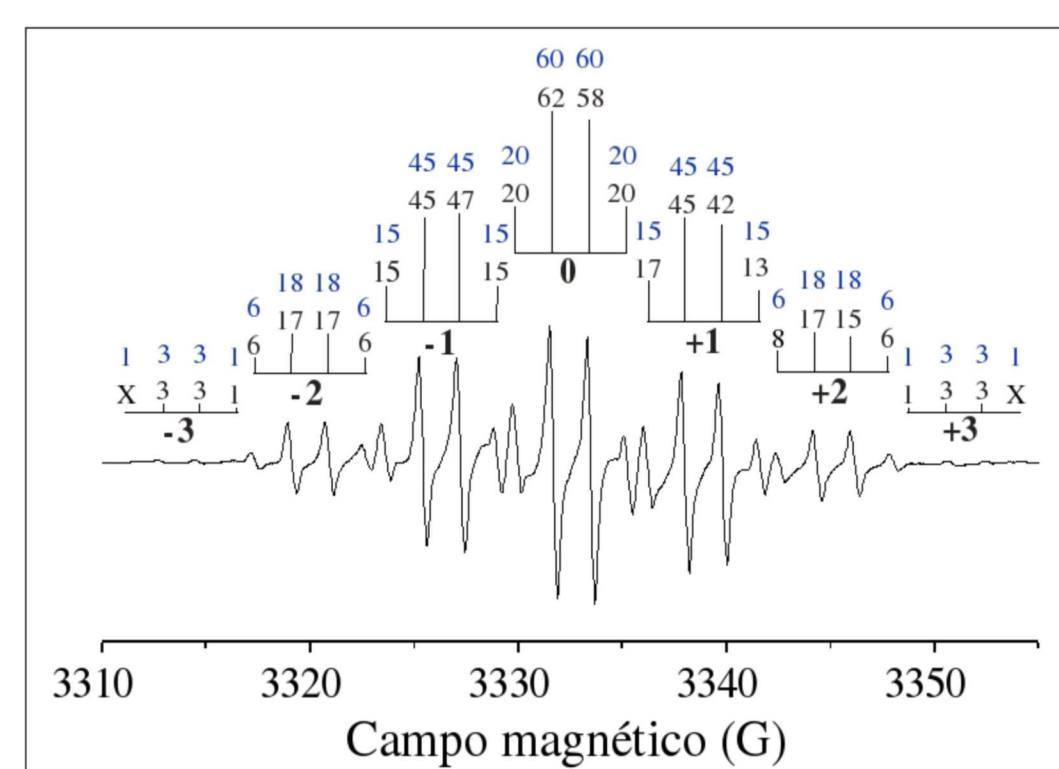
O Phenalenyl ou perinaphthenyl (C₁₃H₉) é um componente orgânico que pode ser usado como sonda de spin. O phenalenyl foi caracterizado experimentalmente através da técnica de ressonância eletrônica de spin ESR [1]. Quando a temperatura é menor do que 25°C, o sinal de ESR desaparece, provavelmente porque ocorre a dimerização de uma ligação química, eliminando o spin desemparelhado. Em contato com o ar, também ocorre sua degradação devido à oxidação [2]. Neste trabalho apresentamos os resultados dos cálculos de otimização da geometria que foi obtida a partir de cálculos quânticos PM3, MP2 e DFT. Há também um interesse particular em seu estudo para entender o papel destes e outros radicais estáveis nas reações químicas [3].

MÉTODOS

A partir de cálculos quânticos, utilizando as metodologias PM3, MP2 e DFT, obtivemos a geometria e a estrutura eletrônica do phenalenyl. Com o método DFT usamos o funcional B3LYP e as bases 6-31+(G), 6-311+G(2d,p), 6-311+G(3df,3pd), com imposição da simetria D3h (Figura 2A), com cargas -1, 0 e 1. Estas são as cargas mais prováveis da molécula de phenalenyl. A simulação com radicais CH₃, 2CH₃ e OH, estamos estudando, (Figura 2 (B), (C) e (D)) por que existe a possibilidade da sua coexistência com o phenalenyl nas amostras medidas em óleo diesel marítimo.

RESULTADOS

Os melhores resultados, comparados com os dados experimentais, das densidades de spin e constantes de acoplamento hiperfina foram obtidos com o método DFT, com uso da base 6-311+G(3df,3pd), sendo estes os que mais se aproximam dos valores empíricos. As distâncias encontradas na estrutura são diferentes das da literatura, e estas discrepâncias são em alguns casos significativas.



Figuras 1a e 1b respectivamente. Espectro de EPR do óleo diesel marítimo na banda à temperatura ambiente, obtido com amplitude de modulação 1G, potência de microondas de 2mW e 9,34 Ghz de frequência de microondas (1b) O Espectro de EPR experimental e simulado estão sobrepostos para efeitos de cálculos das constantes de estrutura A e A'.

Base	A(G)	A'(G)
B3LYP/6-311+G(2d,p)	-6.60996	2.36449
B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	-6.08640	2.17827
Simulado	6.31±0.01	1.80±0.01
Desvio	3.5%	17.4%
Base	A(G)	A'(G)
B3LYP/6-311+G(2d,p)	-6.52413	2.33253
B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	-6.00721	2.14742
Simulado	6.21±0.03	1.64±0.02
Desvio	3.3%	31%
Base	A(G)	A'(G)
B3LYP/6-311+G(2d,p)	-6.14439	2.24215
B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	-5.65646	2.06346
Simulado	6.16±0.03	1.83±0.02
Desvio	8.2%	11.3%
Base	A(G)	A'(G)
B3LYP/6-311+G(2d,p)	-6.45058	2.25058
B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	-5.93704	2.09854
Simulado	6.21±0.03	1.64±0.02
Desvio	4.7%	28%

Tabela 2. Constantes de acoplamento das interações hiperfinas de primeira e segunda ordem, A e A' respectivamente, comparadas com o experimental [1], nos métodos B3LYP e bases 6-311+G(2d,p) 6-311+G(2d,p) e os desvios.

CONCLUSÕES

A energia dos orbitais do phenalenyl são mais estáveis (Figura 3) quando sua carga muda de -1 a +1. As constantes de acoplamento calculadas, base 6-311+G(3df,3pd) para as interações hiperfinas de primeira ordem (septeto), e de segunda ordem (quarteto), quando comparadas com as obtidas experimentalmente (Figura 1), apresentam um desvio de 3,5% para o acoplamento de primeira ordem e um desvio 17,4% para o de segunda ordem, portanto, muito próximos do experimental [1]. Estes desvios podem ser devidos à possível existência de outros radicais derivados do phenalenyl, além de conter impurezas não identificados no espectro de ESR. Simular os possíveis radicais derivados de phenalenyl e, ver como interferem na constantes de acoplamento é nosso próximo passo.

Agradecimentos: apoio financeiro CAPES

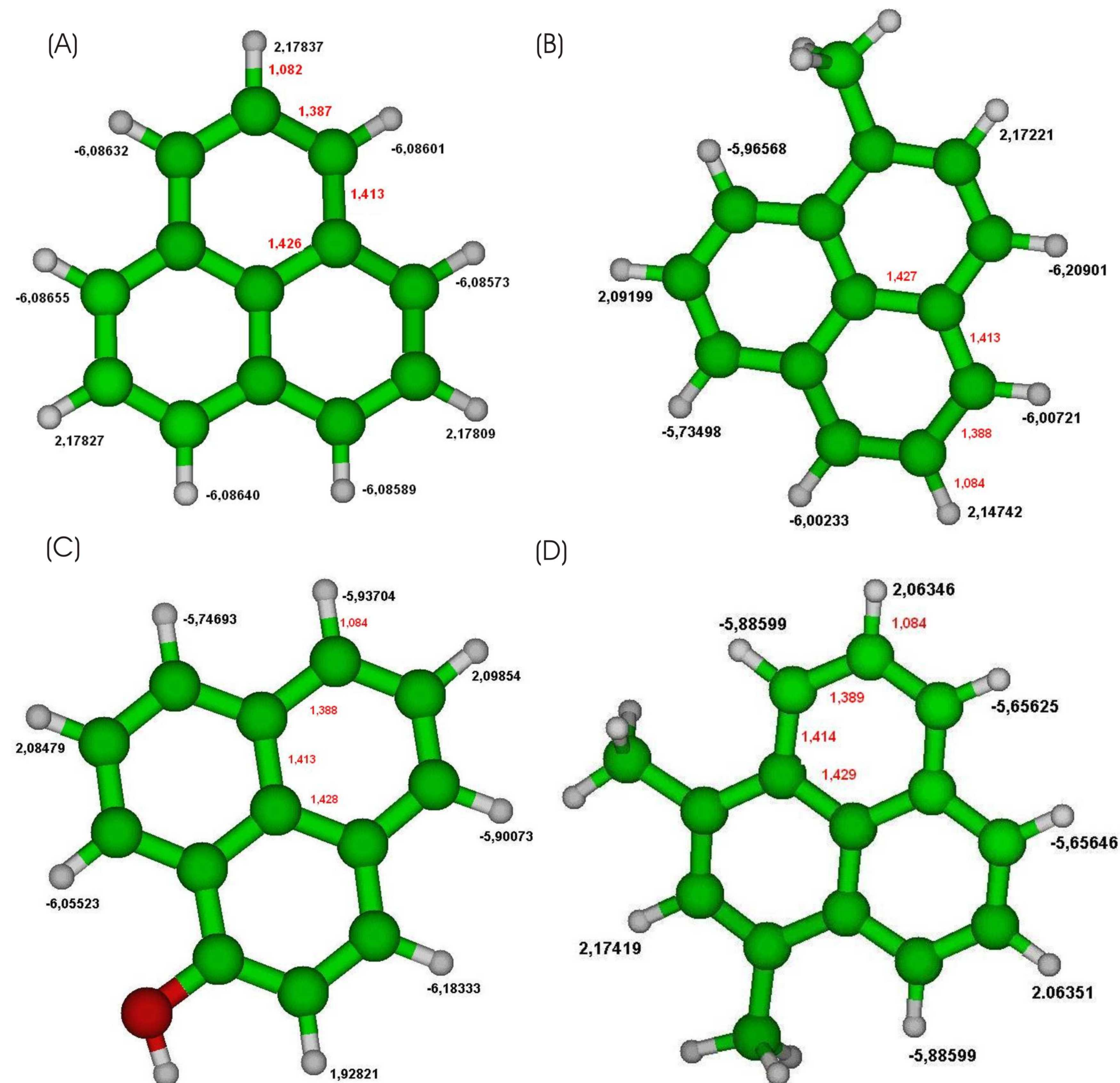


Figura 2. Estrutura da molécula de phenalenyl obtida na base 6-311+G(3df,3pd). (A) Molécula de phenalenyl, com simetria D3h, com distâncias em Ångstron (em vermelho), e as constantes de interações hiperfinas (em Gauss) para cada átomo de hidrogênio (em preto). Em (B) e (C), simetria C1 e (D), simetria C2v. Em (B), (C) e (D) substituição de, um átomo de hidrogênio por radical -CH₃, dois átomos de hidrogênio por -OH, e um átomo de hidrogênio por -2CH₃, respectivamente.

Tabela 1. Constantes de acoplamento das interações hiperfinas de primeira e segunda ordem, A e A', respectivamente, comparadas com o experimental [1], na Base 6-311+G(2d,p). NS (Não Simulado).

Perinaphthenyl	Carga -1		Carga 0		Carga +1	
Base	A (Gauss)	A' (Gauss)	A (Gauss)	A' (Gauss)	A (Gauss)	A' (Gauss)
HF/STO-3G	-16.02015	7,30332	-38,64174	35,97283	-16,44029	8,51472
B3LYP/6-31	-11,40237	3,22228	-27,96926	24,42186	-11,43348	3,27020
MP2/STO-3G	-4,56788	-3,49418	-17,68304	12,37018	-4,39863	-2,68269
B3LYP/6-31G(d)	-3,90159	-1,36316	NS	NS	NS	NS
B3LYP/6-311+G(2d,p)	-4,91870	1,13989	-6,60996	2,36449	-4,90936	1,48825
B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	NS	NS	-6,08640	2,17827	NS	NS
Experimental			6,31 ± 0.01	1,80 ± 0.01		

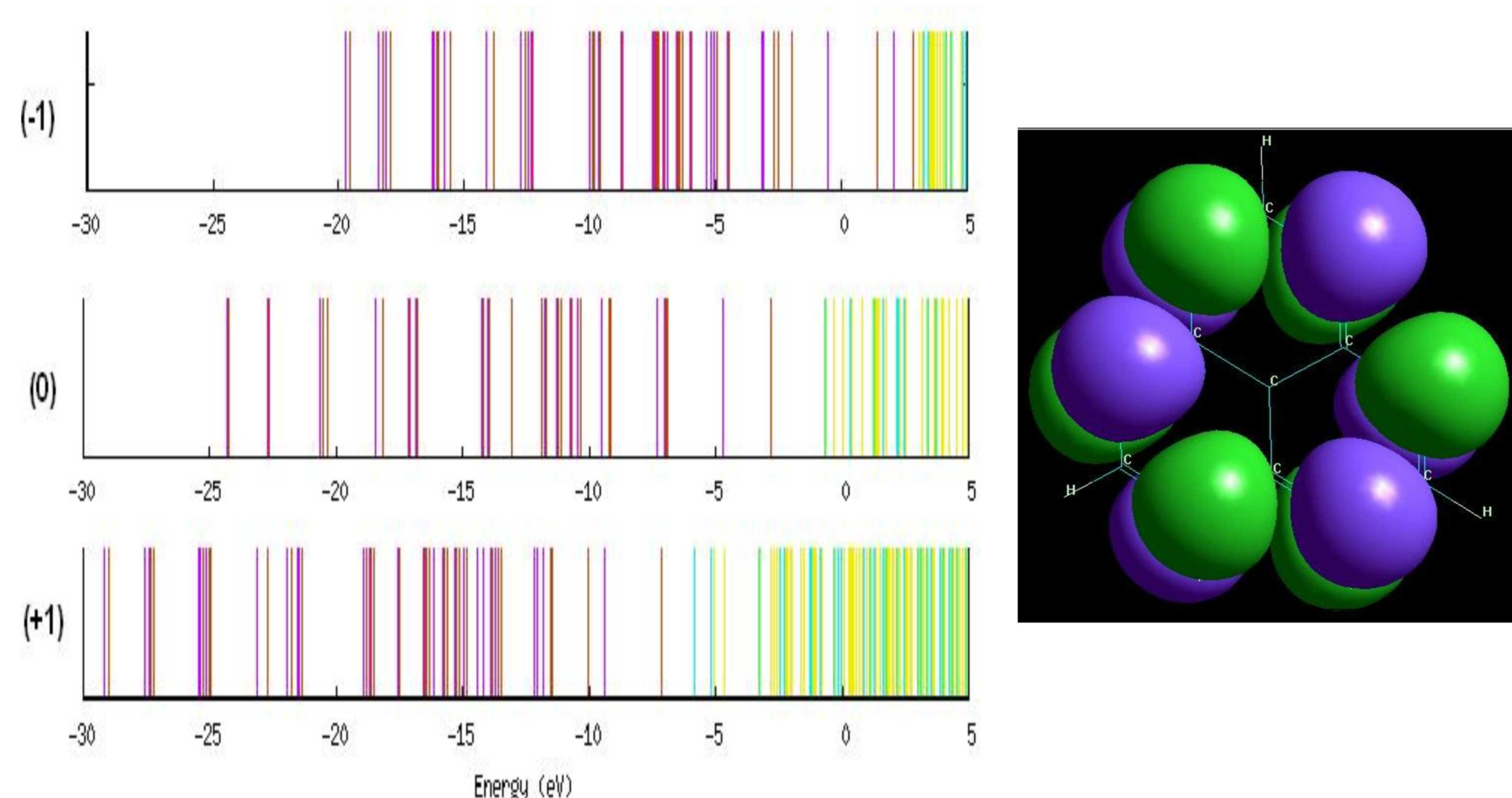


Figura 3. (A) Espectro de energia dos orbitais da molécula de phenalenyl com cargas -1, 0 e 1, obtidos com base 6-311+G(2d,p), descritos os estados alfa e beta, ocupados e virtuais. Alfa ocupado (em lilás), virtual (azul), beta ocupado (marrom), virtual (amarelo). (B) Densidades de spin alfa beta ocupados (em azul e roxo), respectivamente.

REFERÊNCIAS

- [1] Di Mauro, E., Guedes, C.L.B., and Piccinato, M. T. Appl. Magn. Reson. (2007) 32, 303-309.
- [2] Guedes, C.L.B., Di Mauro, E., Campos, A., Mazzochin, L.F., Bragagnolo, G.M., Melo, F.A., Antunes, V., and Piccinato, M. T., Int. J. Photoenergy 2006, 48462 (2006).
- [3] Hicks, R.B., Org. Biomol. Chem., 2007, 5, 1321-1338. Doi 10.1039/b617142g.