

Hotel Glória
**X SIMPÓSIO BRASILEIRO
DE QUÍMICA TEÓRICA**

**Hotel Glória
Caxambu, Minas Gerais**

21 - 24 nov 1999

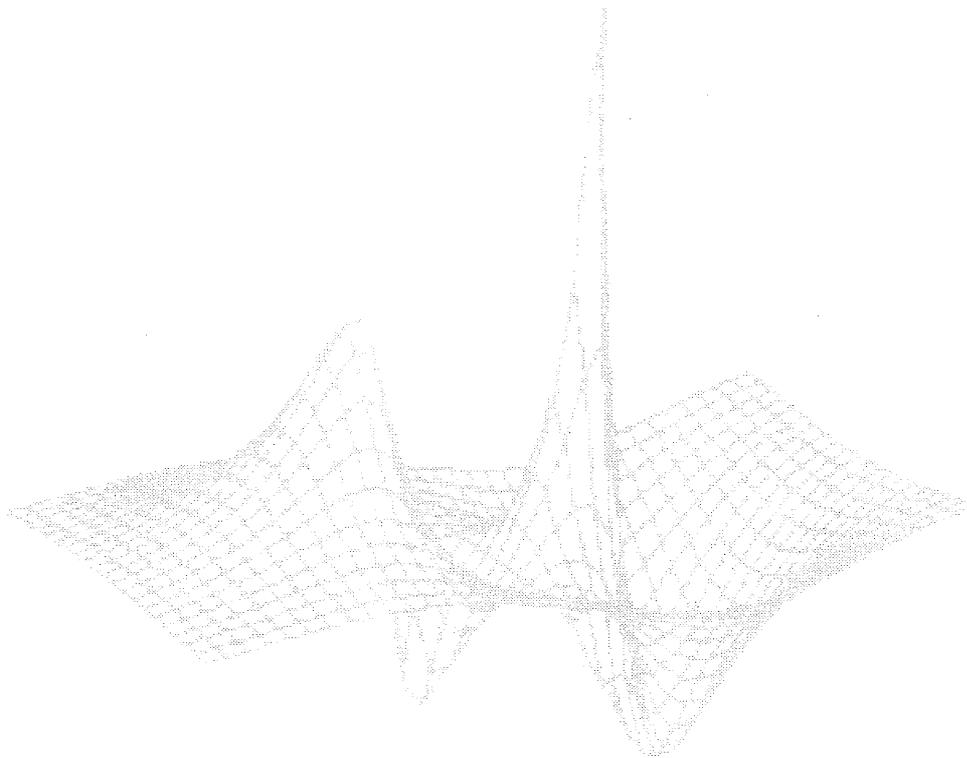
Livro de Resumos

X SBQT
Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Caxambu, 21 a 24 de novembro de 1999

LIVRO DE RESUMOS

X SBQT
Caxambu, 1999



**Resumos das
Conferências Plenárias**

Bem-vindos ao X Simpósio Brasileiro de Química Teórica. Apesar das inúmeras dificuldades, de todas as ordens, chegamos à décima edição deste nosso Simpósio, que já se tornou uma tradição no ciclo de eventos científicos do país. Sua importância, entretanto, já ultrapassou nossas fronteiras, para fazer dele o maior e mais importante encontro de Química Teórica da América Latina. Chegar a este patamar, num país onde a pesquisa de natureza fundamental é, quase sempre, considerada de importância secundária, é mostra da incontestável capacidade desta nossa comunidade de, mesmo na adversidade, seguir lutando por algo que acreditamos ser relevante para o desenvolvimento científico do país. Ao longo desses dezoito anos, este Simpósio notabilizou-se pela busca incessante da qualidade e pelo seu caráter genuinamente científico, principais razões do seu indiscutível e invejável sucesso.

Nesta décima edição estaremos reunindo 315 participantes, dos mais variados pontos do país, além de diversos colegas da América Latina, Europa e Estados Unidos da América. O programa, bastante denso, constará de uma palestra de abertura, 6 conferências plenárias, 12 apresentações orais, 286 apresentações de painéis e de uma mesa redonda.

Este encontro contou com o apoio das seguintes agência de fomento: CNPq, CAPES, FAPESP, FAPERJ, FAPEMIG, FACEPE e FAPERGS.

Esperamos que o X SBQT seja de grande proveito para todos os participantes.

Comissão Organizadora

Prof. Marco Antonio Chaer Nascimento (IQ/UFRJ)
(coordenador)

Prof. Fernando Rei Ornellas (IQ/USP)

Dr. Wagner Batista de Almeida (DQ/UFGM)

Dra. Elaine Rose Maia (DQ/UnB)

Dr. Ricardo Luiz Longo (DQF/UFPe)

Dra. Márcia Miguel C. Ferreira (IQ/UNICAMP)

Dr. Paolo Roberto Livotto (DQ/UFRGS)

Comissão Local

Edilson Clemente da Silva

João Otávio M. de Albuquerque Lins

PL-01

**SINERGISMO ENTRE EXPERIMENTO E TEORIA NO ESTUDO DE
REATIVIDADE, PROPRIEDADES TERMOQUÍMICAS E ESPECTROSCOPIA DE
ÍONS EM FASE GASOSA**

José M. Riveros (PQ)

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, CEP 05508-900

O estudo da reatividade e termoquímica de íons em fase gasosa tem contribuído de maneira significativa nos últimos 30 anos para elucidar as propriedades intrínsecas de substâncias químicas na ausência de efeitos de solvatação. Isto tem sido possível através do desenvolvimento de técnicas experimentais de crescente sofisticação e de metodologias teóricas capazes de prever estruturas e dados termoquímicos com precisão comparável aos dados obtidos experimentalmente. Usando exemplos obtidos por diversos grupos (o nosso entre eles) pretende-se ilustrar algumas contribuições recentes, tais como: a) mecanismo de reações aniônicas típicas (p.ex. reações nucleofílicas) em fase gasosa e efeitos de solvatação; b) isomerização de íons e a importância do uso de diversas técnicas experimentais e a contribuição de cálculos teóricos para a compreensão da estabilidade e estrutura dos isômeros; c) geração e determinação da estrutura de novas espécies químicas neutras e iônicas e a combinação de métodos teóricos e experimentais; d) a determinação de propriedades termoquímicas (energias de ionização, afinidades eletrônicas, afinidade protônica, etc); e) a estrutura de espécies iônicas do ponto de vista teórico e avanços no estudo da espectroscopia de íons.

Estes exemplos serão usados para ilustrar o sinergismo entre teoria e experimento neste campo e os desafios futuros na medida em que sistemas mais complexos se tornam passíveis de serem estudados isoladamente em fase gasosa tanto do ponto de vista experimental como teórico.

(FAPESP, CNPq)

CHEMICAL REACTIVITY IN CONDENSED PHASES

*Jean-Louis Rivail (PQ)**Laboratoire de Chimie Théorique**UMR 7565 : Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaire Complexes**Université Henri Poincaré BP 239**54506 Nancy - Vandoeuvre (France)*

Theoretical approaches of chemical reactivity require the consideration of electrons *i.e.* a treatment based upon quantum mechanics. Reactivity studies on small to medium size molecules in the gas phase are now quite feasible. Transposing such studies when a macroscopic system is present requires a clear distinction between the reacting species and the rest of the system, which ought to be treated by a simplified model, for some obvious feasibility reasons. In addition, the energetics of the process rests on free energy computations.

In this talk, several cases will be considered. Reactivity in solution can be approached by means of two main classes of models : continuum models in which the solvent is assumed to behave like a macroscopic continuum, and discrete models in which each solvent molecule is represented as a classical body, which is characterized by an intra- and intermolecular potential energy function. In the latter case, a statistical treatment of the sample is necessary to get thermodynamic functions needed to understand the process. This approach is often denoted as hybrid Quantum Mechanical/ Classical Mechanical (QM/MM).

Few selected examples will illustrate these models :

- Methyl chloride + ammonia in water (Menshutkin-type reaction) for the continuum model.
- Bromine addition to ethylene in water for the discrete model.

The QM/MM approach can be extended to large covalent or ionoconvalent bodies. A novel problem then arises due to the necessity of breaking some chemical bonds to isolate a subsystem, small enough to allow quantum chemical computations. Among several strategies proposed nowadays, a computational scheme based upon a model in which the quantum subsystem is connected with the classical one by means of strictly localized bond orbitals is proposed. The examples chosen to illustrate its usefulness will refer to chemical reactivity in zeolites and in enzymes.

References :

1. V. Dillet, D. Rinaldi, J. Bertrán and J.L. Rivail : *J. Chem. Phys.* **104**, 9437 (1996)
2. M. Strnad, M.T.C. Martins-Costa, C. Millot, I. Tuñón, M.F. Ruiz-López and J.L. Rivail : *J. Chem. Phys.* **106**, 3643 (1997)
3. G. Monard, M. Loos, V. Théry, K. Baka and J.L. Rivail : *Int. J. Quant. Chem.* **58**, 153 (1996)
4. X. Assfeld and J.L. Rivail : *Chem. Phys. Lett.* **263**, 100 (1996)
5. S. Antonczak, G. Monard, M.F. Ruiz-López and J.L. Rivail : *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8825 (1998)

MÉTODOS CLÁSSICOS E QUÂNTICOS NO ESTUDO DE PROPRIEDADES DE MOLÉCULAS ISOLADAS E EM SOLUÇÃO

Sylvio Canuto (PQ)

Instituto de Física da USP, CP 66318, 05315-970 São Paulo, SP

canuto@if.usp.br

O progresso ocorrido nas últimas décadas em desenvolvimento de métodos, técnicas e algoritmos aliados a um progresso ainda mais marcante na tecnologia de hardware e software tem permitido a ambição de se estudar sistemas moleculares interagindo com um meio. Há poucos anos, muito da química quântica era concentrada em sistemas isolados e em temperatura 0K. Ainda que isto seja de grande importância, e reflita situações especiais, não corresponde à maioria dos experimentos que, de fato, são realizados em solução. Ainda mais longe, se encontram os grandes problemas moleculares na área de biofísica, onde moléculas se comportam diferentemente em água, o solvente natural.

O estudo de sistemas moleculares em fase líquida apresenta grandes desafios. Ainda que fosse possível resolver a equação de Schrödinger para um número muito grande de moléculas em interação, ainda restaria um problema fundamental: lidar com o fato que um líquido não tem uma estrutura, mas um grande número de estruturas possíveis. Temperatura, sem dúvida, desempenha um papel fundamental e precisa ser considerada. É nesta perspectiva que nosso grupo tem trabalhado para estudar propriedades estruturais e espectroscópicas de moléculas isoladas e em solução.

Em nossa apresentação, discutiremos o papel das forças intermoleculares na interação cromóforo-solvente, em particular os efeitos de indução e da força de dispersão de London, a necessidade de teorias extensivas, que não se deterioram à medida que cresce o número de moléculas, a necessidade de tratamentos mais cuidadosos para descrever ligações de hidrogênio em solução, efeitos hidrofóbicos, etc. Nossa metodologia envolve um tratamento sequencial Monte Carlo–Mecânica Quântica para se estudar as modificações moleculares induzidas pela interação com um solvente explicitamente incluído (modelo discreto). Propriedades elétricas, ópticas, estruturais e espectroscópicas são estudadas. Dentre os exemplos a serem considerados, incluímos biomoléculas, interação de dispersão em clusters moleculares, o solvatocromismo de diversas bandas de absorção e alguns importantes problemas estruturais. Analizamos em detalhe, e de forma sistemática, a influência de ligações de hidrogênio em propriedade ópticas, como a primeira hiperpolarizabilidade β_{VEC} da piridina em água. Finalmente, mostraremos como a transição $n-\pi^*$ do formaldeído se modifica pela inclusão explícita de moléculas de água desde a ligação de hidrogênio até o *bulk*.

(CNPq e FAPESP)

**THE DEVELOPMENT AND APPLICATIONS OF THE MULTI-LAYERED
MO + MM METHOD ONIOM***Keiji Morokuma (PQ)**Cherry L. Emerson Center for Scientific Computation and Department of Chemistry
Emory University, Atlanta, Georgia 30322, USA*

Last several years we have been developing the ONIOM method (Our own N-layered Integrated molecular Orbital + molecular Mechanics) method for accurate calculations for large molecular systems. This onion-like method uses a high level MO method for the active layer (the model system) and progressively lower level of the MO or/and MM methods for layers away from the active layer, and estimates extrapolatively the results of the high level calculation for the real system, which is computationally unfeasible. Any levels of MO methods and/or and MM method can be combined, depending on the accuracy required. The implementation (to Gaussian 98) of the ONIOM method will be discussed, in which a new scheme for the coordinate of the "link" atom is introduced. With this definition, the analytical ONIOM energy second derivatives as well as the ONIOM energy gradient is uniquely determined, and can be used for geometry optimization and vibrational frequencies. We propose "the S-value test" for the error estimation and calibration of the ONIOM extrapolation scheme for the choice of models and method combinations. Some failures, as well successes, will be presented and discussed. Then, results of several applications will be presented for several topics, including: 1. Chemical reactivities in solvation clusters, 2. Organometallic reactions and homogeneous catalysis, 3. Structure, reactivity and bond energies of large organic molecules including fullerenes, and 4. Biomolecular reaction mechanisms.

**CONICAL INTERSECTIONS : FROM TOPOLOGICAL ASPECTS TO
IMPLICATIONS IN MOLECULAR DYNAMICS***A.J.C. Varandas (PQ)**Departamento de Química, Universidade de Coimbra
P-3049 Coimbra Codex, Portugal*

Intersections of potential energy surfaces with the same symmetry and spin multiplicity are frequent, if not prevalent, for triatomic and larger molecules. This presentation will cover from the topological aspects and modeling of electronic manifolds to the role of conical intersections in molecular dynamics. As major issues, we will focus on the transition state resonance of H_3 and vibrational levels of 7Li_3 , both calculated with inclusion and without inclusion of the so-called geometric phase effect. A novel approach toward the treatment of this effect in heteronuclear systems such as HD_2 will also be highlighted. We conclude with an outlook on planned work.

MOLECULAR MECHANISMS OF SOLVATION DYNAMICS*Branka M. Ladanyi (PQ)**Department of Chemistry, Colorado State University
Fort Collins, CO 80523, USA*

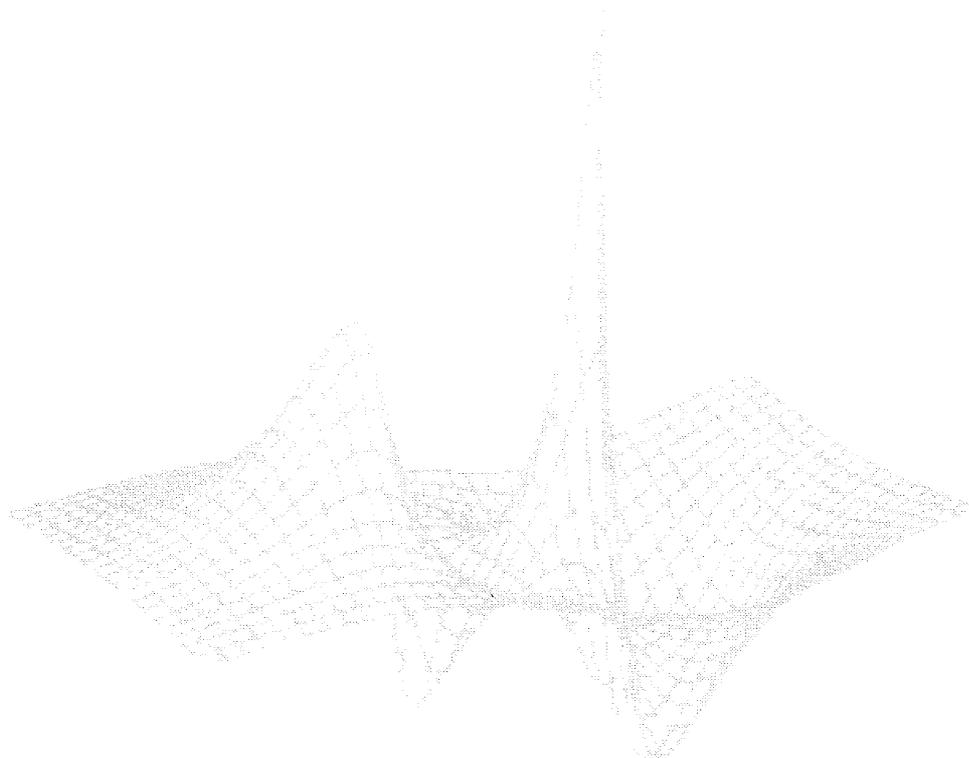
Solvation dynamics refers to the rate of solvent reorganization in response to an abrupt change in solute properties, usually its charge distribution. It is experimentally assessable through several ultrafast spectroscopic techniques. In many chemical reactions, especially those involving charge transfer, the dynamic solvent response to a solute-induced electrostatic perturbation plays an important role, making solvation dynamics an essential component of understanding the effects of solvents on chemical reactions. In this talk I will describe our molecular dynamics (MD) and mechanistic studies of electrostatic solvation dynamics in polar and nondipolar bulk liquids as well as in model reverse micelles. Our MD results show that the solvation response, $S(t)$, depends on the solvent polarity the multipolar order of the perturbation in solute-solvent interactions and the extent of solvent confinement. I will describe several methods that we have used to explain these findings in terms of the underlying molecular mechanisms, by obtaining answers to questions including: What are the relative contributions of solvent rotational and translational dynamics? How collective is the solvation response? What are the main sources of differences in the response of polar and nondipolar liquids to electrostatic perturbations? In the case of bulk liquids, the results of this mechanistic analysis have allowed us to construct approximations to $S(t)$ in terms of single-solvent molecule dynamics and static collective correlations.

**THE SIESTA PROJECT : LINEAR-SCALING DENSITY FUNCTIONAL WITH
ATOMIC ORBITALS***Emilio Artacho (PO)**Departamento de Física de la Materia Condensada
Universidad Autónoma de Madrid, España*

A brief review of the Siesta project is presented in the context of linear-scaling density-functional methods for electronic structure calculations and molecular dynamics simulations of systems with a large number of atoms. Applications of the method to different systems are reviewed, including carbon nanotubes, gold nanostructures, adsorbates in silicon surfaces and nucleic acids. Also, progress in atomic-orbital bases adapted to linear-scaling methodology is presented.

X SBQT

Caxambu, 1999



**Resumos das
Comunicações Orais**

CO-01

CONTROLE DE REAÇÕES QUÍMICAS

Heloiza Helena R. Schor (PO)
Departamento de Química, IEx, UFMG

NON EMPIRICAL SIMULATIONS OF BORON DIFFUSION AT $\Sigma_3\langle 111 \rangle$ GRAIN BOUNDARY OF TUNGSTEN

David Fuks (PQ), Kleber Mundim (PQ) and L. A. C. Malbouisson (PQ)*
Institute of Physics, Federal University of Bahia, Salvador, Brasil

Vlad Liubich (PQ)
Department of Materials Engineering, Ben-Gurion University of the Negev,
POB 653, Beer-Sheva, Israel

Simon Dorfman (PQ)
Faculty of Physics, Israel Institute of Technology - Technion,
32000 Haifa, Israel

Keywords: grain boundary, diffusion, tungsten, activation energy

We perform the atomistic simulations of the diffusion properties at the $\Sigma_3\langle 111 \rangle$ grain boundary in W and compare them with the bulk diffusion. The calculations of the activation energies for the self-diffusion of W and of interstitial boron are carried out. We study different mechanisms of boron diffusion in the bulk of ideal bcc W, as well as along grain boundary and in the direction normal to it. The interatomic potentials used in these simulations are obtained from *ab initio* total energy calculations. These calculations are done in the framework of LDF theory in the Coherent Potential Approximation. The recursion procedure to extract A-B type interatomic potentials is suggested.

TRANSLATIONAL-ROTATIONAL COUPLING IN LIQUIDS

Hubert Stassen (PQ)

*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves, 9500, 91540-000 Porto Alegre-RS*

At liquid densities, the time correlation functions (tcfs) for interaction-induced dynamical variables (polarizability, dipole moment, solvation energy, etc.) contain a certain degree of collectivity. Within the framework of additive pair interactions, these tcfs result from amplitude interferences between 2-, 3-, and 4-body contributions. Here, we make use of the second time derivative for these tcfs in order to reduce partially their collective character facilitating an eventual theoretical treatment.

Considering the liquid phase of rigid molecules, any pairwise additive property $A(\mathbf{r}, \Omega, t)$ depends on molecular positions \mathbf{r} , space orientations Ω and time t . Thus, its tcf describes the relaxation of structural properties. The second time derivative of this tcf can be written as the tcf for the velocity of $A(\mathbf{r}, \Omega, t)$ and separates naturally into three terms: a “translational” contribution containing correlations between linear velocities, a “rotational” contribution with correlations of angular velocities, and a term involving correlations between linear and angular velocities (“translational-rotational coupling”). Since linear and angular velocities of different molecules exhibit only weak correlations, the degree of collectivity in the second time derivative tcfs is expected to be significantly reduced when compared with the tcfs containing pure structural correlations.

In this study, we present the second time derivative tcfs corresponding to the depolarized Rayleigh scattering of liquids composed by linear molecules. Describing the interaction-induced polarizability by the first-order dipole-induced dipole mechanism, we have calculated the polarizability velocity tcfs from molecular dynamics computer simulations employing the separation scheme outlined above. We have chosen the liquid phases of carbon disulfide, ethane, and nitrogen using site-site Lennard-Jones potential models well established in the literature [1-3] for the liquid state interactions. The three molecules possess different bond lengths permitting the investigation of these molecular properties on the light scattering spectra and, especially, on the involved coupling between “translational” and “rotational” degrees of freedom.

- [1] D.J. Tildesley and P.A. Madden, *Mol. Phys.* **42** (1981), 1142.
- [2] K. Fischer, R. Lustig, et al., *Mol. Phys.* **52** (1984), 485.
- [3] C. Hoheisel, *Mol. Phys.* **62** (1987), 239.

(PADCT, CNPq)

MOLECULAR CONDUCTANCE: COULOMB EFFECTS

Vladimiro Mujica^(a) (PQ), *Adrian Roitberg*^(b) (PQ) and *Mark Ratner*^(c) (PQ)
^(a) *Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química,*
Apartado 47102, Caracas 1020A, Venezuela.

^(b) *Biotechnology Division, National Institute of Standards and Technology*
100 Bureau Drive, Stop 8312
Gaithersburg, MD 20899

^(c) *Northwestern University, Department of Chemistry, 2145 Sheridan Road,*
Evanston, Illinois 60208, U.S.A.

The concept of conductance can be extended to include mesoscopic structures of the type electrode-molecule-electrode where the electrodes have nanoscopic dimensions [1]. The current flow can be described in a Landauer-type formulation as a scattering process of injected electrons through the molecular structure [2,3,4]. The response of this device, as measured by the current-voltage characteristics or I-V curves, depends strongly on the electronic structure of the molecule, the nature of the electrodes, the temperature and the external voltage.

For low temperature and low bias voltage, the dominant factors in the shape of the I-V curves are the electronic structure of the molecule and the position of the Fermi energy [5,6,7]. The I-V curves exhibit a wealth of different behaviors ranging from simple ohmic to step-like non-linearities. In this contribution we present some recent theoretical work [8] where the role of the electrostatic potential, electron-electron repulsion and state localization is analyzed and the results compared to experimental conductance spectra.

References:

1. "Molecular Electronics", edited by J. Jortner and M. A. Ratner (Blackwell, London, 1997); "Atomic and Molecular Wires", edited by C. Joachim and S. Roth (Kluwer Academic, Dordrecht, 1997); D. Ferry and S. M. Goodnick, "Transport in Nanostructures" (Cambridge University Press, New York, 1997).
2. Y. Imry and R. Landauer, *Rev. Mod. Phys.* **71**, S306 (1999)
3. V. Mujica, M. Kemp and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **101**, 6849 (1994); V. Mujica, M. Kemp and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **101**, 6856 (1994).
4. S. Datta, "Electronic Transport in Mesoscopic Systems", (Cambridge University Press, New York, 1995).
5. V. Mujica, M. Kemp A. Roitberg and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **104**, 7296 (1996).
6. N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **55**, 4113 (1997).
7. W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifengerger, J. I. Henderson and C. P. Kubiak, *J. Chem. Phys.* **109**, 2874 (1998).
8. V. Mujica, A. Roitberg, M. A. Ratner; Molecular Wire Conductance: Electrostatic Potential Spatial Profile. Submitted to *J. Chem. Phys.*

MOLECULAR SURFACE CALCULATION AND ITS USE IN MOLECULAR RECOGNITION

Bernard Maigret¹ (PQ) and Wensheng Cai² (PQ)

*(¹) UMR CNRS/UHP 7565 "Structure and Reactivity in Complex Molecular Systems",
Henri Poincaré University, Nancy, France*

*(²) Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology of China
(USTC), Hefei, China .*

The structural models of complexes due to biomolecule-biomolecule or biomolecule-small molecule associations are important for understanding the nature of the interaction between partners, especially in the field of computer-aided molecular design. X-ray structures of complexes between proteins and their ligands showed that surface complementarity appears to be an important factor to be considered in docking studies. Surface complementarity may incorporate information not only about the shape of the molecules, but also about the chemical and electronic nature of the chemical moieties involved in the interaction. Therefore, representations of molecular surfaces are very useful in studying docking complementarity and several methods have been developed to compute or approximate the molecular surface.

Spherical harmonic molecular surfaces are simplified representations for molecular surfaces using expansions of spherical harmonic functions. The advantage of this method is that shape description can be treated rigorously, thus allowing a quantitative measure of shape difference. These surfaces allow computation and computer graphic studies of the relationship between functionally important molecular properties, such as electrostatic potential and molecular flexibility. Also, we can take potential surfaces as input data, and in this case, the spherical harmonic surface can be used as a constraint for atoms in molecular mechanics. The spherical harmonic technique can also offer a fast way to find complementary surface regions. In molecular docking problem, this technique can be easily used to find a list of promising conformations form candidates which can be used for more accurate calculations.

But this technique requires a "starlike" surface as starting point, i.e., the surface must be single valued with respect to rays starting from the chosen origin inside the surface. To solve this problem we propose an approach that starts with thew triangular mesh distributed on an ellipsoidal or a sphere embraced the molecule and deforms it to approximate the molecular surface. During this stepwise deformation procedure, it is ensured that each ray from the origin intersects the triangle on the surface at only one point.

The spherical harmonic surfaces calculated his way have several applications. The primary application is geometric fitting using surface coordinates or the spherical harmonic expansion coefficients. Superposition of two harmonic surfaces can be done by rotating one of the surfaces around a given origin. The rotation of molecular surfaces can be simulated by rotating only the expansion coefficients. Other properties defined on the surface, such as electrostatic potentials and hydrophobicity can also be expressed by spherical harmonic expansions. Additionally, parametric representations allow real-time visualization of motion of protein surfaces. We will present several examples showing the advantage of our method, its limitations and possible expansions.

DETERMINAÇÃO TEÓRICA DE PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE SOLVENTES E POLÍMEROS

José André T. Azevedo (PG), Márcio J. E. de M. Cardoso (PQ) e Edilson C. da Silva (PQ)*

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ

CT, Bloco A, sala 408, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brasil.

** ecds@chaer.iq.ufrj.br*

O conhecimento e determinação de energia de coesão é de extrema importância em estudos envolvendo sistemas formados por polímeros e solventes, uma vez que está relacionada a importantes propriedades como parâmetros de solubilidade e miscibilidade, propriedades adesivas, tensão superficial, tensão interfacial, pressão osmótica e viscosidade.

Pode-se considerar que a energia de coesão é constituída de três componentes: dispersão, interações dipolares e de ligação hidrogênio. A energia de coesão, no caso de solventes, experimentalmente, pode ser obtida através da seguinte expressão:

$$E_{\text{coesão}} = \Delta H_{\text{vap}} - RT$$

onde ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização, R é a constante dos gases e T a temperatura. Outros métodos empíricos também podem ser usados na determinação da energia de coesão.

No caso de polímeros, por não vaporizarem sem ocorrer decomposição, sua determinação não possui medida direta através da entalpia de vaporização (como é possível para solventes), sendo necessário então o uso de determinações empíricas. Também existem métodos teóricos baseados na teoria de contribuição de grupos.

Dessa forma, fica clara a importância da determinação da energia de coesão, não somente pela inter-relação entre a mesma e diversas propriedades relevantes para sistemas de polímeros e solventes, mas também pela relativa dificuldade encontrada quando o objetivo é obter tal propriedade especificamente vinculada a polímeros.

Este trabalho, portanto, propõe uma metodologia teórica para obtenção da energia de coesão para sistemas formados por solventes e polímeros, visando o estudo de suas parcelas separadamente. No presente trabalho apresentamos o estudo da parcela de dispersão. Para tal, estão sendo utilizadas técnicas de mecânica e dinâmica molecular, e também algoritmos baseados na metodologia de Monte Carlo.

São investigados compostos como: estireno, butadieno, etileno, propileno, isobutileno, 1-buteno, butano, propano, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, nonano, benzeno, tolueno, di-etil-pentano, di-metil-propano e xilenos. Os resultados são analisados e comparados com valores obtidos por métodos teóricos, empíricos e experimentais, para assim se chegar à validação da metodologia proposta.

(CAPES)

A STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP STUDY OF LAPACHOL AND SOME DERIVATIVES OF 1,4-NAPHTHOQUINONES AGAINST CARCINOSARCOMA WALKER 256

S. Subramanian (PQ)

Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, PB, Brazil)

M.M.C. Ferreira (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP, Brazi

and Milan Trsic (PQ)

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP, Brazil

Keywords: MNDO-AM1-SCF-MO; Lapachol; PCA, HCA, KNN, SIMCA.

AM1 semiempirical molecular orbital calculations were carried out on lapachol and several derivatives of 1,4-naphthoquinone in order to investigate possible relationships between electronic structural parameters and activity against carcinosarcoma Walker 256 (W256). It was found that, among the calculated electronic indices, the HOMO (highest occupied molecular orbital) coefficients for carbon atoms of the side-chain double bond have a significant influence in the activity, while the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) apparently have no importance.

Exploratory data analysis through hierarchical cluster (HCA) and principal component analysis (PCA) showed a clear separation of the active compounds from the inactive ones. The activity against W256 probably involves a mechanism wherein the quinone acts as a reducing agent through the participation of the π -electrons of the side-chain double bond. A classification study with respect to structure-activity using KNN (K-nearest neighbors) and SIMCA (soft independent modeling of class analogy), two established chemometric methods of pattern recognition, have been used to predict activity for another series of lapachol derivatives.

**VIBRATIONAL PREDISSOCIATION OF I_2 -Ne_n (n = 1,2).
A QUASICLASSICAL DYNAMICAL STUDY***Jesus Rubayo Soneira (PQ)**Instituto Superior de Ciencias y Tecnologia Nucleares**Ciudad Habana, Habana 10600, Cuba*

The vibrational predissociation dynamic of the I_2 (B,v)-Ne_n (n=1,2) complexes is investigated for several vibrational levels of I_2 , using a quasiclassical approach. A potential surface for the complexes is proposed and used in the calculations which is fitted with a quantum model in order to reproduce the experimental lifetimes available. The time evolution of the population of nascent I_2 fragments is calculated. A model is proposed which reproduces the results of the classical trajectories and allows to obtain the lifetimes associated with the dissociation of the van der Waals bonds. The classical lifetimes are higher in general than the experimental ones of Zewail and co-workers. The classical method appears to overestimate mechanisms of energy redistribution between the modes, which slow down the dissociation of the cluster. However, the behavior of the lifetimes with the initial iodine vibrational excitation is in very good agreement with experiment.

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO FÁRMACO-RECEPTOR

Anderson Coser Gaudio (PQ)

Depto. de Física - Centro de Ciências Exatas - Universidade Federal do Espírito Santo

Desde o final do século passado que se associa a atividade biológica específica (mediada por receptor farmacológico) às propriedades físico-químicas do fármaco, como por exemplo a atividade narcótica associada ao coeficiente de partição óleo/água. Em meados da década de sessenta, Hansch propôs que o nível de atividade farmacológica específica poderia ser representada através de um modelo matemático simples, envolvendo propriedades lipofílicas, eletrônicas, polares e estéricas da molécula do fármaco. Esse modelo tem-se mostrado correto ao longo do tempo e o desenvolvimento de equipamentos e técnicas de visualização gráfica do ambiente do receptor aumentou a confiança nesse modelo. Foi justamente a disponibilidade de dados cristalográficos envolvendo a estrutura de macromoléculas em complexo com moléculas bioativas e o desenvolvimento de computadores e programas aplicativos que disseminaram a utilização dos métodos de simulação.

São muitos os processos físico-químicos que podem ser simulados através de computador. Em química medicinal, a possibilidade de executar simulações computacionais do processo de interação entre um fármaco e seu receptor farmacológico abriu novos horizontes para uma melhor compreensão desse fenômeno.

São muitas as possíveis aplicações das técnicas de simulação computacional à interação fármaco-receptor, como por exemplo a dedução da conformação bioativa do fármaco, o estudo da intensidade das forças de interação que ocorrem entre a molécula do fármaco e os grupos químicos do receptor, a viabilidade do transporte do fármaco até o seu local de ação, a estimativa da variação da energia livre do processo de interação fármaco-receptor, o estudo do processo de solvatação do fármaco e do receptor antes e após a ocupação do sítio receptor (variação da entropia de solvatação), etc.

Os principais métodos utilizados na simulação da interação fármaco-receptor são o método de Monte Carlo e a simulação da dinâmica molecular. A evolução da simulação no método de Monte Carlo não apresenta caráter temporal. A evolução da configuração do sistema é decidida através do sorteio de números aleatórios. Em dinâmica molecular, uma vez que sejam definidas as condições iniciais do sistema, pode-se prever a configuração do sistema em qualquer instante de tempo, seja no futuro ou no passado, através da integração das equações de movimento do sistema (Segunda Lei de Newton).

É fato conhecido que a maior limitação encontrada nesse campo refere-se à ainda limitada capacidade de processamento e gerenciamento da imensa quantidade de dados referentes às posições, forças, acelerações, velocidades, etc, de cada átomo presente no sistema no curso de uma simulação como, por exemplo, a da dinâmica molecular. Numa situação real, enfrentada pelo autor há alguns anos, em que havia a necessidade de simular a dinâmica molecular da enzima timidina-cinase do vírus herpes simples, enzima dimérica em que cada monômero possui 376 aminoácidos, imersa em água em condições periódicas de fronteira, o número de átomos a serem considerados na simulação chegou à casa dos trezentos mil, o que, nas condições disponíveis à época, inviabilizou a simulação. Por conseguinte, quase sempre há necessidade de recorrer-se a simplificações e aproximações com o objetivo de diminuir o tamanho e a complexidade do sistema e a quantidade de passos de simulação.

(PRPPG-UFES e CNPq)

A THEORETICAL STUDY OF THE METHYL AND ALDEHYDIC TORSION FIR SPECTRA FOR SYMMETRIC PROPANAL ISOTOMERS

Yves G. Smeyers (PQ)¹, M. Villa (PQ)^{1,2}, V. II. UC (PQ)² and A. Vivier-Bunge (PQ)²

1 Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C.

Serrano, 123 - 28006 Madrid, Spain

2 Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana

Iztapalapa, 09340 Mexico, D.F., Mexico

Keywords: non-rigid molecules, large amplitude vibration modes, ab-initio FIR spectrum determination, propanal isotopomer FIR torsion spectra.

In this communication the techniques developed by us for propanal (*J.Chem.Phys.* (1998), **109**, 2279) are extended to its symmetric isotomers. In the former paper the potential energy surface for the simultaneous methyl and asymmetric aldehydic torsions in propanal was calculated at RHF/MP2 level using the 6-311(3df,p) basis set. The fit of the energy values to symmetry adapted functional forms was carried out by using only the 28 energy values which retain the C_6 dynamical symmetry of the methyl group in the optimization procedure.

With this potential, as well as with the kinetic parameters and the electric dipole moment variations, the FIR frequencies and intensities for the methyl and aldehyde torsions of seven symmetric isotopomers of propanal were determined theoretically using two-dimensional calculations. The calculated spectra of propanal and three of its isotopomers were compared with the available experimental data. It is seen that the calculations for the *cis* conformer satisfactorily reproduce the aldehyde and methyl torsion spectra, and furnish also methyl torsionally excited progressions for the aldehyde torsion modes. The methyl torsion frequencies are especially well reproduced when the methyl group is non-deuterated. The small deviations encountered for the deuterated compound are probably due to some mass effects, such as the zero vibrational correction or the coriolis forces, which are not taken into account in the present calculations. Finally, the influence of the deuteration on the intensities is discussed.

CINQUENTA ANOS DO ORBITAL METÁLICO

Antonio C. Pavão (PQ)

Departamento de Química Fundamental, UFPE

Há 50 anos, L. Pauling formulou uma descrição das forças interatômicas em metais e mostrou que a ligação metálica está muito diretamente relacionada à ligação covalente comum (emparelhamento de elétrons). No metal, todos ou a maioria dos elétrons externos dos átomos, incluindo os elétrons d no caso dos metais de transição (e não apenas os elétrons s), tomam parte na formação da ligação. Os elétrons de cada átomo estão envolvidos com aqueles dos átomos vizinhos numa interação que pode ser descrita pela formação de uma ligação covalente, sendo que as ligações são ressonantes entre as posições disponíveis. Para a ocorrência da ressonância não-sincronizada entre as ligações químicas, Pauling introduziu o conceito de *orbital metálico* e, baseado principalmente em argumentos empíricos, pode fornecer explicações simples para a condutividade elétrica, o magnetismo 3d e mais recentemente para a supercondutividade a altas temperaturas nos óxidos do tipo 123. Atualmente, através de cálculos *ab-initio* VB, já podemos confirmar, por primeiros princípios, a importância do orbital metálico e o caráter covalente da ligação metal-metal. Podemos também mostrar que a teoria da ressonância não-sincronizada e cálculos de orbitais moleculares podem ser utilizados com sucesso para descrever diversos fenômenos envolvendo transferência de elétron: a fotocondutividade em halletos de metais 3d, a dissociação de moléculas diatômicas em superfícies de metais de transição, a formação da molécula de O₄, a carcinogênese química e outros exemplos que exploraremos na palestra neste X SBQT.

O MÉTODO DE FRAÇÕES CONTINUADAS APLICADO EM ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS

Evandro Marcos Sidel Ribeiro[‡] (PQ), *Luiz Eugênio Machado*[†] (PQ), *Mu-Tao Lee*[§] (PQ)
e *Luiz Marco Brescansin*[‡] (PQ).

[‡]*Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, 13083-970, Campinas, SP, Brasil*

[†]*Departamento de Física, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil*

[§]*Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil*

O método de frações continuadas (MCF) aplicado em física atômica foi originalmente proposto por Horáček e Sasakawa [1] para estudos de espalhamento de elétrons por átomos na formulação mono-canal. O MCF foi estendido, por Lee *et al.* [2], para estudos de espalhamentos de elétrons por moléculas lineares tanto na formulação mono- como multi-canal. Nos últimos anos várias aplicações do MCF a estudos de espalhamento elástico e inelástico de elétrons por átomos e por moléculas lineares têm mostrado que este método é capaz de fornecer bons resultados de seções de choque a energias baixas e intermediárias [2]. A extensão do MCF para o espalhamento de elétrons por sistemas poliatômicos foi realizada recentemente [3] e com isto novas pesquisas estão sendo realizadas.

Nesta comunicação apresentamos algumas características do MCF, tais como: formalismo mono-canal, método iterativo (não sendo um método variacional o MCF não utiliza bases de funções tentativas) e características numéricas. Serão apresentadas também características das pesquisas que estão sendo desenvolvidas atualmente, com base na nova extensão do MCF.

Inicialmente, esta nova extensão do MCF está sendo aplicada para cálculos de seções de choque do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de camada fechada na aproximação estático-troca. Durante o Simpósio, serão apresentados alguns resultados de seções de choque diferenciais (SCD) para estes processos.

Sabe-se que em estudos de espalhamento de elétrons por moléculas polares torna-se necessária uma descrição acurada tanto dos potenciais de curto como de longo alcance, o que leva a dificuldades de convergência nas expansões em ondas parciais. Uma das pesquisas em andamento é a inclusão da chamada “correção de Born-Closure” (BC) nos cálculos de SCD. No Simpósio serão apresentados resultados de cálculos de SCD considerando BC.

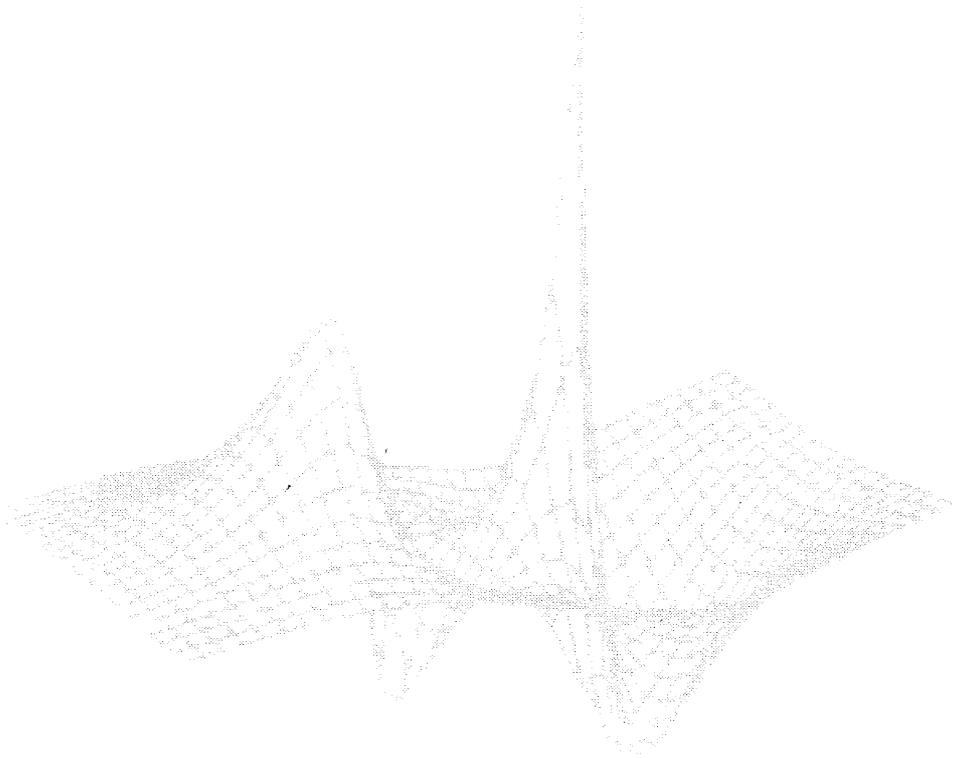
Uma outra pesquisa que está sendo desenvolvida está relacionada com a consideração de potências de absorção e de polarização na interação e^- -molécula. A extensão do MCF para moléculas não lineares realizada recentemente possibilitará (devido às características do algoritmo), pela primeira vez, a inclusão do efeito de absorção (através de potencial local modelo) diretamente no procedimento iterativo. O efeito de polarização também será incluído através de um potencial modelo. Detalhes teóricos destes procedimentos estarão sendo apresentados no Simpósio juntamente com resultados parciais de SCD.

[1] J. Horáček and T. Sasakawa; *Phys. Rev. A* **28** 2151 (1983).

[2] M.-T. Lee, M. M. Fujimoto, T. Kroin and I. Iga; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** L425 (1996) e referências citadas.

[3] E. M. S. Ribeiro; “*Aplicação do Método de Frações Continuadas ao Espalhamento de Elétrons por Moléculas Poliatômicas*” – Tese de Doutorado DF-UFSCar, defendida em março de 1999.

X SBQT
Caxambu, 1999



Resumos dos Painéis

ESTUDO DA β -CASEÍNA BOVINA EM INTERFACE LÍPIDE-ÁGUA POR MODELAGEM MOLECULAR

Marta M. Cassiano (PQ) e José A. G. Arêas (PQ)

Departamento de Nutrição, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo

A β -caseína é uma proteína do leite, bastante utilizada na indústria alimentícia por sua propriedade de formar e estabilizar emulsões. Embora seu estudo tenha se intensificado recentemente, informações estruturais a respeito desta proteína são ainda controversas. Como a β -caseína não é cristalizável, seus estudos estruturais são baseados em algumas técnicas espectroscópicas e em algoritmos de predição. Enquanto na região do terminal-N está concentrada praticamente toda a carga líquida da β -caseína, a região do terminal-C é altamente hidrofóbica, com vários resíduos apolares, conferindo à β -caseína uma natureza anfifílica. Neste trabalho, propriedades estruturais da β -caseína estão sendo investigadas por meio de técnicas de modelagem molecular utilizando o programa THOR, que permite o estudo da dinâmica de proteínas em solventes e em regiões interfaciais solvente/membranas lipídicas. A partir de uma conformação sugerida na literatura, foi realizada uma simulação de dinâmica da β -caseína, inicialmente em meio aquoso e então na presença de uma interface separando os meios aquoso e lipídico. Os resultados da simulação reproduziram o comportamento anfifílico da β -caseína. A proteína, que inicialmente encontrava-se em repouso no meio aquoso, deslocou-se para o meio lipídico, fixando-se junto à interface de separação dos meios. A análise conformacional da β -caseína durante a dinâmica indica que no interior da membrana a proteína evolui para conformações mais estruturadas.

(FAPESP e EEC)

**CHECKING IDENTICAL MOLECULES AND EQUIVALENT ATOMS A FAST
EXACT ISOMORPHISM-AUTOMORPHISM ALGORITHM***Edgardo García (PQ)**Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química, Universidade de Brasília,
Brasília DF 70910-900, Brasil*

In many computer chemistry applications there is a need for algorithms that verify identical molecular structures (isomorphism) or equivalent atoms in a molecule (automorphism). These are specially important in chemical data bases, automatic structure generators, and most applications that requires computer manipulation of chemical structures and reactions. Exact algorithms are based on atom-atom matching, one structure is superimposed onto another. Due to the large number of possible atom-atom superposition these algorithms are usually inefficient. In this work a new fast exact algorithm is described. It is based on an atom-atom matching algorithm already described in the literature [ref.1]. The efficiency of the original algorithm was greatly increased by use of a combined breath-depth-search technique and a new atomic descriptor. Computer times were lowered by factors as big as 10 to 100 times in some cases, depending on symmetry and cyclic complexity of the structures. A test set with molecules containing from 5 to 51 atoms, and large structural diversity was used to test algorithm's behavior. Employing the modifications described above the general efficiency of the algorithms was improved and it's previous dependence on structural complexity considerably lowered. The present algorithm can now be employed in routine use on personal computers and was tested with automatic structure generators containing thousands of entries [ref.2] giving excellent performance.

References

1. E. Garcia and L.M. Reyes, PROLOG representation of molecular structures and pattern recognition, *Journal of Molecular Structure (TEOCHEM)*, 282, 175-185, 1993.
2. E. Garcia and G.S. Maciel, Geração de cargas parciais atômicas para campos de força baseada em fragmentos moleculares, IX SBQT, Caxambú MG, Brasil, 1997.

ALGUMAS CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DE CÁLCULOS DIRAC-FOCK

*F. E. Jorge (PQ), A. Canal Neto (PG), P. R. Librelon (PG), E. P. Muniz (PG) e
R. Colistete Júnior (PG)*

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo

Neste trabalho, geram-se funções de ondas para átomos de camada fechada de He ($Z=2$) até No ($Z=102$), que podem ser usadas em cálculos atômicos e moleculares relativísticos. Comparam-se as energias totais Dirac-Fock-Coulomb obtidas por nós com aquelas calculadas com bases geradas através de outras aproximações. Além disso, para vários átomos de He até Hg ($Z=80$), verificam-se que nossas energias totais Dirac-Fock-Coulomb são mais estáveis que as correspondentes obtidas com cálculos numéricos de diferença finita. Sugere-se uma nova sistemática para gerar bases Gaussianas relativísticas.

(CNPq)

ESTUDO DA OXIDAÇÃO DO VO²⁺ E VO₂⁺ NA PRESENÇA DO ÁCIDO ACETOIDROXÂMICO EM MEIO AQUOSO A PARTIR DE CÁLCULOS DFT

¹José Mauro da S. Santos (PQ), ²Eucler B. Paniago (PQ),

³Sandra Carvalho (PQ), e ^{3a}Hélio A. Duarte (PQ).

¹Depto de Ciências Naturais, FUNREI, ²Depto de Química-ICEB, UFOP, ^aLQCM

³Depto de Química-ICEX, UFMG.

Palavras chave: DFT, Ácidos hidroxâmicos, Óxidos de vanádio.

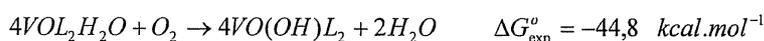
A interação do ácido acetoidroxâmico (HL) com os íons VO²⁺ e VO₂⁺, visando compreender a oxidação do V(IV) a V(V), foi estudada a partir de cálculos de Funcional de Densidade (DFT). Para cada uma das espécies formadas nesses dois sistemas, todos os tautômeros foram calculados, suas geometrias foram totalmente otimizadas e análise vibracional realizada. Os cálculos foram feitos utilizando o método LCGTO-KS-DF implementado no programa deMon (vs. 3.4). A aproximação do gradiente generalizado do funcional de troca-correlação devido à Becke e Perdew (GGA-BP) foi utilizado e o conjunto de base de orbitais DZVP desenvolvidos explicitamente para cálculos DFT.

Por um lado, os ácidos hidroxâmicos apresentam atividade antibiótica e são agentes antitumorais, fungistáticos e fatores de crescimento e de divisão das células. Por outro, íons oxovanádio(IV) e oxovanádio(V) são inibidores em potencial de certas fosfatases, kinases, fosfotransferases, nucleases, entre outras enzimas. A maior parte da bioquímica do vanádio está relacionada com a oxi-redução e a química de coordenação deste elemento.

Estudos potenciométricos, espectrofotométricos e de ⁵¹V NMR mostraram que complexos neutros do tipo 1:1 e 1:2 metal/ligante, ambos contendo V(V), e 1:2 metal/ligante contendo V(IV) são formados em solução aquosa na faixa de pH entre 3 - 5. Observou-se ainda que o V(IV) é oxidado a V(V) em atmosfera de oxigênio e que o processo de oxidação é catalisado pela presença do ácido acetoidroxâmico.

Cálculos de Funcional de Densidade mostram que as espécies neutras mais estáveis correspondem a VO(OH)₂L e VO(OH)L₂ para os complexos de V(V). Estas espécies apresentam um dos grupos oxos protonado devido à transferência intramolecular de um hidrogênio da molécula de H₂O ligante ou do HL. O complexo VOL₂H₂O de V(IV) apresenta uma molécula de H₂O como ligante na esfera de coordenação do metal.

A partir do potencial de oxidação do V(IV) em meio aquoso e das constantes de estabilidade dos complexos formados foi possível estimar a ΔG^o para o processo de oxidação do complexo de V(IV) em meio aquoso pelo oxigênio dissolvido no meio:



O valor estimado a partir de cálculos DFT para este processo é de ΔG^o = -46,2 kcal.mol⁻¹, em excelente acordo com o valor experimental. As espécies intermediárias e o mecanismo de oxidação serão também discutidos neste trabalho.

(CENAPAD-MG/CO, CNPq, FAPEMIG)

**BASE UNIVERSAL PARA ÍONS POSITIVOS E NEGATIVOS GERADA PELO
MÉTODO COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK**

P. A. Fantin (PG) e F. E. Jorge (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo

Através do método coordenada geradora Hartree-Fock (HF), gera-se um único conjunto de base de funções tipo Slater precisa para os cátions He^+ - Xe^+ e ânions H^- - I^- . Neste método, as equações de Griffin-Hill-Wheeler-HF são integradas numericamente através da técnica de discretização integral. Calculam-se as energias totais do estado fundamental desses íons e, a seguir, comparam-se como os melhores resultados da literatura. Para todos íons estudados, as diferenças entre nossas energias e os correspondentes valores obtidos através de cálculos numéricos HF são sempre menores que 6,9 milihartree. Para alguns cátions, verificam-se que os potências de ionização calculados aqui estão em boa concordância com os valores experimentais.

(CNPq)

MÉTODO COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK MELHORADO PARA SISTEMAS MOLECULARES

R. Centoducatte^a (PQ), F. E. Jorge^a (PQ) e E. V. R. de Castro^b (PQ)

^a*Departamento de Física*

^b*Departamento de Química*

Universidade Federal do Espírito Santo

Propõe-se um método coordenada geradora Hartree-Fock (HF) melhorado para sistemas moleculares. Resolvem-se as equações de Griffin-Hill-Wheeler-HF através da técnica de discretização integral. O método é implementado no programa GAMESS e, a seguir, utilizado para calcular algumas propriedades das moléculas de H₂, Li₂ e LiH. Para essas moléculas, empregam-se uma seqüência de bases de funções Gaussianas para explorar a precisão que se pode alcançar com este método. Para todos sistemas estudados, verifica-se que nossas energias totais HF são melhores que aquelas obtidas com bases Gaussianas geradas através de outras aproximações, e aproximadamente iguais àquelas calculadas com um método numérico HF. Calculam-se outras propriedades moleculares e comparam-se com resultados relatados na literatura.

(CNPq)

**UM CONJUNTO DE BASE UNIVERSAL PARA OS ÍONS POSITIVOS E
NEGATIVOS DE H ATÉ Xe**

M. L. Franco (PG) e F. E. Jorge (PQ)
Departamento de Física
Universidade Federal do Espírito Santo

Utiliza-se o método coordenada geradora Hartree-Fock (HF) para gerar uma base universal Gaussiana para os íons positivos He^+ - Xe^+ e os negativos H^- - I^- . Para todos os íons estudados, nossas energias totais são melhores que as correspondentes calculadas com um conjunto de base universal menor, gerado anteriormente. Para os cátions de He^+ até Xe^+ e os ânions de H^- até I^- , a maior diferença entre as correspondentes energias totais calculadas neste trabalho e através de um método numérico HF é sempre menor que 7,850 milihartree.

(CNPq, CAPES)

**ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO
1,1-DIFLUOROETILENO**

Alexander Martins da Silva (PG), Edilson Clemente da Silva (PQ), Graciela Arbila (PQ)
Instituto de Química da UFRJ, Cidade Universitária, CT, Bloco A, sala 412
21949-900 Rio de Janeiro, RJ

Neste trabalho foram obtidos, através de um estudo teórico, a descrição de um possível mecanismo da reação de decomposição térmica do 1,1-difluoroetileno (1,1-DFE), além do cálculo das velocidades específicas. Através de cálculos *ab initio* em níveis MP2, B3PW91, B3LYP, CISD e MCSCF, obteve-se o caminho de energia mínima que conecta as regiões de reagente, estado de transição e produtos. O cálculo das velocidades específicas foram obtidas pela Teoria do Estado de Transição convencional (TST) e variacional canônica e microcanônica (CVT e ICVT, respectivamente). Para o cálculos das velocidades específicas CVT e ICVT utilizou-se o Método de Dinâmica Direta. Neste método foram utilizadas informações de estrutura eletrônica de alguns pontos do caminho de energia mínima. Os valores calculados de velocidades específica, obtido numa faixa de temperatura de 1000-1500K, estão dentro da faixa de incerteza dos valores experimentais.

(CNPq)

**ANÁLISE ESTRUTURAL DA ÁGUA LÍQUIDA PELO MÉTODO DE MONTE
CARLOS REVERSO***F.L.B. da Silva (PQ)**Physical Chemistry II, University of Lund, S-221 00 Lund, Suécia**fernando@signe.teokem.lu.se**W. Olivares (PQ)**QUIFIS, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela**wilmer@ciens.ula.ve**L. Degrève (PQ)**Grupo de Simulação Molecular, FFCLRP-USP, 14040-901 Ribeirão Preto, S.P., Brasil**leo@obelix.ffclrp.usp.br*

O método Monte Carlo reverso, MCR, é uma técnica relativamente nova de modelagem molecular. Sua fundamentação teórica está em desenvolvimento e poucas vezes foi aplicada a sistemas moleculares. Este método pretende identificar a estrutura tridimensional de uma fase líquida ou de uma fase sólida a partir das funções de distribuição ou dos fatores de estrutura, por meio da localização de conjuntos de pontos no espaço que, na média, reproduzam corretamente as funções de entrada. As configurações geradas por MCR podem ser usadas para outras análises como, por exemplo, a obtenção de maiores detalhes estruturais a partir dos dados experimentais de difração. Recentemente um novo algoritmo, MCRSSAJ, foi proposto¹⁻³, no qual se tira vantagens do emprego de amostragens extensas que permitem evitar as restrições que devem ser introduzidas arbitrariamente na técnica tradicional para evitar divergências indesejáveis. Em particular, sistemas moleculares simples ou complexos não respondem satisfatoriamente à técnica usual enquanto que, nos resultados que apresentamos, MCRSSAJ se mostra extremamente eficiente quando aplicado à água líquida. Foram usadas como funções de entrada as funções de distribuição radial geradas por simulações moleculares (Monte Carlo e dinâmica molecular) e funções experimentais para comprovar as características do método como auxílio na interpretação de dados de difração. Em todos os casos, a estrutura do meio foi corretamente encontrada, o que foi verificado pelo ajustamento encontrado das funções de distribuição calculadas e pela estrutura da rede de ligações de hidrogênio obtida. As energias, determinadas usando um modelo de água, da estrutura estão em boa concordância com os dados experimentais.

¹da Silva F.L.B., Svensson B., Åkesson T., Jönsson B., *J.Chem.Phys.*, **109**, 2624 (1998)

²da Silva F.L.B., Svensson B., Åkesson T., Jönsson B., *J.Chem.Phys.*, no prelo.

³Olivares W., da Silva F.L.B., Degrève L., em redação.

ASSOCIAÇÕES MULTI-IÔNICAS EM NaCl AQUOSO 1M*L. Degrève (PQ)**Grupo de Simulação Molecular, FFCLRP, Universidade de São Paulo,
14040-901 Ribeirão Preto, SP*

Recentemente¹ foi detectado em soluções aquosas de NaCl 1M a 25C uma alta incidência de associações entre íons de mesma carga ou não com surpreendente estabilidade. Foi detectado também que íons associados em pares devem pertencer à clusters mais extensos². Para realizar um estudo sistemático destes clusters, as trajetórias iônicas foram analisadas e associações entre íons identificadas quando dois íons contribuíam para o primeiro pico da sua função de distribuição radial. Foram analisados somente os clusters conectados de 3, 4 e 5 íons nos quais a partição dos ânions e cátions são de 42.7 e 69.7; 5.0 e 4.8; 10.8 e 7.2% respectivamente. Estes números mostram claramente que clusters não são mais conectados quando um íon é removido. Os clusters de 3 íons mais estáveis são todos unicamente conectados apresentando vidas médias e tempos máximos observados (ps) de : 0.27/3.72 [(Cl⁻)₃], 0.71/14.2 [Cl⁻-Na⁺-Cl⁻], 0.15/35.7[Na⁺-Cl⁻-Cl⁻], 0.054/53.5 [Na⁺-Na⁺-Cl⁻]. No caso dos clusters de 4 íons, o cluster mais observado e de tempo de vida maior é o cluster cíclico duplamente conectado Na⁺-Cl⁻-Na⁺-Cl⁻ com tempos de 1.125/7.8 ps. No caso de clusters de 5 íons, os mais freqüentes e estáveis são clusters de carga líquida +1 e -1 com tempos de vida média de até 0.99ps e tempo máximo de vida de 7.04 ps. Estes resultados mostram que associações entre muitos íons não são desprezíveis, podendo existir durante intervalos de tempo superiores ao ps que é a ordem de grandeza dos tempos de relaxação nas soluções eletrolíticas.

¹ L. Degrève, F.L.B. da Silva, *J.Chem.Phys.*, **110**, 3070 (1999), *J.Mol.Liq.*, no prelo.

² L. Degrève, F.L.B. da Silva, *J.Chem.Phys.*, **111**, *** (1999), no prelo

(FAPESP, CNPq)

ESTRUTURA DE SOLVATAÇÃO DE ÍONS MUITO ASSOCIADOS EM UMA SOLUÇÃO AQUOSA CONCENTRADA

Fernanda Marur Mazzé (IC), Davi Serradella Vieira (IC), Léo Degrève (PQ)
Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto, SP-Brasil

Palavras-chave: simulação molecular, pares iônicos, funções de distribuição

A grande importância da água e das soluções eletrolíticas aquosas faz com que o entendimento das propriedades destes sistemas seja essencial no desenvolvimento de teorias e aplicações, tais como purificação de líquidos, catálises homogêneas e heterogêneas, processos de transporte, processos biofísicos, na cinética e mecanismos de reações em solução, reações de transferência de cargas, etc. Um dos aspectos que mais contribui para entender essas propriedades é a estrutura do solvente ao redor dos íons e como tal estrutura difere daquela da água pura. Neste trabalho, dirigimos o estudo para a estrutura de solvatação de íons fortemente solvatados e muito associados, no caso Li^+ e F^- , baseando-se em funções de distribuição obtidas a partir de simulação por dinâmica molecular no ensemble NVT. O sistema estudado consiste de uma solução 1.0M de LiF , contendo 16 pares de íons e 968 moléculas de água modelo TIP4P, à temperatura de 298K. Os resultados obtidos, quando comparados com os gerados à diluição infinita mostram que as posições dos máximos e mínimos da função de distribuição radial íon-oxigênio e íon-hidrogênio permaneceram inalterados, enquanto que as intensidades dos máximos tornaram-se bem menores à alta concentração. As orientações relativas das águas em relação aos íons também não apresentaram mudanças significativas, enquanto que pares de moléculas de água das camadas de solvatação dos íons tiveram grandes alterações em suas posições e orientações relativas. Destas análises, concluímos que a concentração iônica tem grande influência na estrutura de solvatação, uma vez que há considerável diminuição no número de moléculas de água nas camadas de solvatação, o que sugere a grande ocorrência de pares iônicos.

¹ L.Degrève, V.M. de Pauli, M.A.Duarte, *J.Chem Phys.* **106**, 2 (1997)

ESTRUTURA DE SOLVATAÇÃO DOS AMINOÁCIDOS TIROSINA E FENILALANINA EM MEIO AQUOSO

Marcos Roberto Lourenzoni (PG), Léo Degreve (PQ)

Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14090-901 Ribeirão Preto, SP – Brasil.

Os 20 aminoácidos, que se combinam para formar proteínas com propriedades e atividades extremamente diferentes, são freqüentemente referidos como aminoácidos padrões. Todos têm, ligados a um mesmo átomo de carbono, C*, um grupo carboxila, um grupo amina, um átomo de hidrogênio e uma cadeia lateral, R (figura 1). Os aminoácidos diferem entre si apenas pelo grupo R. As propriedades dos grupos R variam amplamente pois existem grupos hidrofóbicos, hidrofílicos, não polares, alifáticos, carregados negativamente, carregados positivamente e grupos aromáticos não carregados polares. Conseqüentemente o conhecimento das propriedades ácido-base dos aminoácidos é muito importante no entendimento das propriedades físicas e químicas das proteínas porque elas contribuem para definir as interações com o solvente e conseqüentemente a estrutura local na vizinhança imediata dos aminoácidos. Neste trabalho, apresentamos a estrutura de solvatação de dois aminoácidos: tirosina e fenilalanina. A tirosina possui em seu grupo R um anel aromático ligado a uma hidroxila e a fenilalanina possui em seu grupo R um anel aromático. O sistema é constituído de um aminoácido no centro de uma caixa cúbica, com dimensão de 30 Å. São utilizados 850 moléculas de água a 298K. O modelo de água é o SPC e para o aminoácido e para as suas interações com a água o modelo de potencial utilizado é o campo de força GROMOS¹. Este sistema foi submetido à simulação por dinâmica molecular no ensemble NVT com tempo de integração 10⁻¹⁶s e 10⁶ passos. As funções de distribuição radial, átomos do aminoácido-hidrogênio FDR(H) e átomos-oxigênio FDR(O), mostram alguns picos bem definidos a distâncias apropriadas para a formação de ligação de hidrogênio. Estas ligações podem ser observadas ao redor dos grupos amina, carboxila e hidroxila, do grupo R, para a tirosina. Não é observado ligação de hidrogênio no grupo R da fenilalanina.

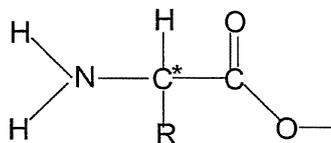


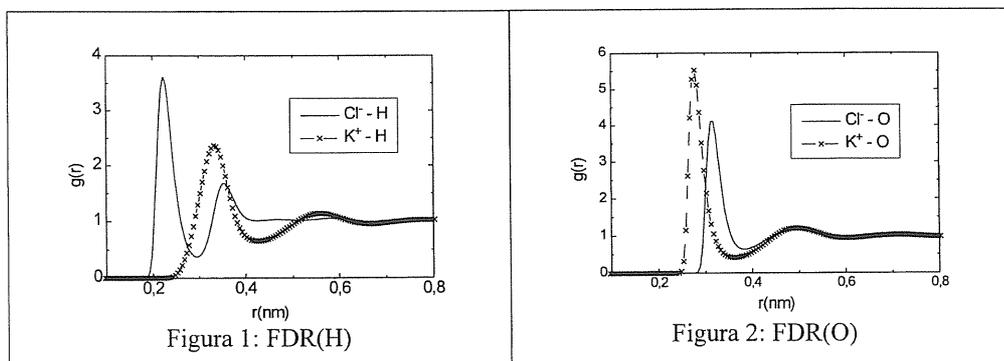
Figura 1

¹W.F. van Gunsteren, S. R. Billeter, A. A. Eising, P. H. Hüenberger, P. Krüger, A. E. Mark, W. R. P. Scott, I. G. Tironi, in *Biomolecular Simulation: The GROMOS96 Manual and User Guide*, Biomos, Groningen, (1996).

ESTRUTURA DE SOLVATAÇÃO DOS ÍONS Cl^- E K^+ EM UMA SOLUÇÃO AQUOSA 1.0M

Davi SerradellaVieira (IC), Fernanda Marur Mazzé (IC), Léo Degreève (PQ)
 Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo,
 14040-901 Ribeirão Preto, SP- Brasil

A estrutura de solvatação dos íons é de grande importância para o entendimento das propriedades das soluções eletrolíticas aquosas. Estudos anteriores realizados no Grupo de Simulação Molecular focalizaram, na primeira fase, a estrutura de solvatação de diversos íons a alta diluição e, em uma segunda fase, a alta concentração. Nesta linha, a primeira solução estudada foi a de NaCl que apresenta a particularidade de ser constituída por um cátion bem solvatado e um ânion pouco solvatado. O passo seguinte seria estudar eletrólitos formados por dois íons fortemente ou pouco solvatados tais como K^+ e Cl^- . No presente trabalho, apresentamos a estrutura de solvatação de uma solução aquosa de KCl que é estudada com base na análise de funções de distribuição. O sistema constituído de uma solução 1.0M de KCl, 16 pares de íons e 968 moléculas de água, modelo TIP4P, à 298K foi submetido a simulação por dinâmica molecular no ensemble NVT. As funções de distribuição radial íons-hidrogênio, FDR(H), e íons-oxigênio, FDR(O), são mostradas nas figuras 1 e 2 respectivamente. Os máximos e mínimos podem ser comparados com os dados à diluição infinita¹, mostrando uma contração através de uma mudança de 0.01 nm na posição do primeiro pico. As funções de distribuição ângulo-radial mostram, no caso do K^+ , somente uma pequena rotação dos dipolos que apontam mais diretamente na direção do íon a alta concentração que a diluição infinita. No caso do Cl^- , não há alteração nas orientações das águas de solvatação quando a concentração do sal é aumentada. De um modo geral, as posições e ângulos permaneceram praticamente inalterados, ou seja, a estrutura de solvatação não é significativamente alterada pela concentração da solução: no caso dos cátions, o dipolo das águas aponta na direção do centro dos mesmos e os dois hidrogênios encontram-se na direção oposta, enquanto que uma ligação OH aponta na direção do centros dos ânions.. Conclui-se que o processo de estruturação em torno destes íons é controlado principalmente pela água.



¹ L. Degreève, V. M. de Pauli, M.A. Duarte, *J.Chem.Phys.* **106**, 2 (1997)

SIMULATION OF LARGE MOLECULES

M.A.A. da Silva¹ (PQ), L. Degrève² (PQ) and A. Caliri¹ (PG)

¹ FCFRP – Universidade de São Paulo

Av. do Café S/N – Monte Alegre - 14040-903 Ribeirão Preto, SP

² FFCLRP – Universidade de São Paulo

Av. Bandeirantes 3900 - 14040-901 Ribeirão Preto, SP

There are various Monte Carlo algorithms to simulate model macromolecules (lattice polymer models and off-lattice polymer models) that can be classified in two main groups: (i)- dynamic method –a set of moves resembling the molecular dynamic (for instance, kink jump and crankshaft moves) applied to model polymers of fixed chain size– and (ii)- nondynamic methods –reptation algorithm and the ensemble grow method. The second class is, in principle, free of severe slowing-downs effects due to "entanglements", "attrition effect", etc. However, there is critical difficulties to generate independent and unbiased configurations for chain size larger than $N=100$, above that, even for the simpler models, like the freely rotating chain, the configurational averages of any physical quantity became suspicious. In the present work we analyze the scaling behavior N^ν (what is a very sensitive probe) of the radius of gyration and end-to-end distance for chain size varying from $N=10$ to $N=10,000$, for a few models, including the pearl-necklace one. A few versions of the ensemble grow method and a new series expansion of *zeta* functions are used to estimate the scaling exponent ν . The results are critically compared one against another, with the classical result $\nu=3/(d+2)$ from Flory theory and others recent results, as the renormalization group technique, predicting $\nu = 0.588 \pm 0.001$. Our result (series) predicts $\nu=0.5818 \pm 0.0013$.

(FAPESP, CNPq)

**ESTUDO POR FUNCIONAL DA DENSIDADE DE PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS, MAGNÉTICAS E HIPERFINAS DOS ÍONS $[M(CN)_5NO]^{2-}$ (M=Fe,
Ru) E DOS SEUS PRODUTOS DE REDUÇÃO**

J. A. Gómez (PG) e D. Guenzburger (PQ)

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rua Xavier Sigaud 150 Urca. 22290-180 Rio de Janeiro, RJ, Brasil

O íon diamagnético nitroprussiato (NP) $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ encontra-se em compostos como $[Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O]$ (SNP) e $[Ba_2Fe(CN)_5NO \cdot 3H_2O]$ (BNP). Também podem ser encontrados em matrizes cristalinas tais como NaCl e KCl. Nestes compostos o íon NP tem a forma de um octaedro distorcido com o Fe no centro rodeado de cinco ligantes cianetos e um ligante nitrosil. Este íon NP pode ser reduzido quimicamente em soluções aquosas utilizando-se por exemplo $[S_2O_4]^{2-}$ ou $[BH_4]^-$, obtendo-se como produtos de redução os íons paramagnéticos $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$ e $[Fe(CN)_4NO]^{2-}$. O íon paramagnético $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$ também pode ser obtido por irradiação com elétrons de 2 MeV dos íons NP inseridos em matrizes cristalinas.

Realizamos cálculo de estrutura eletrônica com o Método Variacional Discreto (DVM) da teoria do funcional da densidade para os complexos $[M(CN)_5NO]^{n-}$ (M=Fe, Ru; n=2,3) e $[Fe(CN)_4NO]^{2-}$. Os resultados revelam que o elétron desemparelhado nos íons paramagnéticos $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$ (I), $[Ru(CN)_5NO]^{3-}$ (II) se localizam preferencialmente no orbital π^* do ligante NO e nos orbitais $3d_{xz,yz}$ e $4d_{xz,yz}$ do metal central, respectivamente. Ao contrário no íon paramagnético $[Fe(CN)_4NO]^{2-}$ (III) o elétron desemparelhado se localiza preferencialmente no orbital $3d_z^2$ do Fe. Cálculos de energia total revelam que nos íons I e II o ângulo M-N-O têm valores de aproximadamente 152.5° e 144° , respectivamente. Foram calculados os desdobramentos quadrupolares para todos os complexos e comparados com resultados experimentais de medidas de espectroscopia Mössbauer disponíveis. Foram realizados também cálculos, para os íons paramagnéticos, dos campos hiperfinos sobre o N do ligante nitrosil, comparando-se os resultados com medidas de ESR.

(CNPq)

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO POLIDIOXOLANO (PDXL) E DO
POLITETRAHIDROFURANO (PTHF): UM ESTUDO COMPARATIVO COM
ALGUMAS PROPRIEDADES DO POLIÓXIDO DE ETILENO (POE)**

Beatriz A. Ferreira¹ (PG), Américo T. Bernardes² (PQ) & Wagner B. de Almeida¹ (PQ)

¹ *Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQCM),
Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, 31270-901, MG;*

² *Departamento de Física, ICEB, UFOP, Ouro Preto, 35400-000, MG.*

Políéteres são polímeros típicos que pelo fato de possuírem átomos de oxigênio ricos em elétrons na sua estrutura, oferecem importantes sítios de coordenação. Neste trabalho foram realizados estudos teóricos utilizando métodos clássicos (Mecânica e Dinâmica Molecular - MDM) e métodos quânticos semi-empíricos (AM1 implementado no programa MOPAC/93) com o objetivo de investigar a possibilidade de utilização de poliéteres alternativos ao polióxido de etileno $-(CH_2CH_2O)-$, sistema considerado padrão. Propriedades estruturais e energéticas do polidioxolano $-(CH_2CH_2O)_n-$ e do politetrahidrofurano $(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_n$, com $n=20$ à temperaturas de 300 e 400 K no vácuo, foram obtidas e comparadas com as propriedades obtidas anteriormente para o POE nas mesmas condições¹. Nos métodos MDM utilizou-se o campo de força OPLS implementado no programa Macromodel, sendo que as simulações tiveram um tempo total de 1000 ps com passo de 1 fs. A partir desses resultados observou-se que i) no equilíbrio as estruturas são enoveladas para todos os casos; ii) para o PDXL e o PTHF a principal contribuição para a energia potencial é devida ao termo eletrostático (ver Tabela) e iii) a relação O/C possui uma forte influência na distribuição de cargas. As propriedades termodinâmicas foram obtidas pelo método AM1 para o processo de enovelamento a partir da otimização das estruturas iniciais lineares e finais enoveladas (300 e 400 K). Da análise desses resultados pode-se dizer que se ambas contribuições – entálpica e entrópica - forem consideradas para o cálculo da energia livre, o processo de enovelamento é favorável.

Tabela. Valores das contribuições energéticas das estruturas de equilíbrio obtidas por simulação MDM para a energia média total do sistema (kJ/mol) para o POE, PDXL e PTHF com $n=20$ a 300 e 400 K no vácuo.

E (kJ/mol)	300 K			400 K		
	PDXL	POE	PTHF	PDXL	POE	PTHF
Cinética	834	546	972	1111	728	1304
Estiramento	291	191	332	388	258	443
V ^a Deformação	459	296	532	597	392	691
Torção	186	118	149	204	137	190
VdW	-188	-103	-168	-135	-64	-83
Eletrostática	-695	109	-235	-658	110	-233
Energia total ^b	886	1157	1582	1506	1561	2312

^aV=energia potencial

^bflutuações médias $\approx 2\%$

¹ Beatriz A. Ferreira et al., *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 1-2:95-101 (1999).

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE SOLVATAÇÃO E DAS PROPRIEDADES DINÂMICAS DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ POR SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR

Lucimara Ramos Martins (PG) e Munir S. Skaf (PQ)
Departamento de Físico Química, Instituto de Química, Unicamp

As estruturas de solvatação e as propriedades dinâmicas dos íons $\text{C}_4\text{O}_4^{=}$ em solução aquosa vem sendo estudadas através de simulações computacionais de Dinâmica Molecular. Esses íons apresentam interessantes propriedades de relaxação orientacional em meio aquoso devido à sua geometria planar e ao fato de exibirem quatro átomos de oxigênio expostos que formam ligações de hidrogênio com a água conferindo características peculiares à estrutura de solvatação.

As simulações foram realizadas com 256 e 500 moléculas sendo uma do íon e o restante de água. Para as moléculas de água utilizamos o modelo SPC/E e para o íon utilizamos a geometria determinada experimentalmente por cristalografia de Raio-X e dois modelos de interação diferentes: um derivado por Herndon¹ através de cálculos SRT e outro determinado por Puebla e Ha² através de cálculos ab initio.

Os resultados obtidos para a estrutura de solvatação correspondem as expectativas de M.C.C. Ribeiro³ construídas a partir das interpretações de bandas Rahman. O íon $\text{C}_4\text{O}_4^{=}$ está preso por pontes de hidrogênio no interior de uma cavidade bem estrutura do solvente. A frequência do movimento libracional estimado nas simulações é de aproximadamente 53 cm^{-1} (Herndon) e 76 cm^{-1} (Puebla e Ha); o valor determinado por M.C.C. Ribeiro³ é 80 cm^{-1} . O coeficiente de difusão estimado é próximo ao de íons monoatômicos. Com as análises das funções de correlação temporal de vetores no plano do oxocarbono e perpendiculares a ele, estimamos um tempo de relaxação do tumbling por volta de 8,3-10,3 ps (Herndon) e 22,7-23,6 ps (Puebla e Ha). Para a relaxação do spinning, os tempos são um pouco superiores, 10-11 ps (Herndon) e 28,6-31,9 ps (Puebla e Ha), devido ao menor momento de inércia nos eixos do plano do oxocarbono. No entanto, a semelhança observada nas funções de correlação das três componentes da velocidade angular indica um movimento praticamente isotrópico consistente com a estrutura de solvatação obtida.

Referências

1. W.C.Herndon, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **103**, 219 (1983).
2. C. Puebla, T.-K.Ha, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **137**, 171 (1986).
3. M.C.C. Ribeiro, L.F.C. de Oliveira, P.S.Santos, *Chem. Phys.*, **217**,74 (1997).

(FAPESP)

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS NA ANÁLISE DA SENSITIVIDADE DOS PARÂMETROS DO MODELO TIP4P PARA SIMULAÇÃO DE ÁGUA LÍQUIDA

Marcelo Zaldini Hernandez (PG), João Bosco P. da Silva (PQ), Ricardo L. Longo (PQ)
Depto. Química Fundamental, Univers. Federal de Pernambuco, 50740-540 Recife, PE Brasil

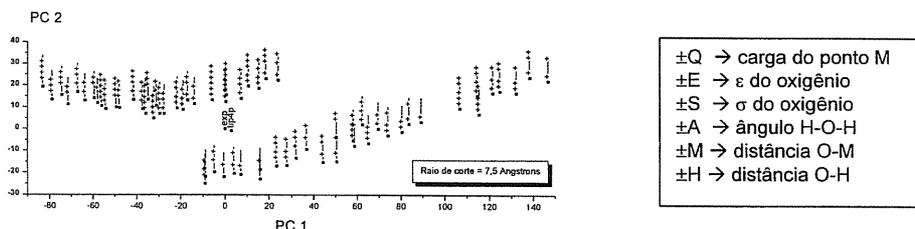
No estudo de biomoléculas e reações orgânicas em meio aquoso, através de simulação computacional, a descrição apropriada da água é imprescindível. Em tais investigações, esta descrição está vinculada à qualidade dos parâmetros do potencial de interação bem como à amostragem do espaço de fase usando, por exemplo, métodos de Monte Carlo (MC).

Como a dependência das propriedades com os parâmetros da simulação representa um problema de caráter multivariado, recorreu-se a procedimentos quimiométricos para o planejamento dos experimentos computacionais e análise multidimensional (PCA - análise de componentes principais) dos resultados obtidos.

Para uma melhor compreensão de como os parâmetros da simulação afetam as propriedades termodinâmicas e estruturais de líquidos, tentou-se responder as seguintes questões: *i)* qual ou quais parâmetros exercem maior influência sobre os resultados? *ii)* em qual direção apontam essas influências? *iii)* existirão efeitos de interação entre estes parâmetros? *iv)* como fazer previsões quantitativas multidimensionais nas variações destes parâmetros?

Com o objetivo de responder estas questões, foram realizadas simulações de Monte Carlo para um conjunto de experimentos computacionais idealizados a partir de um planejamento fatorial 2^6 sobre as variáveis "Q, E, S, A, M, H" (ver quadro abaixo), com variação de $\pm 5\%$ em torno dos valores originais do modelo TIP4P. Foi utilizada uma caixa cúbica com 125 moléculas e densidade inicial de $1,0 \text{ g/cm}^3$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 1 atm (NPT). O algoritmo de Metropolis, implementado no programa DIADORIM, foi utilizado para a amostragem do espaço configuracional.

O gráfico de escores bidimensional, com 99,3% da variância, mostrado abaixo, revela que PC1 e PC2 são dominados pelas propriedades densidade e ΔH_{vap} .



Variáveis do modelo:

$$PC1 = 0,39 \text{ Densidade} + 0,86 \Delta H_{\text{vap}} - 0,22 \text{ gr}^1\text{OH} - 0,13 \text{ gr}^1\text{OO} - 0,20 \text{ gr}^1\text{HH} - 0,12 \text{ gr}^2\text{OH}$$

$$PC2 = -0,68 \text{ Densidade} + 0,51 \Delta H_{\text{vap}} + 0,28 \text{ gr}^1\text{OH} + 0,23 \text{ gr}^1\text{OO} + 0,33 \text{ gr}^1\text{HH} + 0,17 \text{ gr}^2\text{OH}$$

A análise fatorial para a densidade, revela que os efeitos principais são provenientes de variações em Q, S, A, H, e os efeitos principais de interação em QH e SH. Para a ΔH_{vap} , os efeitos principais ocorrem em Q, S, A, M e H, os de interação em QH e SH. Ressalta-se que foram observados pela primeira vez efeitos de interação entre variáveis, quantificando-se assim, influências de ordens superiores, previamente apontadas de forma qualitativa como importantes para previsões em simulações computacionais. A investigação do protocolo de simulação sobre propriedades termodinâmicas está sendo realizada utilizando os mesmos procedimentos quimiométricos de planejamento e análise.

(CNPq, CAPES, FACEPE)

INVESTIGAÇÃO DA GEOMETRIA DE MOLÉCULAS ANTICANCERÍGENAS E ALGUMAS DE SUAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Ana Claudia Monteiro Carvalho (PG), Bernardo Laks (PQ)

Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW – UNICAMP

Prédio D – sala 54

Cidade Universitária – Caixa Postal 6165, CEP: 13083-970 – Campinas – SP

O câncer é, sem dúvida, uma das doenças que mais tem vitimado a espécie humana. Ainda que não se conheça com precisão a origem do câncer e os mecanismos biológicos que produzem o aparecimento de tumores malignos, é bastante conhecido em nossos dias um conjunto de fatores que são altamente cancerígenos como, por exemplo, a radiação e compostos químicos.

A medicina tem empregado diversos procedimentos para tratar o câncer que dependem do grau de desenvolvimento da doença. Entre estes procedimentos incluem-se, de forma preponderante, o cirúrgico e a quimioterapia.

Elipicinas e seus derivados são uma classe de moléculas no tratamento do câncer humano por apresentarem forte atividade citotóxica e antitumoral. Os mecanismos de ação são multimodais, podendo incluir, entre outros, efeitos como intercalação no DNA, geração de espécies oxidantes e interferência na atividade catalítica da topoisomerase. A contribuição relativa de cada um destes mecanismos, devido a sua complexidade, ainda são um problema em aberto e que demandará muita investigação. Através de cálculos semi-empíricos de química quântica, como Método de Parametrização 3 (PM3), é possível correlacionar alguns índices eletrônicos com a seletividade biológica em uma nova classe de materiais – análogos aza das elipicinas – como a 6-11-Dimethyl-5H-pyrido [3',4': 4,5] pyrolo [2,3 – g] isoquinoline – e seus derivados. O cálculo de curvas equipotenciais eletrostáticas permitem também a determinação de centros ativos e suas correlações com o índice de afinidade aparente.

- [1] S. O. Dantas, F. C. Lavarda, D. S. Galvão, B. Laks – *J.Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **253**, 319 (1992).

(CNPq)

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE FRAÇÕES CONTINUADAS AO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS NÃO-LINEARES

Evandro Marcos Saidel Ribeiro (PQ)[§], Luiz Eugênio Machado (PQ)[†],
Mu-Tao Lee (PQ)[‡] e Luiz Marco Brescansin (PQ)[§].

[§]Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, 13083-970 Campinas, SP, Brasil

[†]Departamento de Física, UFSCar, 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil

[‡]Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil

A aplicabilidade do método de frações continuadas (MCF) é estendida aos estudos de espalhamento mono-canal de elétrons por moléculas de camada fechada com geometria arbitrária. Neste trabalho apresentamos seções de choques diferenciais, integrais e de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de amônia na aproximação estático-troca para energias do elétron incidente na faixa de (5-100)-eV.

O método de frações continuadas (MCF), originalmente proposto por Horáček e Sasakawa^[1] para espalhamento mono-canal de elétrons por átomos, foi estendido por Lee *et al.*^[2] para os estudos de espalhamento de elétrons por moléculas lineares na formulação mono- e multi-canal. No presente trabalho nós apresentamos uma extensão do MCF para o espalhamento mono-canal de elétrons por moléculas de camada fechada com geometria arbitrária.

São apresentados os resultados de seções de choque diferenciais, integrais e de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de NH₃. O potencial de interação elétron molécula é o potencial estático-troca (troca não local).

A Figura 1 mostra nossos resultados de seção de choque diferencial para energia de impacto de 15 eV em boa concordância com alguns resultados experimentais e teóricos disponíveis na literatura.

A formulação teórica do MCF, as características numéricas relacionadas aos cálculos, bem como resultados adicionais de seções de choque diferenciais, integrais e de transferência de momento para elétrons com energia na faixa de (5-100) eV, serão apresentados na conferência.

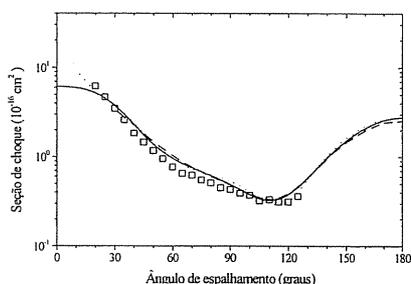


Figura 1: Seção de choque diferencial para o espalhamento e⁻-NH₃ para a energia de impacto de 15 eV. Resultado presente (linha cheia), Resultados de: Pritchard *et al.*^[3] (linha tracejada), Rescigno *et al.*^[4] (linha pontilhada) e Alle *et al.*^[5] (quadrados).

[1] J. Horáček and T. Sasakawa; *Phys. Rev. A* **28** 2151 (1983).

[2] M.-T. Lee, M. M. Fujimoto, T. Kroin and I. Iga; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** L425 (1996) e referências citadas.

[3] H. P. Pritchard, M. A. P. Lima and V. McKoy; *Phys. Rev. A* **39** 2392 (1989).

[4] T. N. Rescigno, B. H. Lengsfeld, C. W. McCurdy and S. D. Parker; *Phys. Rev. A* **45** 7800 (1992).

[5] D. T. Alle, R. J. Gulley, S. J. Buckman and M. J. Brunger; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25** 1533 (1992).

(FAPESP, CNPq e FINEP-PADCT)

DINÂMICA DAS ISOMERIZAÇÕES GEOMÉTRICAS DOS NITRITOS YONO (Y = H, F, Cl, Br)

Bauerfeldt, G. F. (PG), Arbilla, G. (PQ) e Silva, E.C. (PQ)
Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UFRJ

Palavras-Chave: Isomerizações Geométricas ; Método de Dinâmica Direta ; Coordenada de Reação

Este trabalho apresenta o estudo inicial das reações unimoleculares de nitritos HONO, FONO, ClONO e BrONO, em particular, suas isomerizações *cis-trans*. Esses compostos são de interesse em Química Atmosférica, sendo a descrição de suas reações bastante relevante nos modelos cinéticos de troposfera e estratosfera.

A metodologia utilizada no estudo destas reações é conhecida como dinâmica direta: um conjunto de dados *ab initio* é utilizado para descrever a dinâmica do processo elementar e calcular constantes de velocidade acuradas. Os cálculos *ab initio* foram realizados em níveis MP2 e DFT, com a base 6-31G**. Constantes de velocidade foram calculadas em níveis TST e RRKM. O efeito variacional nas constantes de velocidade foi considerado.

As geometrias das moléculas *cis*-YONO e *trans*-YONO (Y = H, F, Cl, Br) foram otimizadas e frequências vibracionais foram determinadas, estando em bom acordo em relação aos dados disponíveis em literatura. Parâmetros geométricos dos nitritos são comparados, observando uma tendência em torno da distância de ligação YO: $R_{(HO)} < R_{(FO)} < R_{(ClO)} < R_{(BrO)}$. A diferença de entalpia dos isômeros segue tendência equivalente. Energias críticas e parâmetros termodinâmicos de ativação foram determinados com base nos resultados do cálculo *ab initio*.

A dinâmica das reações foi avaliada a partir da variação das distâncias internucleares na coordenada de reação, e também pela análise de modos normais. Sugere-se que as isomerizações geométricas ocorram pela torção da molécula: para o HONO, a torção é dada pela rotação fora do plano da ligação HO. Para os demais compostos, é dada pela rotação fora do plano da ligação N=O. Além disso, uma tendência geral é observada: partindo-se do reagente *trans*-YONO, as distâncias de ligação YO e ON aumentam e a distância de ligação N=O diminui, enquanto a molécula torce atingindo o ponto de sela em torno de 88° . Então as distâncias YO e ON diminuem e a distância de ligação N=O aumenta gradativamente, até os valores de equilíbrio no produto *cis*-YONO.

Constantes de velocidade foram determinadas em função da energia ($k(E)$), segundo a teoria RRKM. A partir destes valores, as constantes unimoleculares no limite de alta pressão foram calculadas como médias canônicas da distribuição de Boltzmann. Estas constantes são compatíveis com as constantes de velocidade calculadas segundo a teoria de estado de transição convencional. O efeito variacional na coordenada de reação se mostrou pequeno, trazendo uma variação nas constantes de velocidade inferior a 10%.

O método de dinâmica direta se mostrou satisfatório para a avaliação e interpretação das velocidades específicas dos processos unimoleculares estudados.

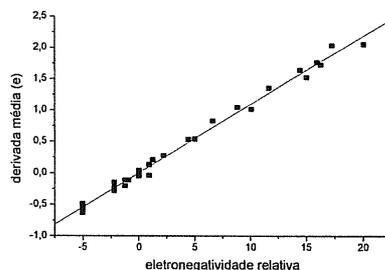
(CAPES, CNPq, FUJB)

ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DAS INVARIANTES DOS TENSORES POLARES DOS HALOMETANOS

Roy E. Bruns^a (PQ), Ieda S. Scarminio^b (PQ), Roberto L. A. Haiduke^a (PG) e Anselmo E. de Oliveira (PG)

^aInstituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas, SP. ^bDepartamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, CP 6001, 86051-970, Londrina, PR.

Com o objetivo de modelar, através de parâmetros moleculares, as intensidades das bandas fundamentais dos halometanos, medidas nos espectros de infravermelho, foi feita uma análise estatística multivariada dos seus tensores polares atômicos (TPA). A análise de componentes principais mostrou que as cinco invariantes destes TPA têm dimensionalidade intrínseca igual a três. A derivada média do momento dipolar, $\bar{\mu}$, a carga efetiva, χ , o determinante, D, e a soma dos módulos dos cofatores dos elementos diagonais, SM, dos TPA mostraram altas correlações com as eletronegatividades (E) dos átomos de todas as moléculas e forneceram duas fontes significativas de variância nos dados: uma devido aos átomos de carbono e outra devido aos átomos terminais. Por outro lado, os valores da anisotropia forneceram uma terceira fonte de variância que depende mais das simetrias moleculares e polarizabilidades das densidades eletrônicas ao redor dos átomos. Um estudo análogo usando valores das invariantes dos tensores obtidos por cálculos *ab initio* no nível MP2/6-311++G(3d,3p) mostrou resultados quase idênticos aos obtidos com dados experimentais. A regressão das derivadas médias nas diferenças das eletronegatividades das ligações na molécula resultou na equação $\bar{\mu} = 0,0021 + 0,1090\Delta E$ com coeficiente de correlação igual a 0,9968 e um valor de F altamente significativo.



Estes resultados foram consistentes com uma interpretação da derivada média do momento dipolar como carga atômica. Regressões dos valores de χ , D e SM nos valores das eletronegatividades também resultaram em excelentes ajustes lineares. Assim as somas das intensidades das bandas fundamentais dos halometanos podem ser estimadas pela equação $|\chi| = 0,0898 + 0,1055\Delta E$ e pela regra da soma G. Este último resultado é relevante considerando a importância de conhecer intensidades de bandas de fluoroclorometanos na janela atmosférica do espectro de infravermelho.

(CNPq, FAPESP)

CÁLCULOS AB-INITIO DO pK_a DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Clarissa O. da Silva (PG), Edilson C. da Silva (PO) e Marco A. Chaer Nascimento (PO)
Departamento de Físico-Química - Instituto de Química da UFRJ
CT, bloco A, sala 412 - Cidade Universitária - 21949-900 Rio de Janeiro, RJ - BRASIL
e-mail: clarissa@chaer.iq.ufrj.br

Neste trabalho propõe-se uma metodologia teórica para o cálculo de valores absolutos de pK_a de compostos orgânicos em solução aquosa.

Utiliza-se o Modelo de Contínuo Polarizável (“*Polarizable Continuum Model*”) para a descrição do efeito do solvente, cálculos quanto-mecânicos para a descrição do soluto e um ciclo termodinâmico para o cálculo das grandezas energéticas envolvidas no processo^[1].

São estudadas quatro classes distintas de compostos orgânicos: ácidos carboxílicos alifáticos^[1], álcoois alifáticos, tióis e derivados halogenados de ácidos alifáticos^[2].

O modelo fornece valores de pK_a em bom acordo com os resultados experimentais para as classes de compostos para as quais as reações de transferência de próton, presentes no ciclo termodinâmico, podem ser identificadas como isodésmicas.. Para as demais classes, são importantes as correções devidas a efeitos de correlação eletrônica e de movimento molecular.

[1] C. O. da Silva, E. C. da Silva e M. A. C. Nascimento, *J. Phys. Chem. A* (aceito).

[2] C. O. da Silva, E. C. da Silva e M. A. C. Nascimento, *J. Phys. Chem. A* (submetido)

(CAPES, CNPq, FINEP)

ESTUDO TEÓRICO DO POTENCIAL DE TORÇÃO E DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓPTICA DE OLIGÔMEROS BASEADOS EM FURANO E TIOFENO

Ricardo Luís Doretto (PG) e Bernardo Laks (PQ)
Instituto de Física "Gleb Wataghin" - Universidade Estadual de Campinas,
Caixa Postal 6165 , cep 13083-970 - Campinas - SP

Recentemente, Joshy e co-autores [1] sintetizaram uma série de seis sistemas thi-heterocíclicos baseados em furano e tiofeno, os quais foram quimicamente polimerizados e oxidados com NOPF_6 . Foi observada uma condutividade elétrica apreciável em três destes sistemas. O objetivo deste trabalho é fornecer o primeiro tratamento teórico deste novo conjunto de sistemas conjugados. Dessa forma, foi feito um estudo do comportamento conformacional de monômeros e dímeros dos sistemas OSO e SOS. Além disso, o espectro UV-visível das conformações mais estáveis foi simulado. Os cálculos de otimização de geometria e do potencial de torção entre anéis foram feitos em nível Hartree-Fock (HF), utilizando os hamiltonianos dos métodos semi-empíricos AM1 e PM3, enquanto o espectro UV-visível foi obtido através do método semi-empírico INDO/S em conjunto com a técnica de configuração de interação (C.I.). Os resultados indicaram dois monômeros e quatro dímeros estáveis, os quais possuem energia de gap em torno de 2.50eV. Comparações com dados experimentais referentes ao polifurano e politiofeno também são apresentados.

[1] M.V. Joshi, M.P. Cava, M.G. Bakker, A.J. Makinley, J.L. Cain, R.M. Metzger, *J.Chem.Soc.Perkin Trans*, **2**, 1081 (1993)

(FAPESP e CNPq)

AN AB INITIO AND DENSITY FUNCTIONAL STUDY OF THE POTENTIAL ENERGY SURFACE FOR THE ACETIC ACID DIMER

Heitor A. de Abreu^a (PG), Wagner B. de Almeida^a (PQ) and Hélio F. dos Santos^b (PQ)

Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM)

^aDepartamento Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

^bDepartamento Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

The hydrogen bonds play an important role in the determination of the molecular structure of species of chemical and biological interest. In order to investigate the structural and electronic factors involved in the hydrogen bond interactions, we have applied high level *ab initio* level and, more recently, the density functional theory (DFT) to analyze the potential energy surface (PES) for carboxylic acids [1].

In the present work, the dimeric structures located on the PES for acetic acid were investigated using HF, MP2, B3LYP and BLYP theoretical approaches.

The PES for acetic acid presented several distinct dimeric structures, being stabilized by O...O and O...C hydrogen bonds (fig. 1). The most stables forms are represented in fig. 1 with the complexation energies (ΔE^{ass} in kcal/mol) found to be -18.71 (a) and -10.82 (b) (MP2 /6-31G** values). At the B3LYP/6-31G** and HF/6-31G** levels the calculated ΔE^{ass} were: -19.80 (a) and -10.63 (b) and -15.50 (a) and -8.79 (b) respectively.

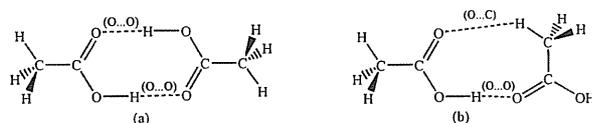


Figure 1. Most stables structures of acetic acid dimers.

In the solid state, the acetic acid is found in the form (b) [2], which presents two different hydrogen bonds (fig. 1). Figure 2 reports the main structural parameters obtained from the optimized geometry at the distinct levels of theory. It is important to note that the weak O₂...H₂ hydrogen bond is shorter at the MP2 and DFT levels, being the distance between O₂ and H₂ similar in both levels of theory. Analyzing the O₂...H₁ bond, it can be seen that the HF atomic distance is closer to the MP2 values than the DFT ones. These results show the description of the dispersion forces, important for the weakly hydrogen bond, by the correlated MP2 and DFT methods. The more electrostatic hydrogen bond (O₂...H₁) is described correctly by the HF methodology.

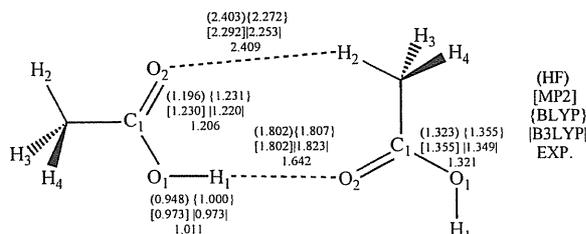


Figure 2. Some important parameters of the structure found in the solid state.

[1] de Abreu, Heitor A., dos Santos, Hélio F. and de Almeida, Wagner B., 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1999.

[2] Jönsson, P., *Acta Cryst.* (1971), **B27**, 893.

(CNPq, FAPEMIG)

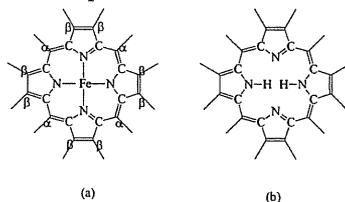
ESTUDO TEÓRICO COMPARATIVO DAS ESTRUTURAS ELETRÔNICAS E ESPECTROS ELETRÔNICOS DA Fe^{2+} E Fe^{3+} PORFIRINA E PORFIRINA BASE LIVRE

Milan Trisc (PQ)[#] e Kelson Mota T. Oliveira (PG)

[#]*Instituto de Química de São Carlos/USP. Av. Dr. Carlos Botelho nº 1465, 13560-970, São Carlos-SP*

Um dos processos bioquímicos mais importantes nos seres vivos está relacionado com o transporte de oxigênio pelas células do sistema circulatório. Neste processo as hemoproteínas desempenham papel vital com função concernente ao transporte de oxigênio, nas quais estão incluídas as hemoglobinas e os citocromos, que são agentes transferidores de elétrons, além de outras enzimas como a catalase e a peroxidase. Na hemoglobina, a ferro-porfirina (Fe-Porf), como grupo prostético tem sua função no transporte de oxigênio e nos processos biológicos vitais de transferência de elétrons. Sendo o sistema ferro-porfirina, o centro funcional desses sistemas, é portanto, alvo de muitos estudos em nível teórico e experimental.

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas dos monômeros de ferro-porfirina, onde o ferro apresenta cargas +2 e +3 (fig. a), e da porfirina base livre (PBL) (fig. b). Foi calculado para estes monômeros o efeito de correlação eletrônica, via interação de configurações, obtendo-se seus respectivos espectros com ênfase nas bandas Q e B. O método de cálculo foi o método químico quântico semi-empírico INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), contido no pacote ZINDO¹, que reproduziu satisfatoriamente as propriedades eletrônicas das ferro-porfirinas, em especial as bandas Q e B para os monômeros de Fe-Porfirinas e porfirina base livre.



Os cálculos mostraram que as Fe-Porfirinas e PBL são planas. A distribuição de cargas no macrociclo das Fe-porfirinas são influenciadas pelo átomo metálico e são semelhantes entre si. As cargas no macrociclo da PBL, apesar da presença de dois hidrogênios em lugar do ferro, são semelhantes às Fe-Porf. A estrutura eletrônica entre os monômeros possuem padrões semelhantes. A distribuição eletrônica encontrada para o monômero Fe^{2+} -Porf foi $3(d_{z^2}) 3(d_{xy}) 3(d_{xz}-d_{yz})^4$, sendo seu estado fundamental $^3A_{2g}$. Para a Fe^{3+} -Porf, a configuração eletrônica encontrada foi $3(d_{z^2}) 3(d_{xy}) 3(d_{xz}-d_{yz})^3$, com estado fundamental $^4A_{2g}$, resultados também coerentes com os dados experimentais da literatura². O efeito de correlação eletrônica através de interação de configurações reproduziu adequadamente, as transições das bandas Q e B das Fe-Porfirinas e para a PBL, que além destas, apresentou as bandas N, L, M. Nas Fe-Porf, as transições correspondentes a banda Q e banda de Soret são de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$. Ocorrem nos orbitais de fronteira, partindo do HOMO-1 e HOMO para o LUMO, sem a participação direta dos orbitais metálicos.

[1] Zerner, M., Loew, G. H., Kirchner, R. F., Mueller-Westerhoff U. T., *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 589. Anderson, W. P., Edwards, W. D., Zerner, M. C., *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2728. Anderson, W. P., Cundari, T. R., Zerner, M.C., *Int. J. Quantum Chem.* **39** (1991) 31.

[2] Anderson, W. P., Cundari, T. R., Zerner, M.C., *Int. J. Quantum Chem.* **39** (1991) 31.

DESIGNING MOLECULES WITH HIGH VALUES OF NON-LINEAR OPTICAL PROPERTIES

André Gustavo Horta Barbosa (PG) e Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ)
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ

The design of materials exhibiting non-linear optical properties became an extremely important problem due to the large variety of technological applications of these materials.

From the theoretical point of view, a great deal of effort has been put forward attempting at establishing some relationship between molecular structure and non-linear optical behavior. Such relationships would be extremely valuable as a guide to design new materials. Different models have been proposed in the literature but they invariably make use of the "push-pull" effect, where an electron donating group (**D**) is linked to an electron acceptor group (**A**), through a spacer, generally a linear polyene chain or a chain containing aromatic groups. The purpose of the spacer is twofold: to provide an efficient way of transporting the electron from A to D and maximize the molecule dipole moment. Although the model has been successfully used to design molecules with high values of β and γ , these same properties for the molecular crystal, most of the time, showed values much smaller than for the isolated molecule. In some cases, the molecular crystal does not even exhibit the non-linear behavior. This has to do with the fact that the molecular chains, due to the large dipole moment, tend to pack in a centro-symmetrical arrangement in the crystal. Also, the almost planar structure of most of the molecules designed according to the above recipe, also favors the centro-symmetrical arrangement dictated by the large dipole moment.

In this paper we propose a new strategy to design molecules with high values of non-linear optical properties which should be preserved in the molecular crystal. The electron acceptor group is replaced by a molecular fragment of high electron affinity to which many donating groups are linked, but in a way to maximize the octupolar component of β and γ tensors. By reducing the dipole moment to almost zero and avoiding almost planar structures, we were able to design molecules with extremely high values of β and γ , in fact the largest values so far reported in the literature.

(CAPES, CNPq, FUJB, Finep)

ON THE ABILITY OF DENSITY FUNCTIONAL METHODS (DFT) TO DESCRIBE THE INTERNAL ROTATION IN THE BITHIOPHENE MOLECULE

Hélio A. Duarte (PQ)^a, Helena Duani (IC)^a, Hélio F. Dos Santos (PQ)^b and Wagner B. De Almeida (PQ)^a

^a Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM) Departamento de Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31.270-901, Brazil
^b Departamento de Química, ICE, UFJF, Juiz de Fora, MG, 36.036-330 Brazil

Methods based on Density Functional Theory (DFT) has been increasingly applied in the study of large size chemical systems that are difficult to be treated by conventional correlated *ab initio* methods. Various studies have been reported in the literature addressing the performance of distinct exchange and correlation functionals regarding the determination of molecular structures, harmonic frequencies, relative energies and also the investigation of weakly bound systems. However, in most of the studies carried out so far the standard extended 6-31G* basis set, containing polarization functions on heavy atoms only, is used and no attempt has been made to assess the influence of the quality of the basis set on the final results. In this work we intend to investigate the performance of the DFT approach as the basis set changes from 6-31G* to a triple-zeta quality basis set 6-311G**, including polarization functions on all atoms. We choose as the target system the bithiophene molecule, which has been much studied both theoretically and experimentally regarding the torsional potential for internal rotation interconnecting the two minima (anti-gauche and syn-gauche conformers) located on the potential energy surface (PES). We have performed *ab initio* full geometry optimization calculations for each stationary point present on the PES for the bithiophene molecule at the Hartree-Fock (HF) and Møller-Plesset second order perturbation theory (MP2) levels of theory and also using the DFT approach with the B3LYP, BLYP, BP86, BLAP and PLAP functionals. One of the reasons that we decided to re-examine the torsional potential of 2,2'-bithiophene is that some strong conclusions about the limitations of the DFT method to predict barriers of internal rotation have appeared recently in the literature. We think that caution is needed in drawing though conclusions based on MP2 and DFT calculations using only a modest 6-31G*. Our main results are shown below. It can be seen that the torsional angles predicted in the DFT calculations using the 6-311G** basis set (B3LYP/6-311G** fully optimized results: **Syn**:37.4°, **Anti**:150.3°) agree perfectly with the electron diffraction data [**Syn**:36±5°, **Anti**:148±3°, *Synth. Met.* 59 (1993) 259] showing the importance of the basis set in DFT geometry optimizations. The energy profiles are depicted in Fig. 1. The influence of the basis set on the relative energy differences is remarkable. This result stress the point that if we wish to draw definitive conclusions on the performance of the DFT approach for the description of internal motion in the bithiophene molecule, compared with *ab initio* correlated methods, we need to use a larger basis set close to completeness.

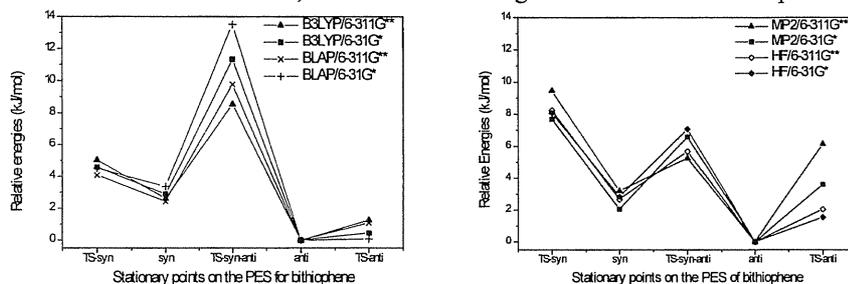


Figure 1. Fully optimized torsional potentials for 2,2'-bithiophene.

(CNPq, FAPEMIG, CENAPAD-MG/CO)

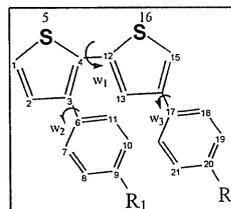
ESTUDO TEÓRICO DE BARREIRAS ROTACIONAIS DO *p*(3-FENILTIOFENO)

Marcos A. De Oliveira^a (PG), J-M Pernaut^b (PQ), W. B. de Almeida^a (PQ)

^aLab. Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM) e ^bLab. Novos Materiais, Departamento de Química, ICEx, U.F.M.G.

Oligotiofenos tem sido propostos como protótipos para o estudo de semicondutores orgânicos, devido a sua estabilidade ao ar e suas reconhecidas propriedades elétricas além de propriedades ópticas não lineares. O uso do *p*-(3-Feniltiofeno) e seus derivados no armazenamento de cargas (capacitores) foi estudado por voltametria cíclica, onde foram apresentadas características de dopagem do tipo n (reduativa) e do tipo p (oxidativa).

Por esses motivos e também pela ausência de trabalhos teóricos sobre o *p*(3-Feniltiofeno) estamos executando cálculos de alto nível teórico para elucidar a natureza da barreira de energia dos isômeros rotacionais de dímeros do protótipo no estado eletrônico fundamental, para testar o uso de potenciais periódicos ajustados por séries de Fourier truncadas. O potencial é ajustado por uma função periódica do tipo $V(\theta) = \sum_{i=1}^6 V_i / 2(1 - \cos(i\theta))$, onde $\theta = 180 - \varphi$, com



φ sendo o ângulo diedro ($\varphi = w_i$) mostrado na figura ao lado. Os coeficientes da série de Fourier V_i foram calculados para as energias relativas em kJ/mol avaliadas com relação à conformação *Anti* absoluta ($\varphi = 180$ graus).

Uma análise conformacional no nível semiempírico (AM1) produziu 8 mínimos caracterizados em uma superfície de energia potencial (PES) por análise de frequências harmônicas. Cálculos de otimização de geometria utilizando os Hamiltonianos PM3 e MNDO e no nível *ab initio* RHF, com os seguintes conjuntos de funções de base: 3-21G, 3-21G*, 6-31G, 6-31G*, também foram feitos. Nos níveis correlacionados utilizamos a Teoria do Funcional de Densidade com os funcionais B3LYP, B3P86, SVWN e cálculos MP2 com geometria fixa HF/6-31G*. Também obtivemos resultados para geometrias otimizadas no nível B3LYP/6-31G*.

Foram encontrados na PES dois mínimos de energia locais um *Syn*- e outro *Anti*-gauche e um estado de transição (TS) ligando-os. A barreira de interconversão B3LYP/6-31G*//HF/6-31G* é superestimada quando utilizamos um potencial periódico modelo como mostrado na figura 1-a. A barreira real é obtida através da diferença de energia relativa entre a conformação *Syn*-gauche e o TS (ver figura 1-b), onde as geometrias foram totalmente otimizadas:

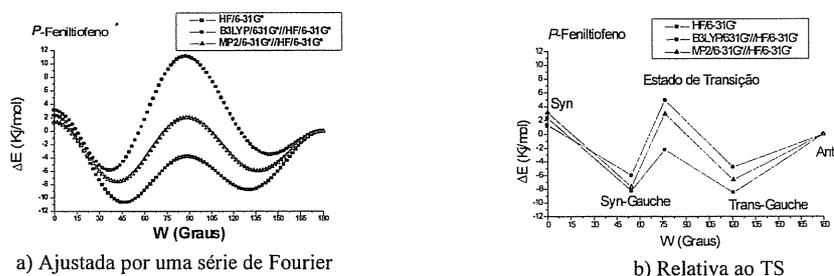


Figura-1: Barreira rotacional

Além disso o estado de transição real se encontra a aproximadamente 70° e não a 90° , demonstrando que um potencial periódico simples não é adequado para a descrição da barreira interna do *p*-(3-Feniltiofeno). (CNPQ, CENAPAD-MG/CO, FAPEMIG)

**ESTUDO DO ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS PELO H_2 , CH_4 , C_2H_4 ,
 SiH_4 e H_2O USANDO O PRINCÍPIO VARIACIONAL DE SCHWINGER COM
ONDAS PLANAS NA FUNÇÃO DE BASE**

Jorge L. S. Lino(PQ)^{1#}, Marco A. P. Lima(PQ)²

¹ Núcleo de Pesquisas em Matemática e Matemática Aplicada,

Universidade Braz Cubas-UBC, 0877-380, Campus I, Mogi das Cruzes, São Paulo.

*² Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Unicamp
13083-970, Campinas, São Paulo, SP.*

Várias aplicações têm mostrado que o princípio variacional de Schwinger-PVS configura-se hoje como um dos mais promissores métodos no cálculo de seções de choque de moléculas por impacto de elétrons de baixa energia [1]. Atualmente, a função de onda de espalhamento usada no PVS tem sido escolhida como um conjunto de Gaussianas Cartesianas (GC). Do ponto de vista prático, para alvos com um potencial de longo alcance a utilização de GC pode originar seções de choque inadequadas. Nossa atual proposta consiste em adotar ondas planas como funções de espalhamento (originalmente elaborado para o espalhamento de pósitrons [2]). Para tanto, estabelecemos códigos computacionais visando alvos de geometria arbitrária [2] e neste congresso apresentaremos um estudo sobre o espalhamento de elétrons pelos alvos H_2 , CH_4 , C_2H_4 , SiH_4 e H_2O . Com o intuito de analisar a eficiência do PVS com ondas planas, apresentaremos inicialmente seções de choque elásticas somente no nível "estático" de aproximação (não incluímos efeito de troca e polarização). Verificaremos que nossos resultados comparados com dados experimentais e resultados teóricos são encorajadores.

[1] K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys.Rev.A* **24**, 2473(1984).

[2] J.L. S. Lino, M. A. P. Lima, Abstract of Conference papers, Vol. I, XX ICPEAC, Vienna, Áustria (1997).

(FAPESP, NUPEMAP-UBC, CENAPAD-NE.)

DETERMINAÇÃO TEÓRICA DA PARCELA DE DISPERSÃO DA ENERGIA DE COESÃO DE POLÍMEROS E SOLVENTES

José André T. Azevedo[†] (PG), Márcio J. E. de M. Cardoso (PQ) e Edilson C. da Silva (PQ)
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bloco A, sala 408, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brasil.
[†]E-mail: zeandre@chaer.iq.ufRJ.br

O conhecimento e determinação de energia de coesão é de extrema importância em estudos envolvendo sistemas formados por polímeros e solventes, uma vez que está relacionada a importantes propriedades como parâmetros de solubilidade e miscibilidade, propriedades adesivas, tensão superficial, tensão interfacial, pressão osmótica e viscosidade.

Pode-se considerar que a energia de coesão é constituída de três componentes: dispersão, interações dipolares e de ligação hidrogênio. A energia de coesão, no caso de solventes, experimentalmente, pode ser obtida através da seguinte expressão:

$$E_{\text{coesão}} = \Delta H_{\text{vap}} - RT$$

onde ΔH_{vap} é a entalpia de vaporização, R é a constante dos gases e T a temperatura. Outros métodos empíricos também podem ser usados na determinação da energia de coesão.

No caso de polímeros, por não vaporizarem sem ocorrer decomposição, sua determinação não possui medida direta através da entalpia de vaporização (como é possível para solventes), sendo necessário então o uso de determinações empíricas. Também existem métodos teóricos baseados na teoria de contribuição de grupos.

Dessa forma, fica clara a importância da determinação da energia de coesão, não somente pela inter-relação entre a mesma e diversas propriedades relevantes para sistemas de polímeros e solventes, mas também pela relativa dificuldade encontrada quando o objetivo é obter tal propriedade especificamente vinculada a polímeros.

Este trabalho, portanto, propõe uma metodologia teórica para obtenção da energia de coesão para sistemas formados por solventes e polímeros, visando o estudo de suas parcelas separadamente. No presente trabalho apresentamos o estudo da parcela de dispersão. Para tal, estão sendo utilizadas técnicas de mecânica e dinâmica molecular, e também algoritmos baseados na metodologia de Monte Carlo.

São investigados compostos como: estireno, butadieno, etileno, propileno, isobutileno, 1-buteno, butano, propano, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, nonano, benzeno, tolueno, di-etil-pentano, di-metil-propano e xilenos. Os resultados são analisados e comparados com valores obtidos por métodos teóricos, empíricos e experimentais, para assim se chegar à validação da metodologia proposta.

(CAPES)

DIELECTRIC RELAXATION OF DMSO-WATER MIXTURES: THE ROLE OF MOLECULAR ASSOCIATIONS

Munir S. Skaf (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP

Keywords: DMSO-water mixtures, dielectric relaxation, molecular dynamics

Both the static and dynamic dielectric properties of water–dimethyl sulfoxide (DMSO) mixtures over the whole composition range are investigated by means of molecular dynamics (MD) simulations and the results are compared with available experimental measurements. We discuss the behavior of the dielectric constant and Kirkwood dipole correlation factor as functions of composition in terms of the self– and cross–species dipole density correlations and a suitable set of real space dipole–dipole distribution functions. We find that short–ranged structural correlations between neighboring water and DMSO molecules strongly influence the system’s static dielectric properties, as expected on the basis of the molecular associations these mixtures are known to exhibit. In terms of the dynamics, we report time correlation functions for the mixtures dipole densities and find that their long–time behavior can be reasonably well described by either biexponential or stretched exponential decays, which means that the dielectric relaxation of these mixtures are governed by complex, multi time–scale mechanisms of rotational diffusion. The dipole density relaxation time is a non–monotonic function of composition passing through a maximum around 33% mole DMSO, in agreement with the experimental data for the mixtures’ main dielectric relaxation time. Frequency–domain results such as the frequency spectra of the single–dipole time correlations and the experimentally accessible far–infrared absorption coefficient reveal that mixing also exerts a profound effect upon the librational dynamics of water molecules. This effect is much stronger than and qualitatively different from that observed in other associating aqueous mixtures, and has been examined in view of new DMSO–water molecular aggregates suggested in previous MD works.

(FAPESP, CNPq)

**QUALIDADE DO AR NA REGIÃO METROPOLITANA DE PORTO ALEGRE:
O PONTO DE VISTA DA CINÉTICA**

Corrêa, S.M. (PG)^{1,2}; Martins, E. M. (PG)¹; Machado, M. C. (PG)¹; Arbilla, G. (PQ)¹

¹ Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UFRJ

² Engenharia de Produção - Química – Campus Regional de Rezende - UERJ

O estudo da qualidade do ar em ambientes urbanos pode ser abordado desde diferentes pontos de vista: o monitoramento das espécies químicas presentes na atmosfera, a determinação experimental e teórica de constantes de velocidade para reações individuais e a simulação numérica dos processos físicos e químicos que acontecem na atmosfera.

Neste trabalho foi simulada a atmosfera da Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA) com o objetivo de correlacionar as concentrações de poluentes secundários com as emissões de poluentes primários. Foi feita, também, uma análise cinética dos processos para identificar a contribuição individual das diferentes fontes.

A simulação foi feita usando um modelo atmosférico de trajetórias e um modelo químico condensado, em base ao critério de reatividade, e otimizado para cidades brasileiras. As condições iniciais e de contorno foram escolhidas em base a resultados experimentais obtidos durante o ano de 1996. Esses dados são parte de uma campanha de monitoramento e simulação realizada na RMPA, entre 1996 e 1999 e se constitui no maior banco de dados disponível para uma cidade brasileira¹. As emissões de poluentes primários (compostos orgânicos voláteis, NO e CO) foram estimadas a partir do inventário de emissões veiculares elaborado pela Petrobrás¹ e as medidas experimentais de CO.

Foi simulado um caso base para representar as concentrações de poluentes secundários no mês de dezembro de 1996. Esse mês foi escolhido por ser o período do ano que apresenta condições mais críticas de qualidade do ar. Os resultados obtidos mostram um máximo de ozônio, o principal oxidante secundário, de 23,8 ppb entre as 14:00 e as 15:00 horas. Este resultado difere em menos de 1% do valor médio para o mês de dezembro de 1996 medido para a região da Rodoviária da RMPA. Até abril de 1999 a gasolina usada em Rio Grande do Sul era aditivada com 15% de MTBE. A partir dessa data, o MTBE foi substituído por 24% de etanol. Neste trabalho foram elaborados cenários hipotéticos para estimar o efeito dessa substituição. A modelagem indica que deve acontecer uma diminuição em torno de 30% nas concentrações de ozônio e um aumento menor de 5% nas concentrações de NO. Uma nova campanha de monitoramento está sendo realizada o que permitirá confirmar, ou não, esta predição.

A simulação mostra que, com o uso de catalisadores nos veículos, os aldeídos são basicamente poluentes secundários e que a contribuição do MTBE e etanol à formação de formaldeído e acetaldeído é menor de 1%. As concentrações de outros oxidantes secundários, como o PAN, são menores de 10 ppt. O trabalho permite concluir que os valores relativamente baixos de ozônio medidos na RMPA e outras cidades brasileiras, são uma consequência do uso de combustíveis oxigenados, caracterizados por baixas emissões de compostos orgânicos voláteis e emissões relativamente altas de NO_x. Os principais poluentes nas regiões urbanas são CO e material particulado.

[1] Projeto desenvolvido pela Petrobrás com a participação de D. Grosjean e colaboradores (DGA, Califórnia), REFAP/Petrobrás, CENPES/Petrobrás, UFRGS e Grupo de Cinética do DFQ do IQ da UFRJ.

PCB's: ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE O COEFICIENTE DE PARTIÇÃO OCTANOL-ÁGUA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Lucicleide Ribeiro Cirino (PG), Márcia Miguel de Castro Ferreira (PQ),

José Jair Vianna Cirino (PQ)

Instituto de Química - UNICAMP, C.P. 6254, 13081-970, Campinas-SP

Palavras-chave: PCB, Quimiometria, Coeficiente de Partição Octanol-Água

Bifenis policlorados (PCB's) são largamente utilizados na indústria, como fluidos de transferência de calor, fluidos hidráulicos, diluentes orgânicos, fluidos dielétricos em transformadores elétricos e capacitores. A versatilidade industrial dos PCB's está diretamente relacionada às suas propriedades físicas que incluem resistência à oxidação e redução, excelente propriedade de isolante elétrico, estabilidade térmica e não inflamabilidade. Infelizmente estas propriedades físicas, juntamente com seu amplo uso e descarte impróprio, tem resultado na contaminação de cada componente do ecossistema global por PCB's. Nos seres humanos os problemas de saúde que podem ocorrer dependem da dose de exposição. Alguns problemas são: irritação na pele e olhos, depressão, perda de memória, fadiga, perda de sono, perda de apetite e peso, náusea e vômito. Os PCB's são considerados cancerígenos, além de afetarem o sistema reprodutivo, e causarem danos irreversíveis em filhos de mulheres que sofreram algum tipo de exposição.

Os PCB's são encontrados no ar, água e solo, e sendo considerados virtualmente insolúveis em água, são absorvidos por sedimentos em rios, lagos e oceanos. A natureza lipofílica e a persistência dos PCB's contribuem para seu alto potencial de bioacumulação nos altos níveis da cadeia alimentar. Isto é, resíduos de PCB's são rotineiramente detectados em peixes e tecido adiposo humano.

Um parâmetro importante no estudo do impacto ambiental de uma substância tóxica é o coeficiente de partição octanol-água (K_{OW}). O $\log K_{OW}$ é utilizado com sucesso considerável na predição do fator de bioconcentração (BCF), coeficiente de partição carbono-água (K_{OC}), toxicidade e solubilidade. O uso de $\log K_{OW}$ no estudo de PCB's é limitado porque apesar da possibilidade de sintetizar todos os PCB's, muitos não o são em quantidades suficientes para se fazer uma análise experimental.

Neste trabalho apresentamos um estudo de QSAR (quantitative structure-activity relationship) para relacionar $\log K_{OW}$ com descritores eletrônicos, estéricos e topológicos, e assim fazer a sua previsão para todos PCB's. Os descritores foram calculados com os programas MOPAC6, Spartan, Gepol93 e POLLY. Uma análise feita inicialmente, selecionou os descritores que são correlacionados com $\log K_{OW}$. Com este conjunto de descritores selecionados, foi feito um estudo utilizando o método de regressão multivariada PLS.

(CNPq, CENAPAD-SP)

**UTILIZAÇÃO DE QSAR E CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA PARA AVALIAR A TOXICIDADE AGUDA EM *Vibrio fisheri*.
II. COMPOSTOS NARCÓTICOS**

Noemi Nagata (PG), Lucicleide Ribeiro Cirino (PG) e Márcia M. C. Ferreira (PQ)
Instituto de Química – UNICAMP, C.P. 6154, CEP 13083-970, Campinas - SP

Palavras-chave: Toxicidade, QSAR, Calibração Multivariada, Compostos Narcóticos

Recentemente, grande atenção tem sido dada para validar a capacidade dos testes de toxicidade *in vitro* para prever o potencial tóxico de certas substâncias químicas. Grande parte destes testes de toxicidade envolvem a utilização de microorganismos que fazem parte do ecossistema aquático, o que possibilita uma boa antecipação dos efeitos destas substâncias no ambiente que sofre descarga de resíduos industriais.

A maioria dos compostos orgânicos industriais são considerados narcóticos. Estes compostos podem ser caracterizados pela grande tendência a se acumularem nas membranas celulares, agindo não-especificamente e podendo alterar sua funcionalidade.

Neste trabalho, o método QSAR é proposto para transformar a estrutura química de 76 compostos narcóticos em descritores moleculares que possam ser correlacionados com a toxicidade em *Vibrio fisheri* (log EC₅₀ após 5 minutos), pelo uso de calibração multivariada (PCR ou PLSR). Os descritores moleculares utilizados foram: logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (log P), energia do HOMO (E_{HOMO}), energia do LUMO (E_{LUMO}), contribuição iônica das pontes de hidrogênio com a carga parcial mais negativa sobre qualquer átomo não-hidrogênico (Q⁻) e a carga parcial mais positiva sobre o átomo de hidrogênio (Q⁺).

A partir da Análise por Componentes Principais (PCA), e principalmente a partir do gráfico dos scores, foi possível distinguir diversos agrupamentos, caracterizados pelos diversos grupos funcionais dos compostos orgânicos. A Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA), por sua vez, mostra 6 classes principais: fenóis, álcoois, haloaromáticos, cloroalifáticos, cetonas e acetofenonas, grupos a partir dos quais poucos erros de classificação são cometidos.

O modelo que melhor correlacionou os descritores com a toxicidade dos compostos narcóticos foi o obtido pelo método PLSR utilizando-se 3 componentes principais, determinadas por *cross validation*, que explicam 84,08% da variância dos dados originais. O modelo apresenta bom coeficiente de correlação ($r=0,8804$) e um Erro Padrão de Validação de 0,76. Nenhum *outlier* foi detectado, pois, apesar de duas amostras de álcool apresentarem alta *leverage*, seus resíduos são muito pequenos. O vetor de regressão mostra que a variável de maior importância para a correlação desejada é o log P, cujo resultado é muito concordante com diversos trabalhos que consideram este coeficiente prioritário e portanto tentam correlacioná-lo univariadamente com a toxicidade dos compostos.

(CNPq, CENAPAD-SP)

PRODUÇÃO DE $H_2 + H_{n-2}^+$ À PARTIR DA DISSOCIAÇÃO DE H_n^+ INDUZIDA POR COLISÕES

Neide Gonçalves (PQ), M. Barbatti (PG), H. Luna (PG),
Ginette Jalbert (PQ), N.V. de Castro Faria (PQ)
LaCAM, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro
(atomica@if.ufrj.br)

B. Farizon (PQ), M. Farizon (PQ), M.J. Gaillard (PQ)
Institut de Physique Nucléaire, Université Lyon I

Neste trabalho, medimos a seção de choque para a colisão $He + H_n^+ \rightarrow He + H_{n-2}^+ + H_2$ ($n = 5$ a 21 ; ímpar), na velocidade de 1.55 a.u. [1,2]. A seção de choque cresce com a massa do agregado de forma bem comportada e desvios nas medidas referentes aos agregados H_{11}^+ e H_{15}^+ parecem indicar a existência de efeitos de camadas (Fig. 1).

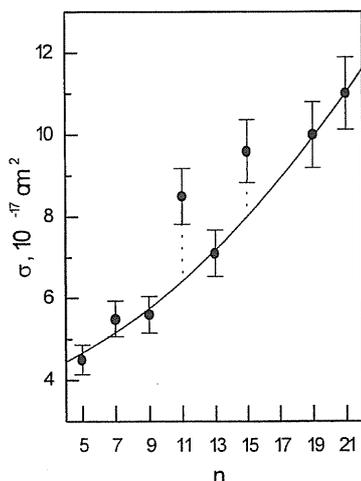


Fig.1. Seção de choque em função da massa do agregado ($n = 5$ a 21 , ímpar, com exceção do 17)

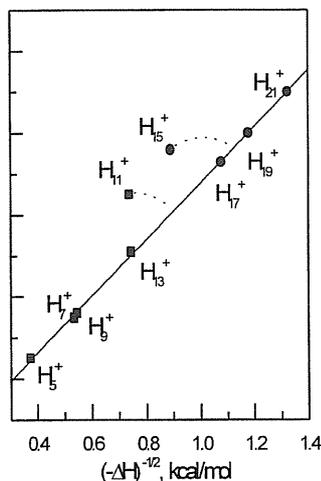


Fig.2. Seção de choque em função da energia de dissociação

Um ajuste dos dados mostrou que as seções de choque são proporcionais a $(-\Delta H)^{-1/2}$, onde $-\Delta H$ é a energia de dissociação medida para este canal para $n = 5$ a 13 [3]. As energias de dissociação para os agregados de $n = 15$ a 21 foram obtidas a partir da extrapolação desta regra empírica (Fig. 2), o que permitiu compreender os perfis de produção de fragmentos carregados dos dados de fotodissociação [4].

- [1] S. Louc, B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, N. Gonçalves, H. Luna, G. Jalbert, N.V. de Castro Faria, M.C. Bacchus-Montabonel, J.P. Buchet, M. Carré, *Phys. Rev. A*, **58** (1998) 3802.
- [2] B. Farizon, M. Farizon, M.J. Gaillard, S. Louc, Neide Gonçalves, M. Barbatti, H. Luna, Ginette Jalbert, N.V. de Castro Faria, M.C. Bachus, J.P. Buchet and M. Carré, *to be published*, 1999.
- [3] K. Hiraoka and T. Mori, *Chem. Phys. Letters*, **157** (1987) 467.
- [4] M. Okumura, L. I. Yeh, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 79.

(CNPq, FAPERJ; CNRS)

IONIZAÇÃO DE ÁTOMOS ALCALINOS POR IMPACTO DE ÍONS

Marcelo Fiori (PG)⁺, Carlos Eduardo Bielschowsky (PQ)⁺⁺,

Walter Cravero (PQ)⁺⁺⁺, Ginette Jalbert (PQ)⁺

⁺LaCAM, Departamento de Física Nuclear, UFRJ

⁺⁺Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, UFRJ

⁺⁺⁺Depto de Física, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina

Palavras-chave: Troca de carga, Ionização, Onda Distorcida

Calculamos a seção de choque diferencial para ionização de átomos alcalinos por impacto de íons como função do ângulo e da energia do elétron ejetado. Para descrever a dinâmica do processo de colisão do íon com o átomo utilizamos a aproximação CDW-EIS (Continuum Distorted Wave-Eikonal Initial State). Para descrever o elétron ativo (de valência) utilizamos uma função de onda Hartree-Fock-Rootham, em uma base de funções de Slater e, para o elétron emitido, uma função de onda obtida numericamente a partir de diferentes potenciais [1] gerados pelos elétrons passivos. Desta forma, estudamos a influência na seção de choque dos elétrons das camadas internas.

Nossa metodologia permite discutir a importância de efeitos de um e dois centros na distribuição angular dos elétrons de baixa velocidade já que a aproximação CDW-EIS leva em conta, de forma não perturbativa, a interação do elétron ativo com o projétil [2]. Comparamos os resultados obtidos com os escassos resultados experimentais existentes na literatura e com os resultados teóricos disponíveis.

Referências:

- [1] G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982); J.D. Talman and W. F. Shadwick, *Phys. Rev. A* **14**, 36 (1976).
- [2] T. Kirchner, L. Gulyás, H.J. Lüdde, E. Engel and R.M. Dreizler, *Phys. Rev. A* **58**, 2063 (1998).

(CNPq)

ANÁLISE DE FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS EM DÍMEROS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

*Robson P. Pereira** (IC), *Alexandre A. Leitão*** (PG), *Ana M. Rocco** (PQ) e
*Carlos E. Bielschowsky*** (PQ)

** Departamento de Química Inorgânica*

*** Departamento de Físico-Química*

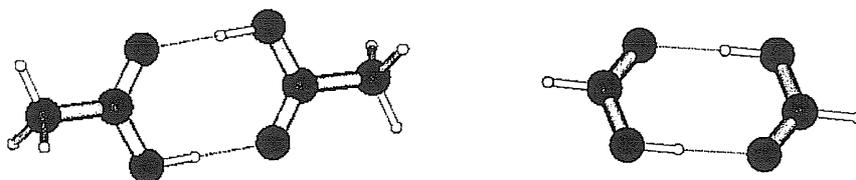
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Uma das técnicas utilizadas na caracterização de blendas poliméricas consiste em observar as variações nos espectros no infravermelho como função da composição do sistema. O estudo destes sistemas vem sendo objeto de trabalho motivado principalmente pela sua importância em aplicações tecnológicas.

A análise do espectro no infravermelho, por outro lado, é um excelente ponto de contato entre trabalhos experimentais e teóricos que, por sua vez, trazem importantes informações adicionais. Como parte inicial de um trabalho experimental e teórico visando a caracterização de blendas poliméricas, calculamos a variação em alguns modos vibracionais em dímeros de ácidos carboxílicos.

Serão apresentadas as geometrias de equilíbrio de dímeros de ácidos carboxílicos simples e sua análise vibracional. Foram utilizados métodos baseados na teoria do funcional da densidade nos cálculos da estrutura eletrônica de dímeros dos ácidos acético e fórmico.

As ligações intermoleculares nos dímeros estudados são formadas através de duas ligações hidrogênio entre as moléculas dos ácidos.



As geometrias de equilíbrio calculadas mostraram excelente acordo com valores experimentais em fase gasosa para ambos os dímeros. O melhor acordo até agora se deu com o potencial b3lyp e a base 6-31++G** apresentando também uma distorção geométrica com erros menores que 0,5 % na passagem da forma dimérica para o monômero.

Também no caso das frequências vibracionais e suas intensidades foi obtida uma tendência concordante com dados experimentais na comparação da forma dimérica para o monômero.

Serão apresentados ainda cálculos de frequências vibracionais de ácidos carboxílicos maiores em diversas conformações simulando fragmentos poliméricos, bem como resultados obtidos em cálculos SCF-MP2.

(CNPq, CAPES, FUJB)

IONIZAÇÃO DE Si_n^- POR ÁTOMOS DE ARGÔNIO

*N.V. de Castro Faria (PQ), J. C. Acquadro (PQ), S. D. de Magalhães (PQ),
L.F.S. Coelho (PQ)
LaCAM, Instituto de Física, UFRJ*

PALAVRAS-CHAVE: silício, ânions, ionização

Nós medimos as seções de choque de perda de um, dois e três elétrons de Si^- colidindo com átomos de argônio. A seção de choque de destruição de Si_n^- ($n=2$ até 4; [1]) por argônio também foi medida. As medições foram realizadas com a nova fonte de ions do Instituto de Física da UFRJ, no intervalo de velocidades $0,25 \text{ a.u.} < v < 1,2 \text{ a.u.}$, utilizando um método por nós desenvolvido [2]. Nesse método é utilizado o trocador de cargas do pós-acelerador como alvo gasoso e para isso foi necessário desenvolver uma técnica precisa de determinação de sua pressão. Os dados foram analisados pelos métodos de atenuação e crescimento da espécie estudada [3]. No intervalo considerado a seção de choque de atenuação do ânion de silício apresenta um máximo para uma velocidade em torno de uma unidade atômica.

Referências:

- [1] L.A. Curtiss, P.W. Deutsch e K. Raghavochari, *J. Chem. Phys.* **96**, 6868 (1992).
- [2] D.P. Almeida, N.V. de Castro Faria, F.L. Freire Jr., E.C. Montenegro e A.G. de Pinho, *Phys. Rev. A* **36**, 16 (1987).
- [3] J.C. Acquadro, Neide Gonçalves, H. Luna, R. Donangelo, N.V. de Castro Faria, O. D. Gonçalves, Ginette Jalbert e L.F. S. Coelho, *Nucl. Instr. and Meth.*, **A398**, 162 (1997).

(FAPERJ, FUJB)

ACOPLAMENTO VIBRÔNICO NO CÁLCULO DE INTENSIDADE DE TRANSIÇÕES PROIBIDAS POR DIPOLO EM H₂CO, CO₂, CH₄ e CD₄

Alexandre B. Rocha (PG) e Carlos E. Bielschowsky (PQ)
Departamento de Físico-Química, IQ-UFRJ

Os cálculos para a força de oscilador ótico e generalizado de excitações vibrônicas em moléculas utilizam, freqüentemente a aproximação de Born-Oppenheimer na separação das coordenadas nucleares, aliada à aproximação de Franck-Condon. Ambas conseguem, na maioria dos casos, explicar as intensidades das bandas dos espectros experimentais. Há, entretanto, situações onde esta última não pode ser utilizada com sucesso como, por exemplo, nos casos onde ocorre acoplamento vibrônico do tipo Herzberg-Teller, uma vez que prevê transições proibidas por dipolo que são observadas nos espectros óticos. As idéias originais de Herzberg e Teller foram utilizadas, em 1956, por Murrell e Pople para calcular as intensidades de transições para estados de baixa energia, proibidos por dipolo, no benzeno. Logo depois, Pople e Sidman utilizaram a mesma metodologia para determinar as intensidades do processo $X^1A_1 \rightarrow ^1A_2$ no formaldeído, tendo considerado o acoplamento vibrônico através de teoria de perturbação em ambos os casos. Uma série de trabalhos nesta linha se seguiram desde então com resultados nem sempre concordantes com os resultados experimentais. Um dos motivos para a discordância é que a teoria de perturbação acopla o estado em estudo apenas com alguns outros estados excitados previamente selecionados.

No presente trabalho determinamos a força do oscilador ótico considerando que as funções de onda vibracionais de um dado estado eletrônico formam uma base completa e são, portanto, uma resolução da identidade. Esta propriedade pode ser utilizada para eliminar, no quadrado do momento de transição eletrônico total, a dependência das funções de onda vibracionais do estado excitado. Os elementos de matriz de transição são calculados, pelo método de interação de configurações, ao longo das coordenadas normais de vibração, relacionadas ao estado fundamental. A expressão resultante é integrada para se obter o momento de transição eletrônico total para a transição em questão.

Obtivemos resultados para as transições de valência $X^1A_1 \rightarrow ^1A_2$ no H₂CO e, de camada interna C $1s(2\sigma_g \rightarrow 5\sigma_g)$ no CO₂ que mostram excelente acordo com os resultados experimentais. Outra questão que surge neste tipo de processo está relacionada com a variação da intensidade de transição eletrônica devido à substituição isotópica. O efeito é, particularmente, marcante quando os isótopos em questão são os do hidrogênio. Sendo assim, estamos determinando a variação da intensidade da transição de camada interna C $1s(1a_1 \rightarrow 3a_1)$ no par CH₄/CD₄.

(CNPq, CAPES, FUJB)

ESTUDO TEÓRICO DE DENDRÍMEROS

Marco A. Perez (PQ)¹, Elson Longo (PQ)², J. B. L. Martins (PQ)³ e C. A. Taft (PQ)⁴

1. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

*2. Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos,
CP 676, São Carlos, SP, 13565-905, Brasil*

*3. Universidade de Brasília, Instituto de Química,
CP 04478, Brasília, DF, 90719-970, Brasil*

4. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística, R. Xavier Sigaud, 150, Rio de Janeiro, R.J. CEP 22290-180, Brasil.

Foram estudados “dendrimers” lineares, ramificado em estrela e hiper-ramificados de C_nH_m . Para estas espécies foram determinados o número de átomos, rotores, coordenadas internas, orbitais moleculares de valência e HOMO, bem como, massa molecular para cada geração e valência. Foi utilizado o método semi-empírico MNDO, para obter os parâmetros geométricos completamente otimizados, de aglomerados, aumentando a sua complexidade e tamanho. As energias totais relativas destes aglomerados otimizados em nível MNDO, foram analisadas. Funções analíticas foram geradas para correlacionar a energia total relativa com a geração, para cada valência para os polímeros hiper-ramificados. Funções analíticas também foram utilizadas para correlacionar a energias totais relativas, os coeficientes experimentais de van der Waals e a entalpia padrão de combustão com o número de átomos em cada cadeia dos alcanos lineares. Esses resultados foram utilizados para prever a entalpia de combustão para altas gerações de alcanos, resultando em bom acordo com o experimental. Devido ao aumento exponencial do tamanho de polímeros hiper-ramificados, modelos analíticos alternativos tornam-se de interesse para o trabalho de química teórica nesta área de pesquisa.

(Proin021/98, FAPESP 97/13110-4, CENAPAD-SP, LNCC)

EFEITO DE VACÂNCIAS DO TIPO F, V E P NA ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS DE H₂O EM SUPERFÍCIES DE MgO

L. A. Almeida (PQ)¹, J. B. L. Martins (PQ)², Elson Longo (PQ)³, e C. A. Taft (PQ)¹

1. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística, R. Xavier Sigaud, 150, Rio de Janeiro, R.J. CEP 22290-180, Brasil.

2. Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 04478, Brasília, DF, CEP 90719-970, Brasil

3. Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, São Carlos, SP., 13565-905, Brasil

Cálculos semi-empíricos PM3 foram realizados, com aglomerados de (MgO)₁₆. Efeitos de vacâncias de oxigênio, magnésio, e o par magnésio/oxigênio, tipo F, V e P, respectivamente, foram estudadas na adsorção de moléculas de H₂O, em superfícies de MgO. As geometrias de n moléculas de H₂O, adsorvidas em superfícies de MgO, foram modeladas e otimizados os seus parâmetros geométricos. O caráter ácido-base de alta e baixa cobertura, as energias de orbitais SCF foram analisados e correlacionados com resultados experimentais disponíveis.

(Proin021/98, FAPESP 97/13110-4, CENAPAD-SP, LNCC)

CÁLCULOS AB-INITIO INCLUINDO EFEITO DE SOLVENTE DA RANITIDINA E METIAMIDA: ANTAGONISTAS H₂

J. B. L. Martins (PQ)², M. A. Perez (PQ), M.A.L.G. Stamato (PQ), Elson Longo (PQ)³ e C. A. Taft (PQ)¹

- 1. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística, R. Xavier Sigaud, 150 - 22290-180 Rio de Janeiro, R.J - Brasil.*
- 2. Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 04478, Brasília, DF, 90719-970, Brasil*
- 3. Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, São Carlos, SP., 13565-905, Brasil*

Efeito de solvente foram incluídos nos estudos de antagonistas da histamina. Dois compostos com atividade H₂ antihistaminicos foram estudados em nível *ab initio*: metiamida e ranitidina. Os parâmetros geométricos das estruturas, completamente otimizados, forneceram duas diferentes conformações. A estrutura fechada mostrou-se mais estável com e sem campo de solvente, em quatro diferentes níveis de conjuntos de base. Foram analisados os parâmetros geométricos, população de Mulliken e orbitais moleculares.

(Proin021/98, FAPESP 97/13110-4, CENAPAD-SP, LNCC)

ASPECTOS COMPUTACIONAIS E ESTRUTURAIS DOS COMPLEXOS DE INCLUSÃO ENTRE TIOPURINA E β -CICLODEXTRINA

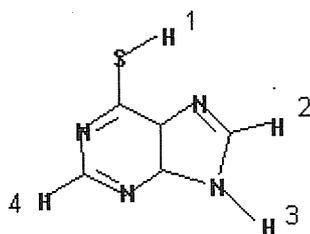
Antonio C. S. Lino (PG)[‡], Joel T. Anderete (PO)[‡] & Yuji Takahata (PO)[‡]

[‡] Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6150,
13083-340 Campinas, SP-Brasil.

[†] Departamento de Química Orgânica, Universidad de Concepcion, Casilha 3C,
Concepcion-Chile.

Ciclodextrinas são oligossacarídeos formadas por unidades glicopiranosídeas ligadas entre si por ligações C-O-C, α -1,4. A β -ciclodextrina é formada por sete unidades. Os complexos de inclusão utilizando as ciclodextrinas estão sendo cada vez mais utilizados em compostos onde a solubilidade de drogas, ou sua toxicidade incapacita sua utilização prática como medicamento.

Este é o caso da tiopurina, ou 6-mercaptipurina. Este medicamento utilizado principalmente como anti-leucêmico é praticamente insolúvel em água e possui uma toxicidade considerável.



6-mercaptipurina

Através da formação do complexo de inclusão é possível um aumento na solubilidade, e conseqüente melhora na farmacocinética e biodisponibilidade no organismo. A toxicidade é também afetada, tornando o medicamento mais eficaz e seguro.

Os estudos computacionais foram realizados visando encontrar a posição de inserção que seria a mais estável entre as posições relativas entre o fármaco e a ciclodextrina. Entre as posições relativas estudadas a de menor energia correspondeu a estrutura onde o H está posicionado perto dos H hidroxila, e o grupo S-H para fora da cavidade interna da ciclodextrina. Estes resultados foram obtidos utilizando o software HYPERCHEM através de mecânica molecular MM+. Esta previsão por cálculos mais sofisticados porém para efeito de comparação os resultados obtidos com RMN, ressonância magnética nuclear foram concordantes.

Os estudos de ressonância magnética nuclear de próton foram efetuados em equipamento do tipo Bruker 250 MHz, utilizando-se o método de Job para verificação dos deslocamentos químicos obtidos através de um aumento da concentração de hospedeiro. Os prótons relativos ao H³ - N, produziram os maiores deslocamentos.

(FAEP/CNPq/UnConcepcion)

MODELAGEM MOLECULAR DE SISTEMAS CISTEINIL-PROTEASE / INIBIDOR

Emerson Lima (PG) e Ricardo Bicca de Alencastro (PQ)

Grupo de Físico-Química Orgânica, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ, Cidade Universitária, CT, bloco A, lab. 609, Rio de Janeiro-RJ, 21949-900, Brasil.

As cisteinil-proteases formam um grupo de enzimas proteolíticas que, por intermédio de um grupamento tiolato de um resíduo de cisteína, são capazes de hidrolizar ligações peptídicas. Elas são encontradas em vírus, bactérias, protozoários, fungos, plantas superiores e mamíferos. Nos protozoários, as cisteinil-proteases são fundamentais em muitas etapas do ciclo de vida. Dentre estes microorganismos, o gênero *Plasmodium* merece especial atenção pelo fato de algumas de suas espécies causarem malária, vitimando anualmente milhões de pessoas em todo o mundo.

No presente trabalho, apresentaremos um estudo de modelagem molecular do centro ativo da papaína, uma enzima bem estudada e representativa da família das cisteinil-proteases. Para tal propósito foi utilizado o método semi-empírico AM1 contido no pacote UNICHEM, disponível no computador CRAY J-90 (NACAD-COPPE-UFRJ). Palavras-chave foram utilizadas para a correção de ligações peptídicas e o critério de convergência para a energia eletrônica variou entre 10^{-6} e 10^{-9} eV. Aceitou-se como critério a norma do gradiente de energia menor do que 2,0. O modelo de sítio ativo proposto considera 11 resíduos de aminoácidos na aproximação de supermolécula. Para efeito de validação do modelo foram efetuados cálculos do sítio ativo na presença de dois inibidores distintos de cisteinil-proteases: leupeptina, um aldeído acil tripeptídico, Ac-Leu-Leu-Arg-CHO, um inibidor reversível, e E-64 [*L-trans*-epoxisuccinil-leucilamida-(4-guanidino)-butano], um inibidor irreversível. Os resultados foram condizentes com a informação cristalográfica disponível e com as evidências experimentais.

Agradecemos pelo tempo computacional cedido pelo NACAD-COPPE-UFRJ.

(CAPES, CNPq)

ATOM/ION EXCITATIONS IN HOT AND DENSE PLASMAS

G. Csanak (PQ)*, G. D. Meneses (PQ)**, and L. A. Collins (PQ)*

*LANL, Los Alamos, NM, USA

**Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas, SP, Brazil

Keywords: Spectral lines, Hot and dense plasma, Photo-ionization cross section, RPA linear response

An appropriate description of the excitation of atoms/ions in hot and dense plasmas was proposed by Csanak and Kilcrease (1997) [1]. Using the random phase approximation (RPA) and employing the Matsubara Green's function technique they obtain an equation (equation 76 of ref. [1]) for the transition amplitudes $X_n(r_1, r_2)$, from which linear response, complex polarizability, photoabsorption cross sections and others properties can be calculated. The RPA has been discussed extensively for finite temperature homogeneous systems like electron gas system [2,3] but it is less known for finite temperature inhomogeneous systems, for which it was introduced by J. des Cloizeaux (1967) [4]. The interesting essential feature of RPA is that it produces the appropriate potential for the calculation of "wave-functions" of excited electrons as much as the Hartree-Fock (HF) theory produces the appropriated potential for the calculation of the ground-state wave-functions.

We report here further developments on the equations written down by Csanak and Kilcrease (1997): first, we have done spin and angular momentum analysis of their equation 76. The resulting equations are channel-coupled, and have no spherical symmetry. We have then introduced an uncoupled-channel approximation and developed a single channel RPA (SCRPA) computer code for it. SCRPA was tested for both, $T=0$ and finite temperature cases. The single L-component uncoupled equation was recognized as the V^{N-1} model, well known by atomic and molecular collision physicists in the $T=0$ case. Representative calculations will be presented and compared to existing data for some atoms and ions.

References

1. G. Csanak and D.P. Kilcrease, *J. Quant. Spectrosc. RA* **58** 537-551, (1997)
2. A.L. Fetter and J.D. Walecka (1971) *Quantum Theory of Many-particle Systems*, McGraw-Hill, New York
3. L. Kadanoff and G. Baym (1989) *Quantum Statistical Mechanics* Addison-Wesley, New York
4. For a review of this work see the book of J.P. Blaisot and G. Ripka (1986) *Quantum Theory of Finite Systems* MIT Press, Cambridge, Mass.

(FAPESP, and U. S. Department of Energy)

ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF H₂

L. E. Machado[†] (PQ), A. L. Monzani[†] (PG), M.-T. Lee^{*} (PQ) and A. M. Machado^{*‡} (PG)

[†]Departamento de Física, UFSCar, CP 676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

^{*}Departamento de Química, UFSCar, CP 676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

[‡]Instituto de Física de São Carlos, USP, CP 369, 13560-970 São Carlos, São Paulo, Brazil

Despite the extensive investigation on low- and intermediate-energy ($e,2e$) processes in atoms carried out over the last decades, the corresponding processes for molecular targets are comparatively much less studied. Particularly on the theoretical side, the disparity between atomic and molecular cases is striking. While for atoms elaborated methods such as the R-matrix method and the converged-close-coupling method have been recently applied to study the electron-impact ionization dynamics, for molecules, the only theoretical model currently in use is the plane-wave impulse approximation (PWIA) [1]. Although the PWIA has been applied with relative success to ionization studies on H₂, N₂ and CO for incident energies of 400 eV and above, it is expected that this method would not provide reliable triple (TDCS) and double (DDCS) differential cross section for lower energies.

In this work, we report the first theoretical study based on the distorted-wave approximation (DWA) [2] for electron-impact ionization of hydrogen molecule at incident energies of 100 and 250 eV. We expect that the present study will provide insights of the dynamics involved in the electron-impact ionization of molecules.

Since the ($e,2e$) process of H₂ results in three spin 1/2 systems, two spin-specific collisional dynamics, namely the singlet(S) and the triplet(T) couplings, must be considered. After performing integrations over molecular orientations, the laboratory-frame (LF) TDCS expanded in a j_i basis can be written as

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_1 d\Omega_2 dE} = (2\pi)^4 \frac{k_1 k_2}{k_0} \sum_{j_i, m_i} \frac{1}{(2j_i + 1)} \left[\frac{1}{2} |B_{m_i, m_i}^{j_i, s}|^2 + \frac{3}{2} |B_{m_i, m_i}^{j_i, T}|^2 \right],$$

where, Ω_1 and Ω_2 are LF solid angles of the two exit electrons with linear momenta k_1 and k_2 , respectively, E is the energy of the incident electron with linear momentum k_0 , $j_i = l_0 - l_1 - l_2$ is the angular momentum transferred during the collision with projections m_i , m_i along the laboratory and molecular axes, respectively. In the above equation, $B_{m_i, m_i}^{j_i}$ are the j_i -basis expansion coefficients of the spin-specific scattering amplitudes and can be related to the partial-wave components $T_{l_0 m_0 l_1 m_1 l_2 m_2}$, of the electronic portion of T matrix. The T matrix can be expressed as

$$T^{(S)} = \sqrt{1/2} [2f - g], \text{ and } T^{(T)} = -\sqrt{3/2} g$$

for the singlet and the triplet couplings, respectively. In the above equations, f and g are the direct and exchange scattering contributions to the T matrix, respectively. In our calculations, they are determined in the framework of the DWA, with the distorted waves being calculated using the Schwinger variational iterative method (SVIM) [3]. DDCS and TDCS for ionization of H₂ at 100 and 250 eV incident energies for several exit electron energies were calculated and will be presented during the Symposium, along with other results available in the literature.

- 1) E. McCarthy and E. Weigold, *Rep. Prog. Phys.* **51** 299 (1988).
- 2) W. Fliflet and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **21**, 1330 (1980).
- 3) R. R. Lucchese, G. Raseev and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **25**, 2572 (1982).

(CNPq, FAPESP, FINEP-PADCT and CAPES-PADCT)

FULL SECOND-ORDER DISTORTED-WAVE STUDY FOR ELASTIC ELECTRON SCATTERING BY HYDROGEN MOLECULE

A.M. Machado[†] (PG) and M.-T. Lee[‡] (PQ)

[†]Instituto de Física de São Carlos, USP, CP 369, 13565-970, São Carlos, SP, Brazil

[‡]Departamento de Química, UFSCar, CP 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil

In the applications of the first-order distorted-wave (FODW) method to studies of elastic and inelastic electron collisions with diatomic molecules [1,2], it has been noticed that in general the cross sections are in good qualitative agreement with the experimental data, but quantitatively overestimated by a factor of 2 or 3. Recently, it has been shown [3] that the second-order terms of the distorted-wave series should be included in the calculation for better results.

In this work we present by the first time a second-order distorted-wave (SODW) study for elastic electron-H₂ scattering in the low and intermediate energy range. The SODW transition T-matrix is given by:

$$T_{fi}^{(2)} = \sum_{n=1}^N \langle \chi_f^- | U_{fn} g_n^+ U_{ni} | \chi_i^+ \rangle$$

where the summation is performed over a set of N pseudostates ϕ_n , $U_{pq} = \langle \phi_p | U | \phi_q \rangle$ is a potential matrix element and χ_i^+ and χ_f^- are the one-particle distorted-wave functions associated with the initial and final scattering channels, respectively. The one-particle DW Green's function g_n^+ is associated with the usual free-particle Green's function $g_0^+(k_n)$ as:

$$g_n^+ = g_0^+(k_n) + g_0^+(k_n) U_1 g_n^+$$

where U_1 is a non-spherical and non-local potential, which makes the resolution of the above equation the main difficulty for this kind of approach. In this work we have applied the method of continued fractions [4] (MCF) to evaluate the distorted-wave Green's function, which showed to be an efficient method for such a purpose.

We will show the calculated SODW differential cross sections (DCS) with 16 pseudostates (10 Σ_u and 6 Π_u) for elastic electron-H₂ scattering at 5 eV, in comparison with available experimental data [5,7]. The DCS calculated in the static-exchange (SE) and the SODW DCS calculated using only the free-particle Green's function will also be shown for comparison. The full SODW results are in very good agreement with the experimental data. Additional results will be presented during the Symposium.

References

- [1] M.-T. Lee, L. M. Brescansin and M. A. P. Lima; *J. Phys. B.* **23**, 3859 (1990).
- [2] M.-T. Lee, A. M. Machado, M. M. Fujimoto, L. E. Machado and L. M. Brescansin; *J. Phys. B*; **29**, 4285 (1996).
- [3] D. H. Madison; *Phys. Rev. Lett.* **53**, 42-45 (1984).
- [4] J. Horáček and T. Sasakawa; *Phys. Rev. A.* **28**, 3325 (1983).
- [5] M. J. Brunger, S. J. Buckman, D. S. Newman and D. T. Alle; *J. Phys. B.* **24**, 1435 (1991).
- [6] T. W. Shyn and W. E. Sharp; *Phys. Rev. A.* **24**, 1734 (1981).
- [7] S. K. Srivastava, A. Chutjian and S. Trajmar; *J. Chem. Phys.* **63**, 2659 (1975).

(CNPq, CAPES-PADCT, FAPESP and FINEP-PADCT)

ROLE OF ELECTRONIC CORRELATION OF THE TARGET ON THE CROSS SECTIONS FOR VIBRATIONAL EXCITATION OF H₂ BY ELECTRON IMPACT

M.-T. Lee (PQ)[‡], R. Fujiwara[†] (PQ), K.T. Mazon[†] (PG) and M.M. Fujimoto[#] (PQ)

[‡]Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

[†]Departamento de Física, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

[#]Departamento de Física, UFPR, 80060-000, Curitiba, PR, Brasil

Up to date, most of the studies [1,2] on the electron-impact vibrational excitation of molecules have been performed using uncorrelated Hartree-Fock target wavefunctions. This type of calculations is known to be unable to provide accurate potential energy curves for diatomic molecules, particularly at large internuclear distances. So, it is expected that electronic correlation effects may influence significantly the cross sections, essentially for the excitations leading to higher vibrational levels.

In this work, we report a study on the role played by electronic correlation of the target on the vibrational excitation cross sections of H₂. Vibrationally elastic and vibrational excitation ($v = 0 \rightarrow v' = 1, 2, 3$) cross sections are calculated using both the near-Hartree-Fock and the CI wavefunctions in the 1.5 - 40 eV energy range. We expect that the present study will provide insights on the dynamics of electron impact vibrational excitation of molecules.

The body-frame vibrational close-coupling (BFVCC) [3] method, which incorporates vibrational effects exactly, is applied. The reactance K-matrices are calculated by solving the BFVCC scattering equations:

$$(\nabla^2 + k_{v'}^2)F_{v'} = \sum_v U_{v'v} F_v$$

where F_v is the wavefunction of the scattering electron associated with the target vibrational state $|v\rangle$, $k_{v'}^2$, the kinetic energy of the scattered electron in Rydberg, and $U_{v'v}$ is the vibrational excitation interaction potential operator. The set of close-coupling equations is solved using the method of continued fractions (MCF) [4,5]. Four vibrational channels are included in the calculations.

Results for differential cross sections (DCS) for the vibrational transitions ($v = 0 \rightarrow v' = 0, 1, 2, 3$) at several incident electron energies will be presented at the Symposium, along with some other results from the literature.

References

- [1] W. Sun, M. A. Morrison, W. A. Isaacs, W. K. Trail, D. T. Alle, R. J. Gulley, M. J. Brennan and S. J. Buckman; *Phys. Rev. A* **52** 1229 (1995).
- [2] S. Mazevet, M. A. Morrison, O. Boydston and R. K. Nesbet; *Phys. Rev. A* **59** 477 (1999).
- [3] N. Chandra and A. Temkin; *Phys. Rev. A* **13** 188 (1976).
- [4] M.-T. Lee, M. M. Fujimoto and I. Iga; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **394** 117 (1997).
- [5] M.-T. Lee, M. M. Fujimoto and I. Iga; *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **432** 197 (1998).

(CNPq, FAPESP, FINEP-PADCT and CAPES-PADCT)

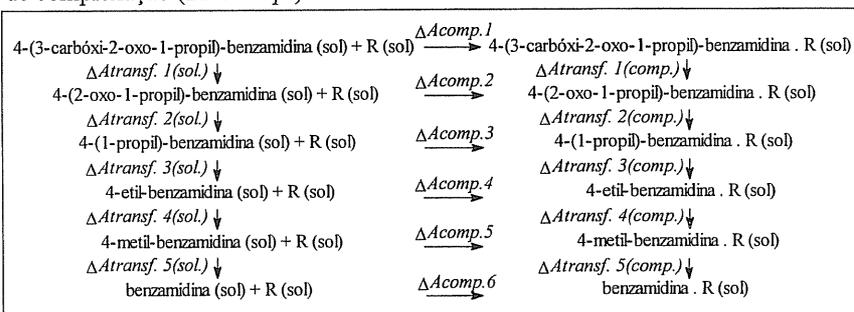
AVALIAÇÃO TEÓRICA DA AFINIDADE RELATIVA DE INIBIDORES DE TROMBINA VIA PERTURBAÇÃO DA ENERGIA LIVRE

Cristiano Ruch Werneck Guimarães* (PG), Carlos Alberto Manssour Fraga** (PQ),
Eliezer J. Barreiro** (PQ) & Ricardo Bicca de Alencastro* (PQ)
*LABMMOL, DQO, IQ, UFRJ, **LASSBio, DF, FF, UFRJ

A trombina, uma serinil-protease, é o estimulante mais potente da agregação plaquetária. Dentre os inibidores do centro ativo podemos citar a benzamidina e o 4-(3-carbóxi-2-oxo-1-propil)-benzamidina. No presente trabalho, apresentamos resultados parciais visando avaliar a diferença de energia livre de complexação à trombina destes inibidores e entre estes e novos candidatos. Para isto, adotamos a estratégia do cálculo de energia livre relativa entre dois estados, empregando o algoritmo FDTI (*Discover 2.9.7-InsightII-MSI*). A diferença de energia livre da transformação entre dois estados ($\Delta Atransf.$) pode ser descrita pela equação

$$\Delta Atransf. = -RT \sum_{i=1}^k \frac{\ln \langle \exp(-\Delta H'/RT) \rangle_i}{\delta \lambda} \Delta \lambda_i$$

Em que R é a constante dos gases, T é a temperatura, $\Delta H' = H_{\lambda+\delta\lambda} - H_{\lambda}$, $\langle \rangle_i$ refere-se à média em relação a um *ensemble* N, V, T do estado representado pelo Hamiltoniano H_{λ} , λ é o parâmetro de acoplamento, k é o número de quadraturas e $\Delta \lambda_i$ é um valor que depende do esquema de integração numérica usado. Com o ciclo termodinâmico abaixo, podemos verificar que só são necessárias as quantidades $\Delta Atransf.i(comp.)$ e $\Delta Atransf.i(sol.)$, transformação i no complexo solvatado e em solução, para o cálculo da diferença de energia livre de complexação ($\Delta \Delta Acomp.$) entre os inibidores.



As transformações foram realizadas usando técnicas de dinâmica molecular em condições N, V, T ($T = 300$ K), aplicando o modelo de solvatação esférico ($r = 16$ Å). Empregamos um potencial semi-harmônico para prevenir a evaporação do solvente, um corte esférico de 11 Å para as interações não ligadas e o campo de força CVFF. Os resultados de $\Delta \Delta Acomp$ (Tabela) encontram-se dentro da ordem de grandeza esperada para as transformações 2, 3 e 4, porém ainda não podemos comparar os novos inibidores aos dois da literatura, já que a transformação 5 está em andamento e para a transformação 1, o $\Delta Atransf.1(comp.)$ é mais positivo que o esperado. Isto provavelmente é resultado da solvatação inadequada do grupo carboxilato de 4-(3-carbóxi-2-oxo-1-propil)-benzamidina. Assim, a transformação 1 será repetida com um modelo de solvatação esférico de maior raio. (CNPq)

Transformação $i \rightarrow$	1	2	3	4	5
$\Delta Atransf.i(sol.)$	29,67	42,84	-17,66	-31,76	Em andamento
$\Delta Atransf.i(comp.)$	45,83	44,32	-17,86	-29,78	Em andamento
$\Delta \Delta Acomp.$	16,16	1,48	-0,20	1,98	-

**EFFECTS OF WAVE FUNCTION MODIFICATIONS ON
INTENSITY PARAMETERS**

João Bosco P. da Silva (PQ) and Mozart N. Ramos (PQ)
Departamento de Química Fundamental – UFPE - 50740-250 - Recife (PE) - Brasil

Factorial design and principal component models are employed to determine how atomic charges and charge fluxes depend on characteristics of the molecular orbital wave functions of *cis* and *trans*-difluoro- and dichloroethylenes. Four *ab initio* wave function factors were investigated at two levels: (1) the use of a 6-31G or 6-311G valence basis set, (2) the presence or absence of diffuse functions in the basis set, (3) the presence or absence of polarization functions, and (4) the inclusion or not of second-order Moller-Plesset perturbation corrections to the Hartree-Fock level of calculations. The *ab initio* molecular orbital calculations were performed with the Gaussian 92 computer package on IBM Risc 6000 workstations.

The results indicates that: (a) The two most important factors for the hydrogen charges of *cis*- and *trans*-C₂H₂F₂ are the inclusion of both the diffuse and polarization functions of opposite signs. In the other words whereas the inclusion of polarization functions turns the hydrogen charge less positive, the inclusion of diffuse functions increases it. In *cis*- and *trans*-C₂H₂Cl₂, the most important effect is due to inclusion of polarization functions, which also decreases the hydrogen charge. For the *cis*- and *trans*-C₂H₂X₂ (X=F or Cl) species, the correlation and valence-diffuse effects are also significant and both decrease the q_H^0 value. (b) All the main effects are important for the halogen charges, specially the polarization and electron correlation effects. All have positive signs and thus, they contribute to turn their values less negative. (c) With respect to the charge fluxes, the most important factor for the C-H charge flux in the *cis*-C₂H₂F₂ is due to inclusion of diffuse functions, whereas the polarization, electron correlation and valence-diffuse effects are important in *trans*-C₂H₂F₂ and *cis*- and *trans*-C₂H₂Cl₂. They are all positive and increase the C-H charge-fluxes. In *trans*-C₂H₂F₂, the inclusion of diffuse functions is also important and it turns the C-H charge-flux more negative. (d) By far the most important effect on the C-F charge-fluxes in both *cis*- and *trans*-C₂H₂F₂ is due to inclusion of polarization functions, which contributes to turn it more negative. Finally, the two most important factors for the C-Cl charge-fluxes in *cis* and *trans*-C₂H₂Cl₂ are the polarization and correlation effects. However, they have opposite signs. While the inclusion of polarization functions decreases the C-Cl charge-fluxes, the inclusion of electron correlation increase it.

(CNPq, PADCT, FACEPE)

ATOMIC CHARGE AND CHARGE FLUXES IN DIHALOETHYLENES

João Bosco P. da Silva (PQ) and Mozart N. Ramos (PQ)

Departamento de Química Fundamental – UFPE - 50740-250 - Recife (PE) - Brasil

IR intensity parameters in terms of atomic charge and charge fluxes derived from atomic polar tensors for a reasonably large number of small organic molecules have been shown to be useful in interpreting intra- and inter-molecular interactions of related complex molecules, such as organic polymers. In this context, *cis*- and *trans*-C₂H₂X₂ (X=F or Cl) are useful species to be used as models for gaining a better understanding of the molecular interactions and vibrational spectra of halogenated unsaturated polymers.

In this work, *ab initio* calculations were carried out using the 2⁴ factorial design to determine atomic charge and charge fluxes of *cis*- and *trans*-difluoro- and dichloroethylenes. Four wave function factors were investigated at two levels: (1) the use of a 6-31G or a 6-311G basis set, (2) the presence or absence of diffuse functions in the basis set, (3) the presence or absence of polarization functions, and (4) the inclusion or not of second-order Moller-Plesset perturbation corrections to the Hartree-Fock level calculations. The *ab initio* molecular orbital calculations were performed with the Gaussian 92 computer package on IBM Risc 6000 workstations.

The atomic charges in terms of atomic polar tensors (APT) are given by: $q_{\alpha}^0 = P_{yy}^{\alpha}$ where P_{yy}^{α} is the APT element for atom α . In turn, the expressions for the principal charge fluxes, namely on H and X atoms when their bonds stretch are:

$$\frac{\partial q_H}{\partial R_{CH}} = \frac{-\left[P_{zx}^H - (P_{zz}^H - P_{yy}^H)tg\beta\right]}{R_{CH}^0 tg\beta} \quad \text{and} \quad \frac{\partial q_X}{\partial R_{CX}} = \frac{-\left[P_{zx}^X - (P_{zz}^X - P_{yy}^X)tg\gamma\right]}{R_{CX}^0 tg\gamma},$$

where the β and γ angles are defined by CCX and CCH, respectively, y is the direction perpendicular to the molecular plane and the x axis is located along the CC bond.

The obtained results show that: (1) The principal charge fluxes of the C-H bonds in each studied dihaloethylene show the same profile of change with the level of calculation and with the basis set employed. These values are approximately equal to -2.0 e/nm, and they are similar to those experimentally found in other unsaturated hydrocarbons. The MP2/6-311++G** values are: -1.6 , -1.8 , -2.2 and -2.4 e/nm for *cis*-F, *trans*-F, *cis*-Cl and *trans*-Cl, respectively. (2) The principal charge fluxes for halogen atoms are also negative and their values in fluorine, $\partial q_F / \partial R_{CF}$, are greater than those in chlorine by a factor of 2. Values of $\partial q_F / \partial R_{CF}$ are approximately equal in *cis*- and *trans*-C₂H₂F₂ independent the nature of the level of calculation and basis set employed. The MP2/6-311++G** values of $\partial q_X / \partial R_{CX}$ are: -6.1 , -6.1 , -2.4 and -3.5 e/nm for *cis*-F, *trans*-F, *cis*-Cl and *trans*-Cl, respectively. (3) The electronic structure of *cis*- and *trans*-C₂H₂Cl₂ are more similar than those of *cis*- and *trans*-C₂H₂F₂ by considering their correspondent values of atomic charges. The observed differences between the atomic charges in *cis*- and *trans*-C₂H₂F₂ correctly reflect the different intramolecular interactions operating in these species, such as steric attraction. (4) Finally, these features anticipate that the intensity parameters can be more successfully transferred from *cis* to *trans* isomers in dichloroethylene than in difluoroethylene.

(CNPq, PADCT, FACEPE)

ESTADOS RO-VIBRACIONAIS DA SILANOMA

Paulo H. Acioli (PQ), L. S. Costa (PG) e F. V. Prudente (PQ)
Núcleo de Física Atômica, Molecular e Fluidos
Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF

PALAVRAS-CHAVE: Monte Carlo Quântico, Estados Rovibracionais, H₂SiO

Nós desenvolvemos recentemente (*Chem. Phys. Lett.* (1999) **302**, 249) uma metodologia para o cálculo de estados ro-vibracionais de sistemas moleculares. Neste método utilizamos funções de onda girantes como ponto de partida para cálculos do tipo Monte Carlo quântico com função de correlação. As aplicações usadas como teste foram o oscilador harmônico girante, o potencial de Morse para a molécula de H₂ e a molécula de água. Os resultados estão em concordância com os resultados obtidos com outros métodos teóricos e com o experimento. Neste trabalho utilizamos a metodologia desenvolvida para calcular o espectro ro-vibracional da silanona (H₂SiO). Para o cálculo vibracional utilizamos como ponto de partida funções de onda baseadas na aproximação harmônica, escritas em coordenadas de Jacobi. Após convergido o cálculo vibracional, adicionamos à base as funções de Wigner, e realizamos o cálculo para J=0,1,2. Os resultados estão em concordância com os resultados teóricos obtidos por Koput et al. (*Chem. Phys. Lett.* (1999) **301**, 1) utilizando a mesma superfície de energia potencial.

(CNPq e CAPES)

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE PARÂMETROS HIPERFINOS PARA O COMPLEXO $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-}$ EM REDES DE KCl E NaCl

Alexandre A. Leitão (PG)*, Ney. V. Vugman (PQ)** e Carlos. E. Bielschowsky (PQ)*

*Departamento. de Físico-Química IQ-UFRJ

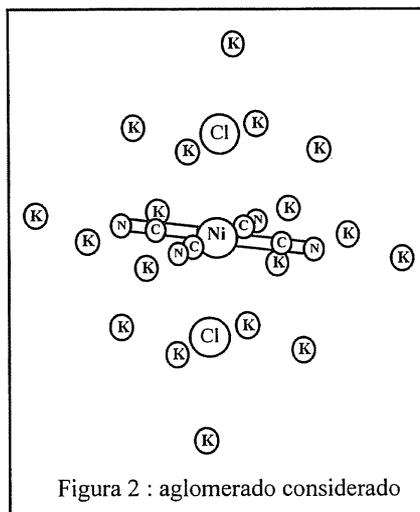
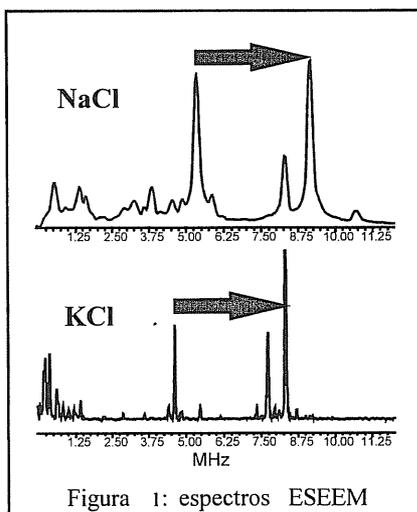
** Departamento. de Física dos Sólidos IF-UFRJ

Parâmetros hiperfinos de contato para o complexo $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-}$ inserido em redes cúbicas de NaCl e KCl são calculados e comparados aos dados experimentais obtidos por EPR pulsada, espectroscopia ESEEM (electron spin echo envelope modulation).

A figura 1 mostra o espectro ESEEM medido com o campo magnético estático perpendicular ao eixo principal de simetria do complexo, em rede de NaCl e KCl.

Os resultados teóricos foram determinados através de cálculos Ab-Initio-UMP2. Nos cálculos foram incluídos os átomos do complexo, os íons de K^+ ou Na^+ primeiros vizinhos ao complexo e os íons de Cl^- primeiros vizinhos ao átomo de Ni conforme mostra a figura 2, com o complexo na rede de KCl. A influência do restante da rede cristalina foi incluída através de cargas pontuais, em número necessário para completar um cubo com 11 cargas em cada aresta. Cargas fracionárias nas bordas deste cubo foram colocadas de maneira a manter a neutralidade do fragmento cristalino considerado.

O parâmetro hiperfino de contato medido no átomo de ^{14}N dos cianetos vale 6,8 MHz; o resultado teórico preliminar situa-se em torno de 6,5 MHz. Este excelente acordo mostra que o modelo teórico considera de forma correta a estabilização do complexo em redes cristalinas. Os cálculos também mostram que os íons Cl^- permanecem na rede, sem fazer ligação coordenada com o átomo de Ni.



FUNÇÕES DE BASE PARA O CÁLCULO DE ESPECTRO VIBRACIONAL DA MOLÉCULA H_3^+ USANDO O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO

Washington Barbosa da Silva (PG) e Paulo Hora Acioli (PQ)
Núcleo de Física Atômica, Molecular e Fluidos, Instituto de Física – UnB
CEP-70910-900 – Brasília-DF - Brasil

O cálculo dos níveis de energia vibracional e rovibracional para moléculas poliatômicas tem obtido avanços relevantes com o uso de técnicas alternativas, em particular o método Monte Carlo Quântico. Neste trabalho, estamos interessados em testar funções de base para o cálculo de estados vibracionais usando o método Monte Carlo com amostragem correlacionada para o íon H_3^+ . Foram testadas as funções de base propostas por Ceperley-Bernu e modificadas por Acioli *at al* (J.Chem.Phys.**109**,8801(1998)) e as funções de onda propostas por Willard *at al* (J.Chem.Phys.**103**,9721(1995)) que foram aplicadas ao sistema C_3 . Propusemos ainda uma terceira base , que foi construída baseando-se nas outras duas. No estudo comparativo dos resultados por nós calculados com os existentes na literatura em relação tanto a acurácia dos resultados quanto ao tamanho da base utilizada, na análise dos 15 primeiros estados excitados vibracionais, podemos averiguar que a base proposta por nós leva a uma convergência mais rápida e resultados mais satisfatórios do que as bases propostas por Willard e Acioli *at al*.

(CAPES)

ESTUDO SEMI-EMPÍRICO DE POLIANILINAS SUBSTITUÍDAS: CONFORMAÇÃO MOLECULAR E ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO VISÍVEL

Zolacir T. O. Jr (PG) e M. C. dos Santos (PQ)
DFESCM/IFGW – Unicamp, Cidade Universitária Zeferino Vaz,
CP-6165, CEP-13083-970, Campinas - SP

As polianilinas são polímeros conjugados, que têm um forte apelo tecnológico, por apresentarem uma transição isolante-metal e ainda serem estáveis quimicamente à temperatura ambiente. Por outro lado, são materiais pouco solúveis em solventes orgânicos comuns. Neste trabalho, fazemos um estudo conformacional comparativo entre tetrâmeros de polianilinas (PAni) e seus derivados *metila* e *metóxi*, nos seus vários estados de oxidação, quanto às distribuições de carga, flexibilidade e espectros de absorção. Usamos o método semi-empírico Austin Method 1 (AM1), para o cálculo das geometrias de equilíbrio destes oligômeros, assim como para o cálculo das suas barreiras de torção. O método ZINDO-S/CI foi utilizado para fazermos a simulação dos espectros de absorção óptica destas moléculas. A presença destes grupos laterais aumenta a solubilidade das PAni em solventes orgânicos comuns, com isto facilitando os seus tratamento e manuseio, o que torna estes materiais atrativos do ponto de vista tecnológico. O nosso objetivo é saber se a presença destes radicais na cadeia modificam as propriedades das polianilinas eletrônicas das polianilinas. Nossos resultados estão de acordo com medidas experimentais, que dizem respeito à geometria destes polímeros e com os seus espectros de absorção. Calculamos as barreiras de torção para estes sistemas e pudemos inferir uma vinculação entre as torções dos anéis benzenóides e o termocromismo apresentado pelas PAni. Concluimos que as torções desempenham uma função importante no termocromismo e que as polianilinas substituídas mantêm as características eletrônicas das PAni.

(CNPq e FAPESP)

**CÁLCULOS TEÓRICOS DE ALCALÓIDES POLIHETEROAROMÁTICOS DA
ASCÍDIA *Didemnum granulatum* COM ATIVIDADES INIBIDORAS DO PONTO
DE CHECAGEM G2 DO CICLO CELULAR**

Ademir J. Camargo (PG), Roberto G. S. Berlinck (PQ), Milan Trsic (PQ)

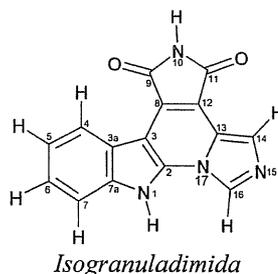
Departamento de Química e Física Molecular

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo - São Carlos, SP

Palavras-chave: Poliheteroaromáticos, Câncer, Potencial Eletrostático, CI, AM1

Recentes descobertas nas diferenças genéticas entre células saudáveis e células cancerosas têm possibilitado o desenvolvimento de um número crescente de estratégias para o tratamento seletivo de doenças tumorais. Enquanto que as células normais possuem dois pontos de checagem (G1 e G2) para a manutenção da integridade do material genético durante o desenvolvimento celular, as células da maioria dos tumores sólidos são incapazes de ativar o ponto de checagem G1, restando apenas o ponto de checagem G2 para reparação das danificações do DNA. Agentes inibidores do ponto de checagem G2 sozinhos não têm efeitos sobre células normais ou cancerosas; no entanto, quando combinados com agentes danificadores de DNA ou com radiação gama produzem efeito letal em grande extensão em células cancerosas, sendo que as células normais não são afetadas numa extensão apreciável. A isogranulatimida e a granulatimida, produtos naturais recentemente isolados da ascídia *Didemnum granulatum*¹ demonstraram serem excelentes inibidores do ponto de checagem G2.

No presente trabalho, cálculos quantum-mecânicos relativo aos mapas de potencial eletrostático (MPE), transições eletrônicas, orbitais moleculares, cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático, ordens de ligação e cálculos de parâmetros geométricos foram realizados para os alcalóides poliheteroaromáticos de *Didemnum granulatum*. A planaridade molecular do compostos ativos faz com que os MPEs sejam plano simetricos, o que não se observa nos compostos inativos. Os compostos ativos possuem LogP (calculado pelo método de Dixon) menores do que os inativos, o que esta de acordo com as característica topológicas dos MPEs. A carga parcial do átomo de hidrogênio ligado ao N1 é maior nos compostos ativos do que nos inativos. Todas transições eletrônicas calculadas são de natureza $\pi \rightarrow \pi^*$.



(FAPESP e CNPq)

¹ R. G. S. Berlinck, R. Britton, E. Piers, L. Lim, M. Roberge, R. M. da Rocha, R. J. Andersen. *J. Org. Chem.* **63**, 9850-9856 (1998).

**THEORETICAL STUDY OF THE REGIOSELECTIVE NITRATION OF
3-ACETYLINDOLE**

*Edgardo García (PQ), Amarilis de V.F. Neder (PG), Olivia Ottoni (PQ)
and Rosimeire P.A. Cruz (PG)*

*Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química, Universidade de Brasília,
Brasília DF 70910-900, Brasil.*

Although the indolic ring in 3-acetylindole is quite deactivated towards electrophilic substitutions, with strong nitrating agents it leads to nitro products at positions 3, 4, 5 and 6. Regioselectivity in such cases is hard to control, usually giving low yields. Ottoni¹ recently reported a new procedure for nitration of 3-acetylindole in the presence of SnCl₄ obtaining 5 and/or 6-nitro-3-acetylindole with high yields. More important, the 3-nitroindole and 4-nitro-3-acetylindole by-products are not formed and the regioselectivity is controlled by simply varying the temperature. The mechanism of such regioselective reaction is unclear, we propose an explanation based on a study of model intermediates protonated at carbon 3, carbonyl oxygen and nitrogen atom of the 3-acetylindole. We employed semiempirical and ab initio calculations to validate the proposed reaction mechanisms. AM1, HF and density functional methodologies were included in our study to access the level of calculation required for this problem and to be more confident in our conclusions. Most of the proposed reaction intermediates, protonated at carbon 3 and carbonyl oxygen, do not explain the preferred formation of 6-nitro-3-acetylindole at high temperatures, being the 5-nitro-3-acetylindole the thermodynamically favored product. Only a high energy intermediate, protonated at the indole nitrogen atom, could explain such behavior casting some light into the regioselective mechanism of 3-acetylindole nitration.

References

1. Olivia Ottoni, et. al., *Tetrahedron Letters* **40**, 1117-1120 (1999).

(CNPq and PROIN98/CAPES)

**PÓLARONS VERSUS BIPÓLARONS EM ESMERALDINA:
UM ESTUDO TEÓRICO**

Zolacir T.O.Jr (PG) e M.C. dos Santos (PQ)
DFESCM/IFGW – Unicamp, Cidade Universitária Zeferino Vaz,
CP-6165, CEP-13083-970, Campinas - SP

A dopagem química de polímeros orgânicos conjugados produz mudanças drásticas nas propriedades de transporte e óptica destes materiais. Este processo pode ser devido tanto a uma reação de transferência de carga, por agentes fortemente oxidantes ou redutores com as cadeias poliméricas, para os polímeros conjugados em geral, quanto com um tratamento com ácidos, no qual os prótons atacam certos sítio das cadeias, caso específico das polianilinas (PAni). Estes defeitos criados no polímero são chamamos de *sólitons*, *pólarons* e *bipólarons*, e o papel que eles desempenham no mecanismo de condução ainda permanece uma questão polêmica e aberta. Neste trabalho, nós realizamos cálculos de estrutura eletrônica sobre oligômeros, tetrâmeros e octâmeros, de polianilina, com o objetivo de fazermos um estudo comparativo dos defeitos *pólaron* e *bipólaron*. Mostramos que, qualquer que seja o defeito, ele fica restrito a uma unidade tetramérica do material e obedece a uma onda de carga existente na PAni, em função da alternância entre anéis benzenóides, ou quinóides, e os átomos de nitrogênio. Concluimos que a situação mais estável corresponde a dois *pólarons*, e não a um *bipólaron*, quando a cadeia aceita dois prótons. Além disto, simulamos os espectros de absorção para estes sistemas, com o objetivo de mostrar como a presença dos defeitos na cadeia alteram a estrutura eletrônica destes materiais.

(CNPq e FAPESP)

PESQUISA DE CONFORMAÇÕES MOLECULARES USANDO ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

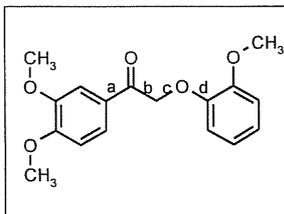
Ademir J. Camargo (PG), Luis C. Morais (PG), Márcia M.C. Ferreira (PQ),
Milan Trsic (PQ),

Departamento de Química e Física Molecular
Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo - São Carlos, SP

Palavras-chave: Conformação, PCA, Ângulo de torção

Obter a conformação de um sistema molecular associada com a mais baixa energia potencial é uma tarefa complexa, principalmente devido à alta dimensionalidade do problema. O número de conformações possíveis apresentado por um sistema molecular cresce exponencialmente com o aumento do grau de liberdade do sistema. A pesquisa de conformação molecular usando o método sistemático de busca para quatro ângulos de torção, com passos de 30°, exige 20736 cálculos de energia (*single point*). Usando a análise das componentes principais pode chegar a resultados similares com apenas 864 cálculos de energia. As vantagens tornam-se ainda mais evidentes com o aumento do número de graus de liberdade do sistema: com 10 ângulos de torção, por exemplo, usando o procedimento sistemático com passos de 30°, são necessários mais de 61,9 bilhões de cálculos para varrer todas as conformações possíveis; este número de cálculos é computacionalmente impraticável. Usando PCA pode alcançar resultados semelhantes com apenas 6480 cálculos de energia, os quais podem ser feitos, usando um processador ULTRA SPARC e o método semiempírico AM1, em aproximadamente 7hs. Este procedimento não determina valores absolutos para os ângulos de torção analisados, mas sim um intervalo no qual encontra-se o valor para a mais baixa energia, valor este que pode ser feito tão pequeno quanto permita a precisão do cálculo da energia. A figura abaixo mostra os resultados deste procedimento para um derivado neolignânico. Na primeira análise os ângulos de torção a, b, c e d variaram de 0° a 360° com passos de 36°. A segunda foi feita sobre os intervalos selecionados na primeira com passos de 5°, e a terceira sobre os intervalos selecionados da segunda com passos de 1,5°. Os resultados mostram que os valores experimentais encontram-se dentro dos limites dos intervalos obtidos na terceira análise. Como já existe garantia que a região é de mínimo global, pode-se usar os métodos clássicos de otimização para chegar a um valor específico dos ângulos sob análise.

Âng.	1ª análise	2ª análise	3ª análise	Exper.
a	-36° a 36°	-16° a 16°	-6° a 6°	-1.055
b	108° a 180°	140° a 172°	154.5° a 159°	158.074
c	252° a 324°	262° a 296°	284.5° a 289°	288.355
d	0° a 72°	0° a 32°	7.5° a 16°	10.190



(CNPq)

MODELAGEM TERMODINÂMICA DA VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES

R. J. Martins^{1,2} (PG), M.J. E. M. Cardoso¹ (PQ), O. E. Barcia¹ (PQ) e R. C. Cruz¹ (IC).

¹Laboratório de Físico-Química de Líquidos e Eletroquímica, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

²Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.

Desenvolveu-se um modelo para correlacionar e prever a viscosidade de misturas líquidas baseado na teoria de Eyring para o fluxo viscoso⁽¹⁾ e nas equações UNIQUAC^(2,3). Temos como hipótese básica de nosso modelo a consideração da viscosidade como o resultado da contribuição de um termo ideal hipotético somado ao respectivo afastamento da idealidade. Utilizou-se o modelo UNIQUAC^(2,3) na descrição matemática do afastamento da idealidade, ao passo que para o termo ideal escolheu-se a equação de Kendall⁽⁴⁾. Tal escolha se fez após extensos testes que envolveram a correlação da viscosidade de alguns sistemas binários representativos dos mais diversos tipos de interações intermoleculares (apolar-apolar, polar-apolar, polar-polar).

Além dos parâmetros de tamanho e forma dos respectivos componentes puros o modelo utiliza dois parâmetros de interação por sistema binário. Tais parâmetros foram obtidos através do ajuste de dados experimentais encontrados na literatura. Mais de 380 sistemas binários, perfazendo um total de 5146 dados experimentais de viscosidade, foram correlacionados através do modelo⁽⁵⁾. O desvio padrão relativo médio, sobre o total de dados investigados foi de 1,2% para sistemas binários. Uma vez obtidos os parâmetros de interação binária, o modelo foi utilizado para prever a viscosidade de sistemas ternários. O resultado do cálculo da viscosidade de sistemas ternários mostrou-se comparável com outros modelos. Para os 19 sistemas ternários investigados, que somam 312 dados experimentais, obteve-se um desvio padrão médio de 3,9%.

REFERÊNCIAS.

- (1) Glasstone, S.; Laidler, K.J. and Eyring, H.; "The Theory of Rate Process", 477; McGraw-Hill, New York, 1941.
- (2) Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M.; *AIChE Journal* **1975**, 21, 116.
- (3) Maurer, G. and Prausnitz, J. M.; *Fluid Phase Equil.* **1978**, 2, 91.
- (4) Kendall, J. and Monroe, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1787.
- (5) Martins, R. J.; Cardoso, M. J. E. M. and Barcia, O. E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* (submetido).

(CAPES, CNPq, FINEP, FUJB)

MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF LIGAND INTERACTIONS AT THE BINDING SITE OF TRYPANOTHIONE REDUCTASE

F. Iribarne¹ (PG), I. Caracelli² (PQ), M. Vega^{1,2} (PG), J. Zukerman-Schpector² (PQ) and M. Paulino¹ (PQ)

¹*Departamento de Químico Física y Matemáticas. Gral. Flores 2124, CC 1157. Facultad de Química. Montevideo - Uruguay*

²*Laboratório de Cristalografia, Estereodinâmica & Modelagem Molecular (LaCrEMM) - Departamento de Química. UFSCAR. CP 676-CEP13560-970- São Carlos, SP. Brasil.*

Glutathione and trypanothione reductases are two homologue flavoenzymes that help counteract the action of free radicals in humans and trypanosomatid parasites such as *T. cruzi* and *Leishmania*, respectively. The fact that these enzymes display mutually exclusive substrate specificities has prompted a great deal of research work aimed at developing adequate therapeutic strategies for the treatment of parasitic diseases.

In the present study we report on the molecular interactions between the ligands trypanothione disulphide (T(S)₂), glutathionyl-spermidine (BGSP) and a previously trypanothione analogue (FAT4) synthesized by Fairlamb and coworkers (Biochemistry, 1987, 26, 3023), with *T. cruzi* trypanothione reductase.

The different ligands were docked to the corresponding enzyme active site by means of rigid docking where the energy interactions were measured for the enzyme-substrate complexes. For each case, ligand-protein contacts were surveyed and neighbour residues identified.

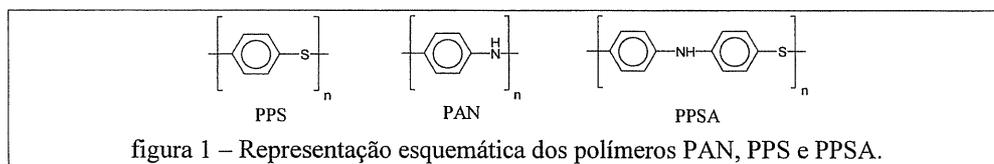
The dynamic behaviour of the ligand-enzyme interacting site and the associated energetic fluctuation were studied by means of molecular dynamics simulations using the GROMOS package and an explicit representation of solvent effect (ifp37c and rt37c set of parameters). For all the cases considered, calculations were carried out using the Extended Wall Region model involving solvation spheres for the free ligand and the corresponding graphically generated enzyme-substrate complex. The changes in the structure were monitored by means of graphical methods (mdFRODO) and measured as Root Mean Square Deviation (RMSD) and Principal Inertial Moment (PIM) time fluctuations. The total potential energy and its components were analyzed throughout trajectories. In particular, the non-bonded energetic components (van der Waals and electrostatic) between ligand and enzyme at the interacting site were studied in detail.

(FAPESP, CNPq & AUGM)

ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE COPOLÍMEROS DE POLIANILINA COM POLIFENILENOSULFETO

Ronaldo Giro (PG) e Douglas S. Galvão (PQ)
 Instituto de Física, UNICAMP, Campinas – SP, 13083-970, CP 6165

O Polifenilenosulfeto (PPS) e a Polianilina (PAN) (figura 1) são dois polímeros condutores contendo anéis aromáticos. O PPS é notável pela sua estabilidade química, enquanto que a PAN pela habilidade de formar excelentes filmes condutores. Combinando PAN com o PPS obtêm-se um novo material: o PPSA (figura 1). Estudos feitos por Li Xiang Wang e colaboradores [1] mostraram que o PPSA apresenta alta solubilidade se comparado com o PPS e a PAN. O PPSA é bastante flexível, e filmes dopados com FeCl_3 apresentaram condutividade de $0,9 \text{ S cm}^{-1}$, mantendo a flexibilidade mesmo após a dopagem com a condutividade permanecendo inalterada após várias semanas em contato com o ar seco.



Utilizamos a técnica NFC (Negative Factor Counting) acoplada com o método de Hückel simplificado [2] para o estudo da densidade de estados (DOS) de cadeias longas ordenadas e desordenadas de PPS, PAN e PPSA. O padrão de distribuição espacial dos orbitais moleculares de fronteira é obtido com o método da iteração inversa [3].

Estudamos em função da concentração de defeitos conformacionais (polarons e bipolarons) a evolução da estrutura eletrônica das cadeias poliméricas (200 anéis) para determinar se uma transição isolante-metal (como observada para a polianilina) é possível para o PPSA.

Nossos resultados indicam que considerando a protonação nos sítios de nitrogênio nenhuma transição para o estado metálico é possível.

- [1] L. X. Wang, T. Soczka-Gurth, E. Havinga e K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1495 (1996).
 [2] D.S.Galvão, D.A.dos Santos, B.Laks, C.P.de Melo e M.J.Caldas, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 786 (1989)
 [3] J. Ladik, M. Seel, P. Otto, A. K. Bakhshi, *Chem. Phys.*, **108**, 203 (1986)

(FAPESP e CNPq)

**ESTUDO COMPARATIVO DE PROPRIEDADES DE SISTEMAS INTERAGENTES,
UTILIZANDO EXPANSÃO MULTIPOLAR**

A. S. WERNECK (PQ)
Instituto de Física - UnB
M. de O. NETO (PQ)
Instituto de Química - UnB
L. E. DARDENNE (PG)
Instituto Carlos Chagas Filho - UFRJ

Este estudo tem por objetivo abordar uma metodologia de cálculos de propriedades via expansão multipolar para aplicação em sistemas macromoleculares (sistemas biológicos); estes sistemas são constituídos por milhares de átomos o que inviabiliza o tratamento por métodos convencionais. Por exemplo, na avaliação do potencial eletrostático, em uma grid de pontos na região de interesse, o uso da expressão de cálculo *ab-initio* envolveria um número muito grande de integrais tornando impossível o cálculo, o mesmo ocorrendo no cálculo da energia de interação eletrostática. A metodologia alternativa é a de utilizar a expansão multipolar em subunidades e posterior composição dos resultados parciais para avaliação das propriedades de todo o sistema. No entanto torna-se necessário uma boa escolha dos pontos para expansão de modo que esta corresponda ao valor mais próximos dos resultados obtidos por cálculos *ab-initio*. Na presente comunicação, para obter esta correspondência, apresentamos um estudo comparativo utilizando a expansão multipolar para cálculos de energia de interação e potencial eletrostático. O estudo consiste na escolha dos pontos de expansão (número e localização) aplicada a sistemas moleculares contendo uma pequena quantidade de átomos.

A energia de interação eletrostática é comparada com a calculada pelo método de Kitaura-Morokuma; para o potencial eletrostático comparamos o obtido via expansão multipolar com o cálculo *ab-initio*.

Nossos resultados preliminares indicam que a melhor escolha é situar a expansão nos átomos constituintes e em cinco pontos equidistantemente distribuídos entre as ligações de cada par de átomos.

EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DA MOLÉCULA DE CH₂O POR IMPACTO DE ELÉTRONS

L.M. Brescansin[†] (PQ), A.A. Sobrinho[†] (PG), L.E. Machado[†] (PQ), M.-T. Lee[#] (PQ)
e S.E. Michelin[§] (PQ)

[‡]Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, 13083-970, Campinas, SP, Brasil

[†]Departamento de Física, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

[#]Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

[§]Departamento de Física, UFSC, 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil

Apesar de importante em vários campos de investigação, o estudo teórico das colisões de elétrons com moléculas de CH₂O é ainda incipiente. Sabe-se que qualquer estudo teórico confiável de espalhamento elástico de elétrons por moléculas polares exige uma descrição acurada tanto dos potenciais de curto como de longo alcance. A aplicação recente do método variacional iterativo de Schwinger [1] com Born-closure (BCSVM) aos espalhamentos e⁻-H₂O [2] e e⁻-H₂S [3] mostrou que para pequenos ângulos de espalhamento o potencial de dipolo é dominante e efeitos de polarização são desprezíveis.

Neste trabalho aplicamos o BCSVM ao cálculo de seções de choque diferenciais elásticas (SCDE) para o espalhamento e⁻-CH₂O, na faixa de energia do elétron incidente de 20 a 80 eV. Nossos resultados mostram que esta formulação descreve de maneira adequada as SCDE para todos os ângulos de espalhamento.

Aplicamos também o método de ondas distorcidas (MOD) (Ref. 4) para calcular seções de choque de excitação eletrônica por impacto de elétrons para a transição X¹A₁ → \tilde{a}^3 A₂ (2b₂ → 2b₁^{*}) da molécula de formaldeído, para energias do elétron incidente de 20 a 80 eV. A amplitude de espalhamento no sistema de referência da molécula (BF) é dada por:

$$f(\hat{k}_i, \hat{k}_f) = -2\pi^2 \langle \varphi_1 \Psi_{k_f} | U | \varphi_0 \Psi_{k_i} \rangle,$$

onde k_i (k_f) é o momentum linear do elétron espalhado (incidente), φ_0 (φ_1) é a função de onda inicial (final) do alvo, Ψ_{k_i} (Ψ_{k_f}) é a função de onda distorcida do elétron incidente (espalhado) e U é o potencial de interação elétron-molécula. Em nosso trabalho φ_0 foi obtido num cálculo SCF e φ_1 num cálculo IVO. Usamos o método variacional iterativo de Schwinger, para a obtenção das funções de onda distorcidas, Ψ_{k_i} e Ψ_{k_f} .

Durante o Simpósio mostraremos nossos resultados de seções de choque diferencial para a transição e energias em questão, juntamente com outros resultados teóricos disponíveis na literatura [5,6]. Podemos notar uma boa concordância entre nossos resultados e os destes cálculos.

Referências

- [1] R.R. Lucchese, G. Raseev and V. McKoy; *Phys. Rev. A* **25**, 2572 (1982).
- [2] L.E. Machado, M.-T. Lee, L.M.Brescansin, M.A.P. Lima, and V. McKoy; *J. Phys. B: At. Mol. Opt Phys.* **28**, 467 (1995).
- [3] L.E. Machado, E.P. Leal, M.-T. Lee, L.M. Brescansin; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **335**, 37 (1995).
- [4] A.W. Fliflet and V. McKoy; *Phys. Rev. A* **21**, 1863 (1980).
- [5] Q. Sun, C. Winstead, V. McKoy, J.S.E. Germano and M.A.P. Lima; *Phys. Rev. A* **46**, 2462 (1992).
- [6] T.N. Rescigno, B.H. Lengsfeld III and C.W. McCurdy; *Phys. Rev. A* **41**, 2462 (1990)
(FAPESP, CNPq, FINEP-PADCT)

**DOCKING STUDIES OF SYNTHETIC NITROFURANS IN THE FLAVOENZYMES
TRYPANOTHIONE AND GLUTATHIONE REDUTASES**

Ignez Caracelli ^{(a)*} (PQ), Mauricio Vega ^(a,b) (PG), Margot Paulino ^(b) (PQ) &
Julio Zukerman-Schpector ^(a) (PQ)

^(a) Laboratório de Cristalografia, Estereodinâmica e Modelagem Molecular (LaCrEMM)-
Depto. Química - C.P. 676- 13565-970- São Carlos, SP - UFSCar ,

^(b) DEQUIFIM - Grupo de Farmacologia y Modelado Biomolecular - Facultad de Química,
Montevideo, Uruguay

* ignez@power.ufscar.br

Keywords: *crystallography, docking, molecular modeling, nitrofurans*

Glutathione reductase (GR) and Trypanothione reductase (TR) are homodimeric flavoproteins-NADP dependents, in which three important structural regions are observed:

- a) the active site around the disulfide enzymatic bound. The TR' s active site has a negative charge while the GR' s is positively charged;
- b) a site between the monomers, the interface domain, which presents a symmetric character;
- c) the NADP binding site.

The binding of a series of eight nitrofurans, (4-(X)-1-(5-nitrofurfuryliden) semicarbazide) and (4-(X)-1-(5-nitrothienylidene) semicarbazide), to these sites were studied.

This study was carried out using the rigid docking method, always with the lead that the 3-D complementarity in molecular shape and molecular properties between ligand and ligand-binding site of the receptor are the most important for the specific binding to the target receptor.

Two of the ligands had their structures determined by X-ray diffraction methods and the others were modeled using this results (Zukerman-Schpector *et al.* 20a. Reunião Anual da SBQ, 1997; Caracelli *et al.* XIV Reuniao Anual da Sociedade Brasileira de Cristalografia, 1997; Paulino *et al.* IX SBQT, 1997.)

The structural results were graphically analysed, and then the resulting energies were correlated with the inhibitory activity of these ligands against the GR and TR enzymes.

(FAPESP, CNPq & AUGM)

**CÁLCULO DO FATOR ELETRÔNICO EM SISTEMAS-MODELO COM O USO DA
TÉCNICA DE RENORMALIZAÇÃO POR FUNÇÕES DE GREEN**

A. Arnóbio S. da Gama (PQ) e Otávio L. de Santana (PG)
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental
50.670-901, Recife, PE

Os processos de transferência de elétrons (TE) podem ser entendidos como um mecanismo de tunelamento eletrônico, onde a estrutura eletrônica do sistema molecular deve ser levada em consideração, pois certos aspectos dela podem ser decisivos para a TE. A Teoria dos Orbitais Moleculares é bastante útil na determinação da dependência da reação TE em relação à estrutura eletrônica, a partir do cálculo do fator eletrônico. Diversos métodos e aproximações podem ser empregados, desde semi-empíricos a *ab initio*.

Neste trabalho, estende-se o método de cálculo do acoplamento eletrônico a partir da técnica de renormalização por funções de Green (redução a dois níveis), para o caso de bases não-ortogonais. Estudaram-se sistemas com pontes de benzenos, biciclo-pentano e biciclo-octano, utilizando diversas matrizes de interação (de cálculos *ab initio*, com base mínima STO-3G, e semi-empíricos — CNDO/S e AM1), na base de orbitais atômicos. Os resultados indicam uma boa concordância entre o método de renormalização e o que utiliza o teorema de Koopmans, nos casos em que os orbitais moleculares de interesse estão bem localizados em dois orbitais da base (centrados nos grupos doador e aceitador de elétrons). Para a classe de pontes estudadas, os melhores resultados foram obtidos a partir da método *ab initio* com base STO-3G, seguido pelo método AM1 e pelo CNDO/S, nesta ordem.

(CNPQ e FINEP)

INFLUÊNCIA DE PONTES EM SISTEMAS MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS

*Antenor Jorge Parnaíba da Silva[†] (PG), A. Arnóbio S. da Gama (PQ) e
João Bosco P. da Silva (PQ)
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental, 50.670-901 - Recife – PE
[†] e-mail: antenor@dqfex.ufpe.br*

Através de estudos de interação efetiva entre sítios doadores e receptores em sistemas modelos de transferência de elétrons do tipo doador-ponte-aceitador, baseados no formalismo das funções de Green e renormalizações hierárquicas dos orbitais atômicos para redução a dois níveis representativos, analisa-se a eficiência de propagação eletrônica das pontes.

Negligenciando os orbitais que representam especificamente os sítios doadores e aceptadores, estudou-se o comportamento de algumas na propagação eletrônica em quatro aspectos: 1) análise do decaimento da eficiência de propagação com o aumento do tamanho das pontes; 2) influência da natureza das ligações químicas covalentes que constituem as pontes; 3) efeito de interferência de ligações químicas laterais ao caminho de propagação e 4) influência de heteroátomos no caminho de propagação.

A priori, os resultados demonstram que as pontes mais eficientes são as pontes aromáticas, enquanto que a influência de ligações laterais dependem da natureza dos ligantes podendo apresentar interferências construtivas ou destrutivas.

De acordo com os estudos realizados, obtém-se resultados bastantes coerentes com cálculos quânticos auto-consistentes, tanto a nível semi-empírico quanto *ab initio*, aplicados a estudos de transferência de elétrons, baseados na aproximação de dois níveis representativos, demonstrando portanto, que o modelo utilizado na realização desses estudos é uma ferramenta extremamente útil para análises semi-qualitativas da eficiência de propagação eletrônica de pontes em sistemas modelos de transferência de elétrons do tipo doador-ponte-aceitador.

(CNPq e FINEP)

HIPERPOLARIZABILIDADE CÚBICA DE DERIVADOS POLIÊNICOS

Ana E. de A. Machado (PG) e A. Arnóbio S da Gama (PQ)
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental
50.670-901, Recife - PE

Derivados de polienos se constituem em uma classe de materiais orgânicos não lineares, que se destacam por apresentarem uma susceptibilidade bastante elevada. A investigação de quais as funcionalidades que aumentam a resposta óptica não linear, tem conduzido a um significativo conhecimento das relações entre a hiperpolarizabilidade cúbica e a estrutura química dos materiais. Assim, modelamos compostos contendo grupos doador(*D*), receptor(*R*), e ambos *D* e *R*. Neste estudo teórico, geramos as estruturas auto-consistentes via hamiltoniano AM1(MOPAC93), e calculamos a resposta não linear dependente da frequência utilizando a metodologia TDHF (Time Dependent Hartree-Fock). Avaliamos o grau de influência na elevação da resposta não linear de terceira ordem através de vários parâmetros como: número de ligações duplas, número de ligações triplas, tipo de *D/R*, estereoeletrônica, simetria, natureza da cadeia, intervalo Homo-Lumo e outros.

Entre os sistemas investigados, a magnitude da resposta não linear de terceira ordem, ocorre na seguinte ordem decrescente: $\gamma_{D-R} > \gamma_{D-D} > \gamma_{R-R}$

Nos sistemas *D-R*, a eficiência para gerar os efeitos não lineares cresce na seguinte sequência em relação aos receptores: $2CN > \text{naftila} > CN$, onde o 2 refere-se a diss substituição na parte final da cadeia. O heteroátomo N participa da transferência de carga, que ocorre via cadeia poliênica pelo mecanismo da interação através das ligações. O grupo doador é o naftilamina.

Verificamos nas séries *D-R* que a presença do heteroátomo no sítio *D*, contendo o par isolado na parte final da cadeia, influencia fortemente os resultados e fornecem os valores teóricos de γ mais elevados em comparação com os compostos *D-R* de Pucetti et al. caracterizados experimentalmente [J. Phys. Chem. **97**, 9385(1993)]. Nestes sistemas, o heteroátomo não encontra-se diretamente ligado à cadeia conjugada.

Como não ocorreu saturação da resposta até esta etapa, com um número de duplas ligações igual a oito na cadeia conjugada, estes novos materiais podem ser estendidos, com o objetivo de alcançar valores ainda maiores da hiperpolarizabilidade cúbica.

(CNPq e FINEP)

ESTUDO TEÓRICO DE RELAXAMENTO GEOMÉTRICO E PARÂMETROS MAGNÉTICOS PARA O CENTRO F EM HALOGENETOS ALCALINOS

Alexandre A. Leitão* (PG), Carlos E. Bielschowsky* (PQ), Rodrigo B. Capaz** (PQ)
* Departamento de Físico-Química IQ-UFRJ ** Instituto de Física UFRJ

Dentre os defeitos paramagnéticos em cristais iônicos, o centro F (um elétron aprisionado em uma vacância aniônica) se destaca por sua simplicidade, sendo portanto o sistema ideal para se testar novas metodologias de cálculo. Uma propriedade interessante destes sistemas é o parâmetro hiperfino de contato, que pode ser obtido experimentalmente por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e é proporcional à densidade de *spin* nos núcleos, trazendo portanto importantes informações sobre a estrutura geométrica local dos defeitos. Neste trabalho, calculamos o parâmetro hiperfino de contato de centros F em redes de halogenetos alcalinos incluindo efeitos de relaxamento da rede.

Na determinação da geometria do complexo utilizou-se o método de funcional da densidade autoconsistente com GGA (*generalized gradient approximation*) para os funcionais de troca e correlação, com condições de contorno periódicas [1]. Foi utilizado o método de pseudo-potenciais e as funções de onda foram expandidas em uma base de orbitais pseudo-atômicos. Uma célula unitária com 63 íons e condições de contorno periódicas foi utilizada. Resultados preliminares mostram que o elétron desemparelhado se distribui pelos cátions primeiros vizinhos à vacância, provocando um relaxamento destes íons (afastando-se simetricamente da vacância) em torno de 0.1-0.2 Å para diferentes halogenetos alcalinos.

A partir das posições relaxadas, realizamos um cálculo de aglomerado não-periódico para a estrutura eletrônica local e parâmetro hiperfino de contato utilizando um método *ab-initio* UMP2. Neste cálculo, um aglomerado de 24 íons (incluindo primeiros, segundos e quartos vizinhos à vacância) foi considerado explicitamente, e acrescentamos um conjunto de 1306 cargas pontuais circundando o aglomerado para descrever o efeito de longo alcance do potencial Coulombiano da rede.

Resultados preliminares mostram que o parâmetro hiperfino de contato do íon primeiro vizinho ao centro F é bastante sensível ao relaxamento local da rede, sugerindo que cálculos teóricos destas quantidades devem levar em conta estes efeitos.

[1]-P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996); *Int. J. Quant. Chem.* **65**, 453 (1997).

PROJETO TEÓRICO, SÍNTESE E COMPROVAÇÃO EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS

¹G. B. Rocha (PG), ¹P. F. Athayde-Filho (PG), ¹A. M. Simas (PQ) e ¹J. Miller (PQ).
²A. G. Bezerra-Jr (PG), ²A. S. L. Gomes (PQ), ²G. S. Maciel (PG) e ²Cid B. de Araújo (PQ)
¹Depto. de Química Fundamental, ²Depto. de Física, Universidade Federal de Pernambuco

A partir de cálculos AM1-Hartree-Fock dependente do tempo, AM1-TDHF em 144 anéis mesoiônicos, com vários substituintes em várias posições, totalizando 10584 moléculas consideradas, recentemente introduzimos o conceito de que estes anéis poderiam substituir as pontes formadas por cadeias poliênicas de moléculas que apresentam altas hiperpolarizabilidades, β , aumentando ainda mais estes valores.

Para comprovação, sintetizamos 10 compostos mesoiônicos com os seguintes anéis: 1,3,4-tiadiazólio-2-tiolato (obtidos pela ciclização de β -ditiocarbazoatos de potássio com cloretos de aroilas); 1,4-oxazólio-2-olato (obtidos pela ciclodesidratação de N-aróil-C-fenilglicinas); 1,4-tiazólio-2-tiolato (pela adição de CS₂ ao anel anterior – cicloadição e ciclorreversão 1,3-dipolar); 1,3,4-triazólio-2-tiolato e 1,3,4-tiadiazólio-2-aminida, obtidos pela ciclização de 1,4-diariltiossemicarbazidas com cloretos de aroila; e 1,3,4-triazólio-2-selenolato, pela ciclização de 1,4-difenilsselenossemicarbazida com cloretos de aroila - um método de síntese inédito.

Fizemos as medidas das propriedades ópticas não-lineares destes compostos utilizando três técnicas experimentais: o espalhamento híper-Rayleigh (que possibilita uma medição direta da primeira hiperpolarizabilidade, β , relacionada às propriedades ópticas não-lineares de segunda ordem); Z-Scan (que permite determinar o índice de refração não-linear, n_2 , a partir do qual são inferidos valores para a segunda hiperpolarizabilidade, γ , uma grandeza microscópica associada aos processos não-lineares de terceira ordem); e chave óptica Kerr (que torna possível investigar a dinâmica dos efeitos de terceira ordem). Os compostos foram dissolvidos em solventes orgânicos como dimetil sulfóxido e etanol.

As tendências dos valores experimentais obtidos concordam com os valores calculados por AM1-TDHF-MOPAC93R2 e podem ser compreendidas qualitativamente em termos de um sistema de dois níveis. Os experimentos de chaveamento óptico, usando o efeito Kerr, revelaram que o tempo de resposta destes compostos é menor que 60 fs. O maior valor de β que medimos para um de nossos compostos foi de 349 ($\times 10^{-30}$ esu), que é apenas 2,6 vezes menor que um dos maiores valores registrados na literatura (S. R. Marder, e cols., *Science*, **263**, 1994, 511). Para outro de nossos compostos, medimos um valor de γ igual a 24,2 ($\times 10^{-32}$ esu) que também é comparável a alguns dos maiores valores obtidos na literatura (vide, por exemplo, S. R. Marder e cols., *Science*, 276, 1997, 1233).

Comparadas às pontes poliênicas, as pontes mesoiônicas apresentam as seguintes vantagens: (i) absorvem luz em comprimentos de onda menores - são mais transparentes - e assim, poderão ser usados lasers de potências menores; e (ii) as moléculas são de menor tamanho - ao serem introduzidas em estruturas macroscópicas, como filmes e guias de onda, por exemplo, é muito provável que as "densidades de não-linearidade" sejam maiores.

Por isto nossos resultados teóricos e experimentais indicam que moléculas baseadas em anéis mesoiônicos podem ser úteis em aplicações fotônicas como moduladores eletroópticos e dobradores de frequência (baseados em efeitos de segunda ordem), e moduladores totalmente ópticos (baseados em efeitos de terceira ordem).

(CNPq, CAPES, FINEP/PADCT, FACEPE)

MÉTODO PARA RECUPERAR ENERGIA DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA EM MOLÉCULAS USANDO O FUNCIONAL ELETRÔNICO CI

Angelo Marconi Maneiro (PG)

Instituto de Física - Universidade de Brasília - DF

José David M. Vianna (PQ)

Instituto de Física - Universidade de Brasília - DF

Instituto de Física - Universidade Federal da Bahia - BA

Propomos um método que recupera a energia de correlação eletrônica em maior parte usando um número menor de configurações que os métodos usuais. O método que designaremos Pós-CI (Interação de Configurações) utiliza o funcional eletrônico do CI e o princípio variacional com os expoentes e os coeficientes das funções gaussianas como parâmetros. Em consequência, o método leva em consideração o fato que os orbitais de cada átomo da molécula são influenciados por outros átomos presentes na molécula em estudo. Na presente comunicação o Pós-CI é aplicado ao estudo da estrutura eletrônica de moléculas diatômicas com diferentes bases. As equações e os resultados por nós obtidos para os sistemas de camada aberta *BeH*, *CH* e *OH* são apresentados utilizando as bases 6-31G**, DZV, TZV, Dunning/Hay SV, Dunning/Hay SVP e Dunning TZ [1-3]. Os valores obtidos para energia são comparados com os valores experimentais e com os resultados determinados pelo método CI usual e pela MBPT(2) (Teoria de Perturbação de Muitos Corpos de Segunda Ordem). Para o *BeH* e *CH*, observa-se que o Pós-CI apresenta em todos os casos melhores resultados que o MBPT(2) e o CI com a base original. Para o *OH*, os melhores resultados são obtidos com as bases DZV e Dunning/Hay SV. Em todos os casos o uso de CSF's (Funções de Configurações de Estado) incluindo apenas excitações simples e duplas com o novo processo resulta em valores melhores que o CI completo na base original.

Referências

[1] *Chem. Rev.* **86**, 681 (1986)

[2] *Phys. Rev* **183**, 23 (1969)

[3] *J. Comput. Chem* **14**, 1347 (1994)

(CNPq e CAPES)

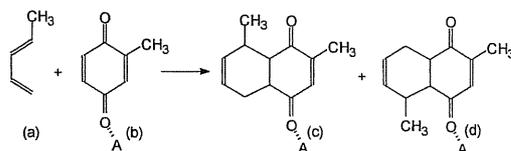
ESTUDO COMPUTACIONAL DA SÍNTESE DA BIFLORINA

Sidney R. de Santana (PG), Ricardo L. Longo (PQ), Ruth L. Nunes (PG) e
Lothar Bieber (PQ)

Departamento de Química Fundamental – CCEN – UFPE
e-mail: sidney@dqfex.ufpe.br

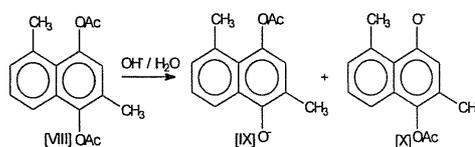
A biflorina é um produto natural, que possui atividade antibiótica, podendo ser obtido da planta *Capraria biflora-l*, uma espécie que vegeta nos mangues do nordeste brasileiro. Este produto natural foi sintetizado, e as etapas mais importantes desta síntese são: *i*) reação de ciclo adição (Diels-Alder) entre 1,3-pentadieno e 2-metil-*p*-quinona catalisada por ácidos de Lewis e *ii*) hidrólise seletiva de di-acetatos em 1,4-diacetato-2,5-dimetilnaftaleno. Estudos computacionais da seletividade destas reações, bem como dos efeitos do catalisador e do solvente são os objetivos principais deste trabalho.

No estudo da reação de Diels-Alder catalisada por ácidos de Lewis “A” (BH₃, BF₃, AlCl₃, SnCl₄ e SbCl₅) foi utilizado o método AM1 para os cálculos das energias de ativação para os produtos (c) e (d). A seletividade para a reação



térmica, não catalisada, é a mesma que a observada experimentalmente. Contudo, os resultados para a reação catalisada não foram satisfatórios, pois o método AM1 não consegue descrever a interação dos ácidos de Lewis (A) com o grupo carbonila da quinona. Foi então realizado um estudo sistemático de vários complexos ácido-base de Lewis, usando os ácidos citados acima e as bases: CO, NH₃, PH₃, CH₃CHO e C₆H₅CHO. Os métodos semi-empíricos AM1, MNDO e PM3 foram utilizados para os cálculos da estrutura do complexo e da energia de interação. Nenhum destes métodos foi capaz de reproduzir de maneira satisfatória os resultados experimentais, sugerindo que continuam existindo problemas na parametrização destes métodos para tratar interações intermoleculares. Foram realizados estudos com métodos DFT/(721/51/1*) e (7111/411/1*), e tanto os complexos ácido-base de Lewis quanto a cicloadição [4+2] entre butadieno e eteno foram bem descritos pelo DFT com a base (7111/411/1*), quando comparados aos dados experimentais. Estes resultados levaram então ao início do estudo da reação de Diels-Alder, de interesse na síntese da biflorina, com o método DFT(7111/411/1*), cuja demanda computacional é grande.

No estudo da hidrólise seletiva de diacetatos em meio básico, o método AM1 também foi utilizado na descrição desta reação. Em fase gasosa, a seletividade da reação calculada não concorda com a observada. Com a inclusão dos efeitos do solvente via modelo discreto (18 moléculas



de H₂O), foi possível descrever o mecanismo desta hidrólise, e mostrar que a solvatação é fundamental para a estabilização do intermediário tetraédrico. A origem da seletividade desta reação está relacionada com o impedimento da solvatação pelo grupo metil na posição 2, causando seletividade na formação do produto hidrolisado na posição 4 ([IX]). Estes resultados levaram então ao início do estudo da hidrólise seletiva de tri-acetatos, como 1,3,4-triacetato-naftalenos substituídos.

(CNPq, PADCT, FINEP, CENAPAD)

CONSTRUÇÃO DE CURVAS DE SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL PARA MOLÉCULAS DIATÔMICAS USANDO O FORMALISMO DE PSEUDO-POTENCIAL

Angelo Marconi Maneiro (PG) e Paulo Hora Acioli (PQ)
Instituto de Física - Universidade de Brasília - DF

No estudo de moléculas é possível dividir a equação de Schrödinger, através da aproximação de Born-Oppenheimer, em dois problemas: um relacionado com a parte nuclear e outro com a parte eletrônica. Exceto para alguns casos especiais, em que se pode resolver a equação eletrônica analiticamente, ela torna-se extremamente complicada para problemas multi-eletrônicos. Diversos métodos *ab initio* de correlação eletrônica (pós-Hartree-Fock) foram desenvolvidos, entre eles destacam-se: Interação de Configurações (CI), Teoria de Perturbação de Møller-Plesset, Coupled Cluster, Monte Carlo Quântico e a Teoria do Funcional Densidade. Um conjunto de soluções obtida por um destes métodos nos permite construir a Superfície de Energia Potencial (PES) molecular. É indispensável que esta superfície seja “precisa” o suficiente para a resolução do problema nuclear. Esta precisão está relacionada com a base atômica utilizada, que geralmente é extensa; e com um dos métodos de correlação eletrônica acima citados que podem ser variacionais ou não e extensivos ou não-extensivos. O método ideal para a construção da PES é o CI completo (variacional e extensivo), mas computacionalmente não é factível pelo número de elétrons envolvidos e pela qualidade da base atômica usada. Para amenizar este problema, utilizamos o procedimento de pseudo-potencial que consiste em eliminar completamente os elétrons de caroço e substituí-los por um potencial efetivo, ou seja, o cálculo envolve apenas os elétrons de valência diminuindo em muito o esforço computacional. Utilizamos a base atômica Roos Augmented Triple Zeta ANO e o CI completo para a construção da SEP com os sistemas moleculares Li_2 , LiH (com o pseudo-potencial) e H_2 . Logo em seguida, com o Monte Carlo Quântico resolve-se a equação nuclear obtendo os modos normais para o estado fundamental eletrônico. Os resultados obtidos estão em concordância comparados com os resultados experimentais da literatura.

(CNPq)

CROSS SECTION CALCULATION FOR $e^- - H_2$ COLLISIONS USING THE MODIFIED UNITARIZED FIRST-ORDER MANY-BODY THEORY

A.M.Taveira (PG) †, L.M.Brescansin (PQ) †, A. Machado (PG), and M.-T.Lee (PQ) #*
 †Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 13083-970 Campinas, SP, Brazil
 *Instituto de Física de São Carlos, USP, CP369, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil
 #Departamento de Química, UFSCar, CP676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

Both measurements and *ab initio* calculations of electronic excitation cross sections of atoms and molecules are in general difficult and up to date only a few results have been reported in the literature. The application of *ab-initio* multichannel theories to electron-impact-excitation studies has been restricted to a few molecular targets and even for a small target such as H_2 only a few channels have been explicitly included in the calculations.

Recently Silva Jr. and da Paixão [1] have applied the unitarized first-order many-body theory (UFOMBT) to calculate the cross sections for the $1^1S \rightarrow 2^3S, 2^3P$ transitions in He . Their study has shown that in some manner the channel-coupling effects have been incorporated by the unitarization procedure and the calculated cross sections are significantly improved by this procedure.

In this work, we present a modified version of the UFOMBT, the MUFOMBT, and apply it by the first time to study the electronic excitation of H_2 by electron impact.

Briefly, the two-potential transition T matrix is given by:

$$T = \langle \phi | U_1 | \chi^+ \rangle + \langle \chi^- | U_2 | \Psi^+ \rangle$$

where U_1 is chosen as the static-exchange potential of the ground-state of the target, and Ψ is a square matrix whose elements are the solutions of Schrödinger equation with total potential $U = U_1 + U_2$. The above equation can be written in the K-matrix form, as

$$T = \langle \phi | U_1 | \chi^p \rangle (1 - iK_1)^{-1} + (1 - iK_1)^{-1} \langle \chi^p | U_2 | \Psi^p \rangle (1 - iK)^{-1}$$

where the relationship $|\Psi^\pm\rangle = |\Psi^p\rangle (1 \mp K)^{-1}$ is used. In the present study, $|\Psi^p\rangle$ is approximated to $|\chi^p\rangle$. On the other hand, the T matrix can also be written as:

$$T = K(1 - iK)^{-1}$$

Using the above approximation, an approximate K matrix which incorporates the channel-coupling effects can be obtained by solving the second equation. During the Symposium we will present MUFOMBT differential and integral cross sections for the $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+, a^3\Sigma_g^+, c^3\Pi_u^{(+)}$ and $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+, E(F)^1\Sigma_g^+, C^1\Pi_u^{(+)}$ states in the 15-40 eV energy range, calculated in five-state and in the nine-state-level of approximation. Some other available theoretical and experimental data will also be shown for comparison [2-5].

- [1] O. S. Silva Jr. and F.J. da Paixão, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27** L265 (1994)
- [2] S.E. Branchett, J. Tennyson and L.A. Morgan, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23** 4625 (1990)
- [3] S.D. Parker, C.W. Maccurd, T.N. Resigno, B.H. Lengsfeld II, *Phys. Rev. A* **43** 3514 (1991)
- [4] M. Khakoo, R. McAdams and T. Shyn, *Phys. Rev. A* **35** 2832 (1987)
- [5] N. Nishimura, A. Danjo, and H. Sugahara, *J. Phys. Soc. Japan* **54** 1757 (1985)
(CNPq, FAPESP, FINEP-PADCT)

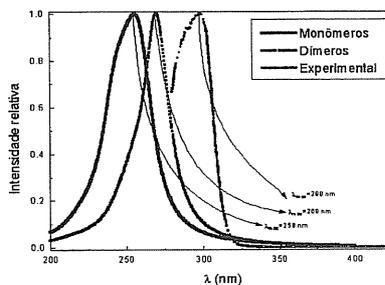
ESTUDO TEÓRICO MATRIZES POLIMÉRICAS CONTENDO ÍONS Eu(III)

Emil M. de Lucena (PG), Paulo N. M. dos Anjos (PG) e Ricardo L. Longo (PO)
 Departamento de Química Fundamental – CCEN – UFPE

Compostos contendo íons lantanídeos e ligantes orgânicos apresentam propriedades luminescentes importantes, como por exemplo a conversão de luz na região do ultravioleta (absorvida pelos ligantes) em luz visível (emitida pelo íon lantanídeo). Por esta razão, estes compostos têm se estabelecido como potenciais candidatos a fornecerem dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL). Em particular, polímeros dopados com íons lantanídeos, que apresentem estas propriedades luminescentes, seriam um grande avanço na construção de DMCL. Sendo assim, os objetivos deste trabalho consistem em determinar: *i)* a estrutura molecular de polímeros dopados com íons Eu(III); *ii)* a estrutura eletrônica (níveis de energia e momentos de dipolo de transição) destes sistemas; *iii)* as taxas de transferência de energia; e *iv)* os rendimentos quânticos da luminescência a partir da solução numérica das equações de taxa.

Os polímeros estudados consistem do poli(etilenoftalato) dopado com ácidos aza-aromáticos (terminação de cadeia) e íons Eu(III). Os ácidos aza-aromáticos estudados foram: ácidos pirazínico, aminopirazínico, picolínico, aminopicolínico e nicotínico. As determinações estruturais dos polímeros foram realizadas utilizando o método de dinâmica molecular com o campo de força MM+ para oligômeros com até sete unidades monoméricas. As conformações com energia potencial até 3,0 kcal/mol maior que a de menor energia potencial foram utilizadas como estruturas iniciais para otimização de geometria com o método AM1 implementado no programa MOPAC 93. Estas estruturas otimizadas foram utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica com o método INDO/S-CI implementado no programa ZINDO 98. Os complexos formados entre os polímeros e o íon Eu(III) tiveram suas estruturas moleculares determinadas com modelo Sparkle2 (SMLC/AM1) e as estruturas eletrônicas com o método INDO/S-CI, sendo o íon Eu(III) representado por uma carga pontual 3+.

Os cálculos dos espectros de absorção dos oligômeros concordam com os espectros experimentais quando o número de unidades monoméricas é maior ou igual a cinco. Os espectros de absorção do complexo formado pelo Eu(III) e os polímeros (puro e dopado) calculados estão em boa concordância com os dados experimentais. Certamente esta concordância não é perfeita, pois não foram considerados os efeitos do solvente sobre o espectro de absorção, bem como existem os erros inerentes aos métodos INDO/S-CI e SMLC/AM1. Contudo, pode-se observar mudanças significativas no espectro de absorção quando o íon Eu(III) se complexa com a cadeia polimérica e/ou com os dopantes aza-aromáticos. Este resultado é muito significativo, pois com o auxílio desta ferramenta teórica será possível utilizar as mudanças no espectro de absorção como sonda estrutural do material. Além disso, foi observado que os “excíplexes” formados no polímeros sem íon Eu(III) são entre anéis aromáticos da mesma cadeia polimérica, mas com a formação do complexo com Eu(III) estes “excíplexes” são formados entre anéis aromáticos de cadeias poliméricas distintas ligadas ao íon lantanídeo.



(CAPES, FINEP, PADCT)

EFEITO DO Zn E DE SUBSTITUINTES NO FATOR ELETRÔNICO (Δ) PARA TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA FOTOINDUZIDA (PET) EM SISTEMAS PORFIRINA-PONTE-QUINONA

Silmar Andrade do Monte (PG) e Alfredo Arnóbio de Souza da Gama (PQ)
Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
50670-901, Recife, PE, Brasil

Neste trabalho cálculos químico-quânticos a nível semi-empírico utilizando o CNDO/S são aplicados à obtenção dos fatores eletrônicos (Δ) para transferência eletrônica fotoinduzida (PET), em sistemas P-B-Q, onde P \equiv porfirina, B \equiv ponte e Q \equiv quinona. Duas metodologias são aplicadas para a obtenção do Δ , a saber, o cálculo com a presença de cargas e o método das esferas de Born. As porfirinas estudadas consistem da porfirina base livre (anel de porfirina não substituído), a *meso*-octametilporfirina e a (β,γ,δ)-tri(*p*-toluila) porfirina. Estas três classes de porfirina são estudadas com e sem Zn e as pontes utilizadas consistem de um anel de fenileno ligado a um número variável de anéis de bicicloctano ($n = 0, 1$ e 2). O objetivo dos cálculos é verificar como o metal e os substituintes influenciam o fator eletrônico e ao mesmo tempo comparar as duas metodologias de cálculo.

Para a série contendo a porfirina base livre (sem Zn) não há uma boa concordância entre as duas metodologias quanto ao efeito conformacional no Δ . Com o metal esta concordância melhora muito. Neste caso ambas as metodologias concordam qualitativamente quanto ao aumento do Δ devido ao metal. Para o efeito do metal na constante de decaimento (β) a concordância entre as duas metodologias não é boa.

Na série contendo substituintes metila a concordância, tanto do efeito conformacional no Δ quanto do efeito do metal é muito boa. Ambas as metodologias concordam razoavelmente bem quanto à diminuição, na constante de decaimento, provocada pelo metal, estando a diferença calculada utilizando-se cargas mais próxima da prevista experimentalmente.

Para a série contendo substituintes *p*-toluila há concordância qualitativa para o efeito das conformações no Δ . O pequeno efeito de diminuição do Δ com a presença do metal é previsto por ambas metodologias. Também há boa concordância quanto à alteração no β com a introdução do metal. As melhores concordâncias ocorrem quanto à razão entre os Δ 's desta série e os da série anterior. Ambas as metodologias indicam um decaimento mais lento para esta série que para a anterior.

(CNPq, CAPES)

CÁLCULOS DA ESTRUTURA ELETRÔNICA E DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE DA REAÇÃO $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$

Orlando Roberto-Neto(PQ) e Francisco Bolivar Correto Machado†(PQ)*

** Instituto de Estudos Avançados, Centro Técnico Aeroespacial
São José dos Campos (SP), 12228-840*

† Departamento de Química, Instituto Tecnológico da Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos (SP), 12228-900

Nos últimos anos tem havido crescente preocupação concernente às mudanças na composição da atmosfera da Terra, e por isso um respeitável volume de pesquisas tem sido direcionado a esta questão. Um dos principais alvos destes estudos são as reações de abstração do hidrogênio, pelo átomo de cloro, dos hidrocarbonetos. A reatividade do metano, em especial, tem sido motivo de intensos estudos experimentais e teóricos, mas por outro lado gases mais pesados como etano apresentam ainda algumas lacunas concernentes às suas propriedades termoquímicas e cinéticas. Neste trabalho, nosso objetivo é melhor caracterizar as propriedades eletrônicas, estruturais e cinéticas da reação de abstração $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$. Para isso, identificamos os estados estacionários, ou seja, calculamos as energias, as geometrias, e as frequências vibracionais harmônicas, de modo balanceado de todas as espécies para assim obter, também, as constantes de velocidade desta reação. As espécies reacionais, $\text{Cl}(^2\text{P})$, C_2H_6 , C_2H_5 , HCl , e $\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}$ (estado de transição), foram identificadas empregando os métodos NDDO-SRP (neglect of diatomic differential overlap molecular orbital theory with specific reaction parameters), HF-SCF, e MP2. Foram empregadas os conjuntos bases de Dunning, cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ, e aug-cc-pVTZ. Cálculos ao nível PMP2, MP4, e QCISD(T) foram efetuados empregando as geometrias e as frequências vibracionais obtidas ao nível MP2. Os elétrons do caroço foram também incluídos nos cálculos de correlação dinâmica. Os cálculos de estrutura eletrônica foram efetuados empregando o código GAUSSIAN 94 em estações IBM RS6000 do Centro Nacional de Computação Científica de Alto Desempenho de Campinas (SP) (CENAPAD), e o código GAUSSIAN 98 numa estação DEC-Alpha 500/333 do Departamento de Química do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA). Os resultados mostram que esta reação apresenta um estado de transição de primeira-ordem. Os valores mais baixos e balanceados da barreira de energia no sentido da reação direta e da entalpia da reação foram obtidas ao nível PMP2/cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ, com valores iguais a 4.8 e -1.2 kcal/mol, respectivamente. O método da dinâmica-direta dual foi utilizado para a descrição completa das propriedades cinético-dinâmicas. Os resultados de dinâmica, ao nível da teoria do estado de transição com correções de tunelamento unidimensional, mostram valores das constantes de velocidade nas temperaturas de 292 e 800 K, iguais a 3.9 e $8.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, que estão em bom acordo com os valores experimentais de 5.5 e $8.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. A energia de ativação teórica obtida com ajuste de dois pontos nas temperaturas de 300 e 400 K é igual a 0.12 kcal/mol, sendo este valor comparável ao obtido experimentalmente, ou seja $0.3 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$.

(FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP)

**ESTUDO TEÓRICO SOBRE A ESTRUTURA CONFORMACIONAL DA
MOLÉCULA HIDRAZINA E SEU CÁTION**

Francisco B. C. Machado^a (PQ) e Orlando Roberto-Neto^b (PQ)

^aDepartamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 12228-900 e ^bInstituto de Estudos Avançados, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, 12228-840 SP

A molécula hidrazina e seus derivados formam uma classe de moléculas energeticamente muito importante. Elas são usadas como combustíveis, como propelentes, ou mesmo como uma pequena unidade geradora de potência elétrica, além de ter aplicações como reagentes bioquímicos. A estrutura da molécula hidrazina determinada experimentalmente por difração de elétrons apresenta simetria C_{2v} , enquanto seu cátion é previsto para ter simetria D_{2h} . Teoricamente, especialmente para a molécula hidrazina, existem várias contribuições usando métodos ab initio. Os melhores resultados foram obtidos usando uma base tripla-zeta e os métodos MP2, MCSCF e CASPT2 [1]. É bem conhecido que cálculos de propriedades moleculares usando métodos ab initio é extremamente dependente, tanto da correlação eletrônica como da extensão do conjunto base. Este estudo tem como objetivo determinar a geometria do estado fundamental da molécula hidrazina e seu cátion utilizando várias metodologias e vários conjuntos bases. Para tal, foram empregadas os conjuntos bases de Dunning, cc-pVDZ e cc-pVTZ, como também a base 6-311G** de Pople e colaboradores. Geometrias foram otimizadas nas simetrias C_{2v} , C_2 , C_{2h} e D_{2h} utilizando os métodos HF, MP2, CCSD(T) e o método do funcional de densidade na aproximação B3LYP. Os elétrons do caroço foram mantidos congelados nos cálculos que incluem correlação eletrônica. Todos os cálculos foram efetuados empregando o código GAUSSIAN 94 em estações IBM RS6000 do Centro Nacional de Computação Científica de Alto Desempenho de Campinas (CENAPAD), e em um micro-computador 200Mhz/32MB. Os resultados, confirmam tanto as observações experimentais, como teóricas sobre a simetria do estado fundamental da molécula hidrazina. Contudo, para o cátion nosso resultado prevê uma estrutura D_{2h} , a qual está de acordo com a estrutura prevista por espectroscopia EPR. Cálculos teóricos anteriores prevêm simetria C_{2h} [1]. As distâncias e ângulos de ligação da molécula neutra obtidos ao nível CCSD(T)/cc-pVTZ estão em melhor concordância com os resultados experimentais, embora os resultados obtidos com o método B3LYP também apresentam boa concordância, com um custo computacional bem menor, como já é conhecido. O potencial de ionização adiabático calculado ao nível MP2, CCSD(T) e B3LYP com a base cc-pVTZ é igual a 7,89, 7,86 e 7,80 eV, respectivamente. O valor obtido com o método CASPT2 é igual a 7,64. O valor experimental é igual a 8,36 eV.

[1] M-P. Habes, I. Baraille, C. Larrieu e M. Chaillet, *Chem. Phys.* **219**, 63 (1997).

(FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP)

CARACTERIZAÇÃO DE VÁRIOS ESTADOS EXCITADOS DAS ESPÉCIES LiC, LiC⁺ e LiC⁻

Francisco B. C. Machado^a (PQ) e Orlando Roberto-Neto^b (PQ)

^aDepartamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 12228-900, e ^bInstituto de Estudos Avançados, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, SP, 12228-840

Recentemente, realizamos um estudo teórico sobre a caracterização do estado fundamental das espécies LiC, LiC⁺ e LiC⁻ [1]. A molécula LiC tem seu estado fundamental com simetria $^4\Sigma^-$, enquanto as espécies LiC⁺ e LiC⁻ tem simetrias $^3\Pi$ e $^5\Sigma^-$, respectivamente. Além de uma análise comparativa com outras espécies semelhantes ou isoeletrônicas, o entendimento da estrutura eletrônica e das propriedades do estado fundamental e de vários estados excitados destas espécies, tem também sua importância por LiC ser um importante fragmento organometálico. Neste trabalho, nosso objetivo consiste na caracterização de vários estados excitados das moléculas LiC, LiC⁺ e LiC⁻. Para tal, usamos o método MRSDCI e o conjunto base constituído por 90 funções, ou seja (17s12p3d1f)/[8s7p3d1f] no carbono e (15s8p2d)/[6s5p2d] no lítio. Em todos os cálculos, as funções de onda CI foram calculadas usando os orbitais moleculares obtidos com o método “k-orbital”, e as configurações de referência foram escolhidas tal que todas as configurações com coeficientes $\geq 0,05$ foram incluídas. O orbital 1σ foi mantido congelado e teoria de perturbação com um limiar de energia igual a 10^{-7} hartrees foi usada na seleção das funções de onda final. Para as três espécies, um total de 47 estados foram estudados. Usando a regra de Wigner-Witmer estes estados estão correlacionados com os sete primeiros canais de dissociação da molécula LiC, com os cinco primeiros canais da molécula LiC⁺ e com os três primeiros canais da molécula LiC⁻. Desta forma, curvas de energia potencial, funções momento de dipolo, potencial de ionização, afinidade eletrônica e várias constantes espectroscópicas foram calculadas. Muito destes estados, como esperado, são repulsivos. Para a molécula LiC, o primeiro estado excitado tem simetria $^4\Pi$, mas ele é repulsivo, enquanto o estado seguinte, $^2\Pi$, apresenta um mínimo com distância de equilíbrio próxima do estado fundamental. Recentemente, Ricca e Bauschlicher [2], também estudaram alguns estados excitados da molécula LiC, os quais estão em perfeita concordância com os nossos resultados. As moléculas LiC⁺ e LiC⁻ têm seu primeiro estado excitado com simetria $^3\Sigma^-$. Embora, para a espécie LiC⁻, este estado que tem um caráter multiconfiguracional elevado, é quase degenerado com o estado fundamental de simetria $^5\Sigma^-$.

[1] F. B. C. Machado, R. Bravo e O. Roberto-Neto, *Chem. Phys. Lett.*, **464**, 7 (1999).

[2] Ricca e C. W. Bauschlicher, *Chem. Phys. Letters*, **244**, 32 (1995).

(FAPESP/CNPq/CENAPAD-SP)

EFEITOS DINÂMICOS NA COMPETIÇÃO ENTRE PÓLARONS E BIPÓLARONS EM POLÍMEROS CONJUGADOS

*Geraldo Magela e Silva (PQ) e Paulo Hora Acioli (PQ)
Núcleo de Física Atômica e Molecular - Instituto de Física
Universidade de Brasília - 70910-900 - Brasília - DF - Brasil*

A dinâmica de pólarons e bipólarons em polímeros conjugados não-degenerados é numericamente estudada através da combinação do modelo PPP (Parr-Pariser-Pople) com o modelo SSH (Su-Schrieffer-Heeger) estendidos para incluir os efeitos de um campo elétrico externo e um termo de quebra de simetria tipo Brazovskii-Kirova. A propagação dos pólarons e bipólarons é estudada dentro da aproximação Hartree-Fock irrestrita dependente do tempo. As equações de movimento acopladas dos elétrons π e posições dos sítios na cadeia são resolvidas numericamente de maneira auto-consistente. A evolução temporal da carga, dos níveis de energia e dos deslocamentos dos sítios associados as excitações é analisada. Os efeitos dinâmicos na estabilidade e competição entre pólarons e bipólarons são determinados.

(CNPq)

**CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES ESCALARES DA REAÇÃO ISOTÓPICA
Na + TF → NaF + T VIA MÉTODO DAS TRAJETÓRIAS**

Emilson F. Fonseca (PG) e Ricardo Gargano (PQ)
Universidade de Brasília – Instituto de Física

Os primeiros cálculos teóricos de uma reação química elementar via método Quase-Clássico (também conhecido como cálculo das trajetórias) foram realizados em 1936 por Hirshfelder, Eyring e Topley usando a superfície de energia potencial calculada por London para a reação de troca $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ [*J. Chem. Phys.*, **4**, 179 (1936)].

Neste método, a dinâmica dos núcleos envolvidos na reação é descrita resolvendo as equações clássicas de Hamilton. A precisão das grandezas escalares de uma reação

Obtidas com tal método, tais como a seção de choque total, a distribuição rotacional e vibracional do produto, depende do número de trajetórias consideradas. Sendo assim, para realizar um estudo acurado de uma reação é necessário um número muito grande de trajetórias.

Neste trabalho, apresentamos os cálculos das grandezas escalares para a reação endoérgica Na + TF. Para tanto, utilizamos um total de 60000 trajetórias.

CONSTRUÇÃO DE PROGRAMA DE COMPUTADOR PARA AUTOMATIZAR A ANÁLISE DE RELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA QUÍMICA E ATIVIDADE BIOLÓGICA

Daniel Barbosa de Oliveira (PG) e Anderson Coser Gaudio (PQ)

Depto. de Física - Centro de Ciências Exatas - Universidade Federal do Espírito Santo - Campus de Goiabeiras, Vitória, ES, 29.060-900

Palavras-chave: QSAR, estrutura-atividade, programa de computador, análise de regressão.

A metodologia empregada no estudo de QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships) requer o uso de programas de computador específicos capazes executar diversas tarefas. Algumas dessas tarefas são o armazenamento de grande variedade de constantes de substituintes (banco de dados), a possibilidade de fazer pesquisa no banco de dados e extrair deste um ou mais subgrupos de constantes de substituintes, organizando-os em conjuntos de dados e, a partir daí, promover seleção de variáveis e gerar análise estatística completa capaz de evidenciar as relações estrutura-atividade procuradas. Alguns programas comerciais como SYBYL [1] e TSAR [2] são capazes de executar essas tarefas com bastante eficiência, mas possuem custo elevado e são projetados para serem executados em ambiente UNIX. Com a popularização do sistema Microsoft Windows, a ampla disponibilidade de microcomputadores em nosso meio e a elevada performance dos mesmos, seria vantajoso dispor-se de programa de computador integrado ao ambiente Windows que seja capaz de executar as tarefas demandadas na prática da análise de QSAR. Considerando-se esses aspectos, construiu-se o programa denominado QSAR que, espera-se, venha a atender às expectativas do pesquisador desta área.

As vantagens em dispor-se de um programa como QSAR são inúmeras: (a) tendo os autores experiência pessoal na prática de QSAR, há boas chances do programa realmente atender às necessidades do praticante de QSAR; (b) a propriedade do código-fonte permite grande flexibilidade para incluir possíveis modificações sugeridas pelos usuários; (c) o fato de o programa ser colocado gratuitamente à disposição da comunidade científica poderá evitar futuros gastos com a compra de programas similares e disponibilizar recursos para outros fins; (d) a utilização deste programa no ambiente Windows permite a troca de informações com outros aplicativos, como editores de texto e planilhas eletrônicas, agilizando o trabalho de publicação da pesquisa gerada.

QSAR foi baseado em projeto orientado a objeto, altamente estruturado, e codificado em linguagem DELPHI 4.0, que permite total integração ao ambiente Windows, estabilidade, fácil manutenção e ampliação. Baseado em interface MDI (Multiple Document Interface), permite que diversos conjuntos de dados e bancos de dados sejam manipulados simultaneamente. Dados podem ser facilmente transferidos de um conjunto de dados para outro e também a partir do banco de dados. Várias operações são possíveis a partir de um conjunto de dados, tais como: cálculo da matriz de correlação, análise de variância, análise de regressão linear múltipla, seleção de variáveis através de busca sistemática e análise gráfica dos resultados. Sendo esta a estrutura básica do programa, sua arquitetura permitirá que futuramente sejam incorporadas outras características, tais como regressão bilinear, métodos não lineares, como PLS (Partial Least Squares) e PCA (Principal Component Analysis), seleção de variáveis através de algoritmo genético, além de outras.

[1] Trypos Associates Inc.

[2] Oxford Molecular Ltd.

(PRPPG-UFES, CAPES e CNPq)

ESTUDO TEÓRICO DE REAÇÕES DE ALCANOS CATALISADAS POR ZEÓLITOS

*Emerson Allevato Furtado (PG), Ivan Milas (PG),
Edilson Clemente da Silva (PQ) e Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ)
Departamento de Físico-Química - Instituto de Química da UFRJ*

Zeólitos são aluminosilicatos cristalinos microporosos, amplamente utilizados como catalisadores em reações de craqueamento catalítico, isomerização e alquilação. Tal atividade catalítica, está associada a existência de sítios ácidos de Brønsted, do tipo: - (SiO₃)OH(AlO₃) -

Os mecanismos que descrevem estes processos envolvem normalmente transferências de prótons e portanto formação ou de íons carbênio (R₃C⁺) ou de íons carbônio (R₃C⁺H₂) como intermediários reativos.

Embora esses processos catalíticos venham sendo utilizados há vários anos, pouco se sabe sobre os mecanismos destas reações. Assim sendo este trabalho visa desenvolver um entendimento mecanístico, em nível microscópico, das reações de troca de hidrogênio, desidrogenação, e craqueamento de alcanos catalisadas por zeólitos

Os cálculos são realizados em nível B3LYP (DFT), utilizando-se uma base de funções gaussianas 6-31G**. Os sistemas moleculares estudados consistem dos seguintes alcanos: etano, propano e isobutano. Como cluster representativo do zeólito na sua forma ácida temos: H₃SiOHAl(OH)₂OSiH₃.

Inicialmente os alcanos são adsorvidos no aglomerado modelo e a partir desta estrutura são determinados os estados de transição para os diferentes canais (troca de hidrogênio, desidrogenação e craqueamento). Os resultados iniciais, indicam a seguinte ordem de energia de ativação para os diferentes processos:

- ❖ Desidrogenação ⇒ $E_{\text{metano}} > E_{\text{etano}} \approx E_{\text{propano-prim}}$,
- ❖ Troca de hidrogênio ⇒ $E_{\text{a metano}} \approx E_{\text{a etano}} \approx E_{\text{a propano-sec}}$.

(CAPES, CNPq, Finep, PRONEX, FUJB)

NOVOS MÉTODOS QUÍMICO-QUÂNTICOS PARA COMPOSTOS COM ELÉTRONS *f*

Hélcio José Batista (PG) e Ricardo L. Longo (PQ)
 Depto. de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco

Tratamentos teóricos de compostos com lantanídeos e actinídeos são bastante escassos¹, apesar destes compostos e materiais possuírem diversas aplicações tecnológicas². A descrição de tais sistemas apresenta inúmeras dificuldades, tais como: tamanho do conjunto de base, número elevado de integrais, efeitos relativísticos, acoplamento spin-órbita, camadas abertas, grande número de estados quase degenerados, dentre outras.

Uma opção viável neste sentido são as metodologias semi-empíricas, onde os trabalhos de Zerner e colaboradores³ têm ocupado um lugar praticamente único nesta área. Seguindo esta linha e propondo inovações que visam aprimorar a previsão das propriedades de compostos contendo lantanídeos e actinídeos, ao mesmo tempo alternativas mais econômicas quanto à demanda computacional, é que vem sendo desenvolvido este trabalho. Uma das ênfases e inovações é tratar de forma menos aproximada a covalência nestes compostos por meio da generalização para orbitais *f* das relações de Linderberg-Seamans⁴ para as integrais de ressonância (β 's), ao mesmo tempo eliminando um grande número de parâmetros empíricos. Tal teoria é compatível com o modelo NDDO, aproximação menos severa que o INDO, amplamente utilizado para fins espectroscópicos. A covalência na maioria dos compostos com lantanídeos não possui magnitude comparável às interações eletrostáticas, mas ainda assim assume importante papel na determinação de geometrias e propriedades espectroscópicas, e no caso dos actinídeos passa a ser fundamental.

A generalização das relações do tipo Linderberg-Seamans para uma base contendo até funções *f* consiste essencialmente em duas partes: *i*) a obtenção de um sistema linear superdeterminado partindo da equação de movimento de Heisenberg e formalismo de segunda quantização, envolvendo 256 relações entre os elementos de matriz dos operadores momento linear (ou operador gradiente ∇), operador posição (μ 's) e hamiltoniano de um elétron (β 's); sendo que critérios de simetria foram elaborados e implementados para a simplificação das expressões obtidas, possibilitando uma redução significativa no número de equações; *ii*) a obtenção de relações adicionais entre elementos de matriz do operador nabla e integrais de recobrimento e suas derivadas, utilizando-se propriedades de funções esféricas do tipo Bessel e de simetria, permitindo a resolução do sistema superdeterminado e finalmente a obtenção de relações entre os β 's e as integrais de recobrimento e suas derivadas. Tais relações serão implementadas no programa GRINDOL, bem como a sua adaptação ao modelo NDDO. Abaixo tem-se algumas equações do sistema linear. A primeira delas é comum a todas as bases do tipo (*sp*), (*spd*) ou (*spdf*), a menos de termos novos que surgem apenas para a base (*spdf*). A segunda é um exemplo de equação que aparece a partir de uma base (*spd*) (interação do tipo δ) e a terceira a partir de uma base (*spdf*) (interação do tipo ϕ). Outro aspecto novo é que até a base (*spd*) não ocorrem integrais β 's entre orbitais de simetrias distintas, mas na base (*spdf*) a simetria π interage com a simetria ϕ .

$$\begin{aligned} \nabla_{ss} &= -R\beta_{ss} + \mu_A^{sp}\beta_{p\sigma s} - \mu_B^{sp}\beta_{sp\sigma} + \mu_A^{s,10}\beta_{fs s} - \mu_B^{10,s}\beta_{sfs} \\ \nabla_{\delta\delta\delta} &= -R\beta_{\delta\delta\delta} + \mu_A^{6,14}\beta_{f\delta\delta} - \mu_B^{14,6}\beta_{\delta\delta f} \\ \nabla_{\phi\phi\phi} &= -R\beta_{\phi\phi\phi} + \mu_A^{16,9}\beta_{d\pi\phi} - \mu_B^{9,16}\beta_{\phi d\pi} \end{aligned}$$

(CNPq, FINEP, PADCT)

¹D. R. Salahub e M. C. Zerner, ed., *The Challenge of d and f electrons. Theory and Computation*, ACS, Washington, (1989)

²N. Sabbatini, M. Guardigli e J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993).

³M. G. Cory et al., *J. Chem. Phys.* 100, 1353 (1994); G. L. Estiú, et al., *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 13819.

⁴J. Linderberg e L. Seamans, *Int. J. Quantum Chem* 8 (1974) 925; J. Lipinski, *Ibid.* 34 (1988) 423.

UM ESTUDO DO FATOR DE CARGA PARA O MODELO SIMPLES DE RECOBRIMENTO (MSR)

Rodrigo O. de Albuquerque (PG), Oscar M. L. Malta (PO), Gerd B. Rocha (PG)

Departamento de Química Fundamental – UFPE

Av. prof. Luiz Freire s/n - Cidade Universitária - Recife-PE

CEP 50670-901 - e-mail : rqa@dqfex.ufpe.br

O Modelo Simples de Recobrimento (MSR), desenvolvido em 1982 por O.L. Malta, é um modelo teórico que descreve o efeito do campo ligante nos orbitais 4f dos íons lantanídeos. Neste modelo considera-se que a energia potencial dos elétrons 4f é produzida por cargas uniformemente distribuídas em regiões centradas em torno da meia distância entre ligante e íon central. A carga de cada ligante é dada por $q = -\rho e g$, onde ρ é o módulo da integral de recobrimento entre os orbitais 4f e os orbitais dos ligantes, e = carga do elétron e g = fator de carga, que pode variar de zero à valência do ligante. O fator de carga não pode ser obtido experimentalmente e portanto vem sendo determinado de forma fenomenológica.

Este trabalho propõe uma fundamentação física deste fator de carga, baseando-se no conceito de valência de ligação (Pauling). Sabendo-se que a integral de recobrimento é dada por $\rho_j = \rho_0(R_0/R_j)^n$, a força de ligação é dada por $S_j = S_0(R_0/R_j)^n$ e que a força média de ligação é dada por v/N (v = valência), pôde-se estabelecer uma relação entre a carga usada no MSR, q , e a força de ligação S_j ($S_j \propto q$). Após alguns rearranjos chegou-se finalmente à expressão $\sum \rho_j g_j = k_{\text{méd}} v$, onde v = valência do íon central e $k_{\text{méd}}$ é uma constante que depende do número de ligantes, da valência dos átomos ligantes, entre outros. A expressão do parâmetro de força do campo cristalino, Nv , foi usada como uma segunda equação para a construção de um sistema de duas equações e duas incógnitas (g_1 e g_2). O sistema foi resolvido de forma aproximada uma vez que a resolução analítica não forneceu raízes reais, sendo portanto elaborado um programa no MATLAB-4.2c.1 para este fim. As geometrias de coordenação dos compostos utilizados no presente trabalho foram otimizadas utilizando o modelo SMLC II (Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes) implementado no programa MOPAC93R2 e os Parâmetros de Campo Ligante (Bkq) foram calculados através de um programa elaborado no MATLAB-4.2c.1. O Cálculo dos níveis de energia do íon Eu^{3+} foi realizado no programa GROMINET.

Os fatores de carga encontrados foram utilizados na previsão do desdobramento do nível 7F_2 do íon európio. Para os complexos $\text{Eu}(\text{picNO})_3\text{Terpy}$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{2H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{2H}_2\text{O}$ foram obtidos erros de 3.08%, 4.30% e 6.61%, respectivamente. A previsão dos níveis de energia do Eu^{3+} , utilizando os mesmos g 's, também foi feita para os complexos estudados. A eficiência desta previsão foi medida através do parâmetro $\sigma = (\sum (E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}})^2 / N)^{1/2}$ e foram obtidos $\sigma = 21.25\text{cm}^{-1}$, 25.56cm^{-1} e 30.40cm^{-1} para $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{2H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{picNO})_3\text{Terpy}$ e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{ofenNO}$, respectivamente. Algumas tendências foram observadas para os fatores de carga, tais como $g(\text{oxigênio}) < 1$, $g(\text{nitrogênio}) > 1$, $g(\text{oxig-H}_2\text{O}) > 1 > g(\text{oxig-}\beta\text{ dicetona})$.

Os resultados obtidos indicam que, após um estudo mais aprofundado destes fatores de carga, um tratamento de campo ligante envolvendo complexos de európio com dois tipos de átomos ligantes poderá ser realizado com o presente modelo de forma bastante satisfatória.

(CNPq)

**RELACÃO ENTRE ESTRUTURA-ATIVIDADE CARCINOGENICA DE
HIDROCARBONETOS AROMATICOS POLICICLICOS***R. Vendrame¹ (PQ), R.S. Braga¹ (PG), Y. Takahata² (PQ), D. S. Galvão¹ (PQ)**¹ Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, SP, Brasil**² Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, SP,
Brasil*

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) são moléculas conjugadas, presentes no meio-ambiente, que podem induzir carcinogênese química em organismos vivos. Estudos da relação entre estrutura-atividade carcinogênica (SAR) foram realizados para 81 PAHs, utilizando descritores moleculares calculados principalmente pelo método semi-empírico PM3 (Parametric Method 3). As relações entre os descritores calculados e as atividades carcinogênicas foram efetuadas mediante o uso de métodos estatísticos como Análise de Componentes Principais¹ (PCA), Agrupamento Hierárquico¹ (Hier) e Rede Neural² (NN). Os descritores selecionados podem ser usados para explicar o mecanismo de interação entre carcinogênicos e seu receptor. Os resultados obtidos mostram que: a facilidade de formação de radicais cátions; a maior afinidade por elétrons; e um Homo (highest occupied molecular orbital) bem separado (energeticamente) do Homo-1, são os fatores preponderantes na determinação da potência carcinogênica. PCA e NN foram capazes de classificar com sucesso os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e prever atividade carcinogênica com 80% de acerto, em média, a mesma ordem de acerto obtida com a metodologia da Teoria de Índices Eletrônicos (TIE), recentemente proposta³.

[1] Pirouette Multivariate Data Analysis for IBM PC Systems, (version 2.0), Infometrix, Seattle, WA (1996).

[2] Ichikawa, H. PSDD: Perceptron-type Neural Network Simulator, QCPE 615.

[3] P.M.V.B. Barone, A. Camilo Jr. e D.S. Galvão, Phys. Rev. Let. 77, 1186 (1996).

SÓLITONS TOPOLÓGICOS NO POLIETILENO E POLIÓXIDO DE ETILENO

E. Ventura^a (PG), A. M. Simas^a (PQ) e D. Bazeia^b (PQ)

^a Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE, Brasil. ^b Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, Caixa Postal 5008, 58051-970, João Pessoa, PB, Brasil

Sólitons topológicos correspondem a defeitos conformacionais em polímeros que conectam mínimos do potencial e apresentam baixa energia de propagação. Entretanto, nem sempre é uma tarefa fácil encontrar uma solução tipo sóliton para polímeros descritos por sistemas de dois campos escalares porque as equações de movimento correspondem a um conjunto de equações diferenciais de segunda ordem acopladas. Por isto Bazeia e colaboradores [*Phys. Letters A*, **208**, 84 (1995)] desenvolveram um método que permite obter soluções analíticas estáveis de energia mínima utilizando modelos de campos escalares acoplados para cadeias poliméricas que apresentam conformações degeneradas de energia mínima. Utilizando esta metodologia, investigamos neste trabalho a presença de defeitos conformacionais tipo *twiston* nas cadeias do polietileno (PE) e do polióxido de etileno (POE).

No caso do PE cristalino, devido à larga flexibilidade torsional das ligações σ , vários mecanismos relacionam sua fase α principalmente aos graus de liberdade torsional e longitudinal da cadeia. Recentemente Bazeia e Ventura propuseram [*Chem. Phys. Lett.* **303**, 341 (1999)] um modelo para o potencial intermolecular cujos parâmetros foram relacionados à barreira torsional (λ) e longitudinal (μ) do PE. Nosso modelo forneceu um valor de 1,1 para a razão λ/μ concordante com o intervalo de [1,0, 1,5] obtido com os dados do trabalho de R. H. Boyd and M. Mansifeld [*J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed.* **16**, 1227 (1978)]. Neste trabalho mostramos que, a partir apenas dos valores da barreira torsional do PE, obtidas por Boyd e Mansifeld pudemos obter um valor para a energia de criação do sóliton de 17,99 kcal/mol, comparável a valores obtidos a partir de metodologias diferentes e bem mais trabalhosas, tais como 17,8 kcal/mol do citado trabalho e reproduzido por J. L. Skinner and V. H. Park [*Macromolecules*, **17**, 9 (1984)] e 18,77 kcal/mol obtida no trabalho de F. Zhang and M. A. Collins [*Phys. Rev. E*, **49**, 5804, 1994].

Já o POE apresenta o conhecido efeito *gauche* do oxigênio, observado experimentalmente e que cálculos teóricos em seus oligômeros finitos têm dificuldade em reproduzir. Devido a este efeito o POE pode, em princípio, apresentar helicidade, formando dois tipos de isômeros quirais de mesma energia: M e P. Estes podem então ser conectados através de um sóliton que, uma vez existindo, se propaga livremente pela cadeia, invertendo sua configuração. Para caracterizar este sóliton, propomos neste trabalho um modelo de teoria de campos parametrizado a partir de resultados de cálculos *ab initio* da estrutura eletrônica do monômero 1,2-dimetiloxietano (DME). Nesse modelo conectamos os isômeros $tg^{-}t$ ao $tg^{+}t$ através do intermediário ttt . A partir do acoplamento das barreiras torsional e de estiramento de ttt para tgt obtidas do DME, nosso modelo de teoria de campos consegue prever a estabilidade da conformação *gauche* em $-0,1$ kcal/mol por unidade monomérica. Este resultado deve-se especificamente à existência da barreira de estiramento relacionada à distância O-C-C-O-C que o nosso modelo consegue prever para o sóliton como sendo $4,62\text{\AA}$ e que está em boa concordância com a distância equivalente para a conformação ttt do DME que é de $4,70\text{\AA}$. Esta concordância evidencia que o efeito *gauche* do oxigênio advém da interação de longa distância O-C-C-O-C e não da mera barreira torsional como se poderia intuir num primeiro momento.

(CNPq, CAPES)

GROUND STATE CHARACTERIZATION OF DIATOMIC METAL CARBIDES

A. D. Quintão¹⁾ (PQ), R. O. Vianna²⁾ (PQ) and Sylvio Canuto¹⁾ (PQ)

¹⁾Instituto de Física da USP, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP

²⁾ Departamento de Física, UFMG, CP 702, 30123-970, Belo-Horizonte, MG

The ground state characterization of diatomic metal carbides are of considerable theoretical and astrophysical interest. Since the discovery of SiC both in laboratory and in space, there has been a great interest in the theoretical determination of the ground state structure of metal carbides such as BeC, MgC, CaC, etc. The molecular orbital configuration of these systems could be either ... $(2n+1)\sigma^2 (2n+2)\sigma^2 n\pi^2 (2n+3)\sigma^0$ ($^3\Sigma^-$) or ... $(2n+1)\sigma^2 (2n+2)\sigma^1 n\pi^2 (2n+3)\sigma^1$ ($^5\Sigma^-$), with $n = 1, 2, 3$, and therefore there is an interesting competition between these $^3\Sigma^-$ and a $^5\Sigma^-$ states. The ground state of BeC has been established by Borin and Ornellas [1] to be the triplet state with the quintet lying above by 1800 cm^{-1} . MgC has been calculated by Castro and Canuto [2] and Silva, Silva and Nascimento [3] to have also a triplet ground state with the quintet state lying above by 3500 cm^{-1} [2-4]. In the case of BC^+ , [5] again, the triplet is found lower by only 650 cm^{-1} . For the case of CaC, the triplet is also the ground state lying below the quintet by only 800 cm^{-1} [6]. It thus seems that for all these diatomic carbides the triplet state is the ground state with a low-lying quintet state. However, recent and interesting work by Machado, Bravo and Neto[7], apparently found a case where the triplet lies above the quintet. In the case of LiC^- the quintet state is found as the ground state but nearly degenerate with the triplet state. Indeed the separation between these states in the case of LiC^- is less than 200 cm^{-1} .

In this work we perform high-order correlation calculation to analyze the role of electron correlation effects on the quintet and triplet states of LiC^- . The calculations are performed using two different approaches. First, high order coupled-cluster calculations are performed on a single reference unrestricted Hartree-Fock state. Second, a valence bond calculation is performed with a multi-reference state. The results are used to investigate, the role of dynamic and non-dynamic electron correlation effects. Also we attempt a rationalization of the competition between the triplet and quintet states of these diatomic metal carbides.

[1] C. Borin and F. R. Ornellas, *J. Chem. Phys.* **98**, 8761 (1993)

[2] M. A. Castro, S. Canuto and F. Müller-Plathe, *Astrophys. J.* **L69**, 367 (1991); M. A. Castro and S. Canuto, *J. Phys. B.* **26**, 4301 (1993)

[3] C. O. da Silva, E. C. da Silva and M. A. C. Nascimento, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **29**, 639 (1995)

[4] W. Bauschlicher Jr. S. R. Langhoff and H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 341 (1993)

[5] G. Hirsch and R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* **87**, 6004 (1987)

[6] A. Serrano and S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.* **269**, 193 (1997)

[7] F. B. C. Machado, R. Bravo and O. R. Neto, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **464**, 7 (1999)

(CNPq, FAPESP)

DO TRANS-POLIACETILENO AO GRAFITE: UM ESTUDO DA DISTORÇÃO DE PEIERLS

F.C. Lavarda (PQ)

*Departamento de Física, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista
Caixa Postal 473, CEP 17033-360, Bauru, SP, Brasil (lavarda@bauru.unesp.br)*

O Teorema de Peierls diz que não é possível existir um metal estritamente unidimensional: a cadeia seria instável em relação a uma distorção dos comprimentos de ligação, o que a torna um sistema isolante.

Isto de fato é verdade para o trans-poliacetileno, onde observa-se que as ligações entre os átomos de carbono se alternam entre longas e curtas. Por outro lado, sabemos que no limite de infinitas cadeias de trans-poliacetileno acopladas, todas em um mesmo plano, temos um plano do grafite, que apresenta todos os comprimentos de ligações iguais. Esta é uma situação onde não existe mais a distorção de Peierls. O objetivo deste trabalho é descobrir o número de cadeias, no intervalo $[2, \infty]$, necessárias para que a distorção desapareça.

Dada a reconhecida capacidade dos métodos semi-empíricos para o cálculo de otimização de geometria de compostos orgânicos com um grande número de átomos, acreditamos que a otimização dos polímeros que nos interessam, através desses métodos, pode dar uma resposta satisfatória a esta questão. Utilizamos o hamiltoniano MNDO, dentro do pacote Mopac 93 ©, que possui a capacidade de otimizar um segmento de um polímero infinito, o que elimina o cálculo de grandes oligômeros na tentativa de prever a geometria do polímero.

A partir do trans-poliacetileno, após otimizar a geometria de quatro polímeros, ou seja, quando o polímero em questão é como se fosse constituído de quatro cadeias paralelas de trans-poliacetileno, observamos que os comprimentos de ligação, ao longo de cada cadeia individualmente, são praticamente todos iguais. Para cinco cadeias, as condições de simetria resultante e número de elétrons na célula unitária são tais que permitem que o polímero seja um condutor intrínseco. Abaixo apresentamos uma tabela com as diferenças entre comprimentos de ligações sucessivas para os cinco polímeros estudados. Os nomes n -tpa se referem ao polímero que é tal como se tivéssemos n cadeias de trans-poliacetileno paralelas.

Tabela: Diferenças entre comprimentos de ligações sucessivas (Angstroms)

Cadeia→	1	2	3	4	5
Polímero↓					
1-tpa	0,11	-	-	-	-
2-tpa	0,08	0,08	-	-	-
3-tpa	0,07	0,04	0,07	-	-
4-tpa	0,00	0,00	0,00	0,00	-
5-tpa	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Este resultado final de apenas quatro cadeias nos faz supor que a interação entre cadeias é muito importante para suprimir a instabilidade de Peierls, porém um número reduzido é capaz de fazer isto. Também reforçou a nossa impressão de que a formação de grupos de cadeias paralelas, como no $(SN)_x$ (o único polímero intrinsecamente condutor e supercondutor) é condição fundamental para obter-se condutores elétricos intrínsecos orgânicos. Apesar do Teorema de Peierls se aplicar a sistemas estritamente unidimensionais, parece-nos que quatro cadeias não configuram um sistema bidimensional. Assim, talvez seja uma questão de projetar novos polímeros orgânicos que possam ser intrinsecamente condutores de eletricidade e, eventualmente, supercondutores.

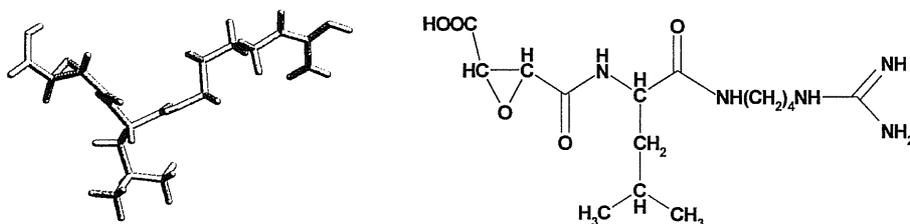
(FAPESP)

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE UM INIBIDOR ENZIMÁTICO

Daniel R. F. Trzesniak (IC) e Sylvio Canuto (PQ)
 Instituto de Física da USP, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP

É bem conhecido que proteases possuem um papel muito importante no controle de funções vitais. Inibidores específicos para estas enzimas são uma arma poderosa para uma análise biológica e, possivelmente, podem ser utilizados como droga contra doenças causadas por uma ação anormal destas enzimas. Um passo fundamental para que isto seja possível é a compreensão do processo de interação das enzimas com os substratos e os inibidores. Este é um problema biológico muito complexo e que envolve muitas etapas de desenvolvimento.

Neste trabalho, estudamos sistematicamente as propriedades estruturais e eletrônicas de um eficiente inibidor enzimático, conhecido como E64.



A E64 é um inibidor irreversível de diversas cisteino-proteases como a catepsina K, catepsina B, actinidina, entre outras. É uma molécula orgânica relativamente simples mas sua caracterização estrutural e espectroscópica ainda é deficiente. Neste trabalho, estudamos então, teoricamente, as propriedades estruturais e espectroscópicas do E64 e alguns de seus derivados. Geometrias, constantes rotacionais e espectros infra-vermelhos são estudados no nível Hartree-Fock *ab initio*. Espectros UV-VIS são calculados usando-se INDO/CIS. Adicionalmente, propriedades elétricas (cargas nos sítios, dipolos e polarizabilidades) são obtidas para o desenvolvimento de potenciais de campo de força, para futura simulação computacional.

(CNPq, FAPESP)

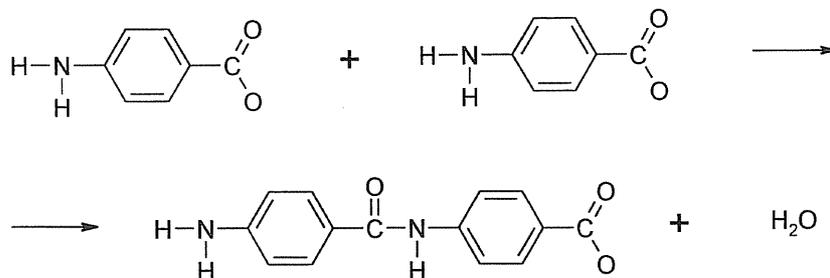
DESCRIÇÃO QUANTITATIVA DE LIGAÇÕES PEPTÍDICAS

Ivam Pereira Mendes Neto (IC) e Sylvio Canuto (PQ)

Departamento de Física dos Materiais, Instituto de Física – USP, São Paulo, SP

Proteínas são as mais abundantes macromoléculas dos seres vivos e desempenham papel vital para as mais variadas funções biológicas. Elas são formadas de aminoácidos interligados por ligações covalentes, conhecidas por ligações peptídicas. Esta ligação se dá através da reação do grupo carboxílico com o grupo amino dos aminoácidos envolvidos com conseqüente formação de uma molécula de água.

Tendo em vista o estudo da formação de proteínas pode-se estudar um sistema reduzido como a formação de um dímero a partir de moléculas do ácido *para*-aminobenzóico (PABA) cuja junção é análoga a de dois aminoácidos. A figura abaixo ilustra o processo:



Através de metodologias de química quântica otimizamos a geometria do PABA, de seu dímero e de uma molécula de água nos mesmos níveis de cálculo para proceder com o estudo energético das espécies envolvidas na reação, a obtenção de seus espectros eletrônicos além da aquisição de seus modos vibracionais e respectivas frequências fundamentais.

Esses métodos quânticos envolvem cálculos *ab initio* como Hartree-Fock e MBPT e semi-empíricos como INDO/S.

Em seguida utilizamos simulações de Monte Carlo no ensemble NVT para prever estruturas do líquido formado pelo PABA e 343 moléculas de água. Com isto estudou-se as modificações nas propriedades espectroscópicas devido a interação com o solvente, em particular analisamos o solvatochromismo das transições do PABA na região do ultravioleta-visível.

(CNPq, FAPESP)

ANÁLISE CONFORMACIONAL DE UMA DIAMIDA DA ARGININA, UM POSSÍVEL RECEPTOR ÀS DROGAS ATIVAS EM LEISHMANIOSE VISCERAL

Maria Cristina Andreatza Costa (PQ)¹, Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ)²
e Yuji Takahata (PQ)¹

¹Departamento de Físico Química, IQ, UNICAMP

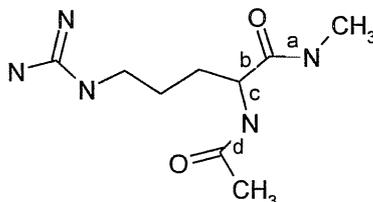
²Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

Protozoários parasitas são agentes causadores de uma variedade de doenças fatais, como é o caso do *Leishmania*. Foi observado que esses protozoários não possuem a habilidade de sintetizar bases purinas, mas captam do hospedeiro, usando enzimas específicas no processo, sendo a adenosina-kinase uma delas [1]. Pesquisadores de vários laboratórios concentraram sua atenção nessas enzimas e foi revelado que o aminoácido arginina está presente apenas na adenosina-kinase do *Leishmania donovani*, não pertencendo à mesma enzima de hamsters, que são hospedeiros naturais do *L. donovani*.

Em trabalhos anteriores, mostramos que a arginina, apresentando geometria obtida de cristalografia de raios-x, pode sobrepor-se à algumas neolignanas que apresentaram atividade anti-leishmaniose.

A arginina, na adenosina-kinase do leishmania, pode apresentar-se numa conformação diferente daquela obtida pela cristalografia de raios-x; entretanto, dados cristalográficos da referida enzima não foram encontrados na literatura.

Com o objetivo de tornarmos o nosso modelo mais próximo do sistema real, realizamos a análise conformacional de uma diamida da arginina, mostrada na figura:



A procura dos mínimos locais foi realizada com o método semi-empírico MNDO-PM3; os eixos a, b, c e d da figura foram girados, um a um, a cada 10 graus e o restante da molécula foi fixado, inicialmente. Para "a", encontramos dois mínimos locais: em -20° e em 170° ; fixando o eixo "a" em -20° , encontramos para "b": -60° , 270° e 80° . Em "a"= 170° , encontramos para "b": -60° , 280° , e 65° . Para cada uma das seis combinações de "a" e "b", encontramos os seguintes valores de "c" e "d", respectivamente: 50° e 20° ; 260° e 20° ; 60° e 180° ; 280° e 180° . No final, 24 mínimos locais foram obtidos e em cada um desses pontos, uma nova otimização foi realizada, desta vez com todos os parâmetros "soltos". Continuando este trabalho, as conformações encontradas serão analisadas, a fim de encontrarmos aquela que melhor se sobrepõe às neolignanas ativas em leishmaniose visceral.

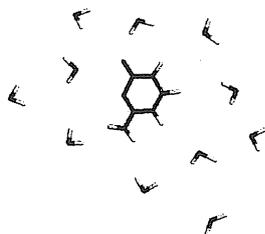
[1] Ghosh, M. and Datta, A. K., *Biochem. J.* **298**, 295-301 (1994)

(FAPESP, CNPq)

PROPRIEDADES DE BIOMOLÉCULAS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Valdemir Ludwig (PG) e Sylvio Canuto (PQ)
Instituto de Física da USP, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP

Em anos recentes tem havido um enorme interesse no estudo de sistemas moleculares em fase condensada. O grande sucesso da mecânica quântica molecular está associado com o estudo de moléculas isoladas que correspondem ao caso de baixíssima densidade e temperatura OK. Evidentemente esta não é a situação real em laboratório onde a maioria dos experimentos são realizados em solução. Claramente, tampouco esta é a situação encontrada para moléculas em suas atividades biológicas. Por esta razão o advento de sofisticadas tecnologias computacionais, tanto em software quanto em hardware, tem levado a um crescente interesse no estudo de sistemas moleculares em fase líquida, ou em um meio solvente. Assim o estudo de sistemas moleculares em meio líquido carece de um tratamento diferenciado onde tanto o aspecto estatístico quanto quântico são levados em consideração, na medida exata do fenômeno a ser descrito. A interação com o meio solvente se dá de formas diferenciadas dependendo do soluto e estas interações específicas dão uma grande riqueza no estudo da modificação das reatividades e propriedades moleculares comparadas ao mesmo fenômeno em fase gasosa.



Neste trabalho estamos interessados em compreender as modificações espectroscópicas de biomoléculas devido à interação com o meio aquoso. Assim estudamos as propriedades espectroscópicas da guanina e da citosina isoladas e em meio aquoso. Estruturas do líquido são geradas por simulação computacional de Monte Carlo e cálculos supermoleculares quânticos são realizados em seguida. Ligações de hidrogênio formadas pelas biomoléculas com a água são de interesse particular. Caracterização espectroscópica envolve o estudo do solvatocromismo na região do UV-visível.

(CNPq, FAPESP)

**AVALIAÇÃO DE UM PROGRAMA DE REDE NEURAL NO ESTUDO DAS
RELAÇÕES ENTRE ATIVIDADE BIOLÓGICA E ESTRUTURA QUÍMICA,
APLICADO AOS ANTAGONISTAS DO CÁLCIO DA CLASSE
1,4-DIIDROPIRIDINAS**

*Yuji Takahata^A (PQ), Maria Cristina Andrezza Costa^A (PQ) e
Anderson Coser Gaudio^B (PQ)*

^A*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154,
13081-970 Campinas, SP*

^B*Departamento de Física, Centro de Ciência Exatas, Universidade Federal do Espírito
Santo, Espírito Santo*

Uma das maneiras de estudar a atividade biológica de fármacos no nível molecular é correlacionar as propriedades moleculares dos fármacos com sua atividade biológica, empregando métodos estatísticos. Vários métodos estatísticos são disponíveis. Recentemente, os métodos de rede neural (RN) estão atraindo grande interesse no estudo de QSAR. RN apresenta alta flexibilidade no tratamento de dados e larga possibilidade de aplicação. Em trabalhos anteriores, empregamos o método de regressão linear múltipla (RLM) [1] a fim de realizar QSAR e o método de análise de componentes principais (ACP) [2] no estudo de SAR para uma série de antagonistas do cálcio da classe 1,4-diidropiridinas, utilizando propriedades moleculares calculadas e medidas. O grupo de compostos descritos como antagonistas do cálcio é usado com muito êxito em inúmeros distúrbios cardiovasculares. Ultimamente adquirimos o programa computacional de rede neural chamado PSDD: Perceptron Simulator for Drug Design [3]. PSDD adota o algoritmo de Propagação-para-trás (Back-Propagation algorithm) e possui três camadas de “neurônios”.

O principal objetivo do trabalho atual é estudar a aplicabilidade do método de rede neural, PSDD, no estudo de QSAR, empregando a série de antagonistas do cálcio da classe 1,4-diidropiridinas. A fim de avaliar a aplicabilidade do RN, comparamos os resultados de RN com os resultados de RLM [1].

Tratamos os seis conjuntos (Cj1 –Cj6) de dados, que são exatamente os mesmos tratados na referência [1]. Por exemplo, o Cj1 consiste em treze *orto* derivados. Três descritores (π , δ_3 e μ_{hybr}) foram escolhidos para Cj1, anteriormente (veja Eq.(1) da ref.[1]). Empregamos exatamente os mesmos parâmetros para cálculos de QSAR com RN. Os resultados mostram que RN pode reproduzir os resultados obtidos pelo RLM.

Referências

- 1) A.C. Gaudio, A. Korolkovas e Y. Takahata, *J. Pharm. Sci.*, **83** (1994) 1110-1115.
- 2) M.C.A.Costa, A.C.Gaudio e Y.Takahata, *J.Mol.Struct. (THEOCHEM)*, **394** (1997) 291.
- 3) H. Ichikawa, PSDD: Perceptron-type Neural Network Simulator, QCPE 615.

(CNPq, FAPESP, CAPES)

A QSAR STUDY OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS*Márcia M. C. Ferreira (PQ)**Instituto de Química - UNICAMP, 13083-300, Campinas - SP**marcia@iqm.unicamp.br*

The PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) compounds have been for a long time a focus of great attention by the scientific community due to their impact on health and environment. Some of these compounds such as benzo[a]anthracene, chrysene, dibenzo[a,h]anthracene and benzo[a]pyrene are mutagens and carcinogens. Usually, the PAHs are introduced into the environment as a result of anthropogenic activities which have increased dramatically in the last 20 years, the major source being associated with coal tar. PAHs have been detected in the atmosphere, waters, soils, sediments and food. Their physicochemical properties such as aqueous solubility, volatility (e. g. Henry's law constant, air/water partition coefficient), hydrophobicity or lipophilicity (e. g. *n*-octanol/water partition coefficient) vary widely. These compounds are also quite involatile, show relatively low vapor pressure and resistance to chemical reactions. As a result, their distribution in aquatic systems, the atmosphere and soil differ significantly. Also, PAHs show a tendency to accumulate in biota, soils, sediments, and to be transported through the atmosphere far away from their source discharge.

So, meaningful health and environmental assessment requires reliable data on their physicochemical properties. Unfortunately, very often these information are not available in the literature, and frequently the reported data have poor precision and accuracy specially when dealing with hydrophobic and involatile chemicals. These are mainly due to experimental difficulties from procedures such as preparing, handling and analyzing the solutions when low concentration is involved (on trace levels - ppb).

However, with the advent of inexpensive and rapid computation there has been a remarkable growth in interest in the area of QSPR (Quantitative Structure-Property Relationships), which uses multivariate methods to model relevant properties as a function of molecular structure parameters (called descriptors). A large number of descriptors have been proposed in the literature. The nature of the most commonly used descriptors (structural, topological, electronic and geometric) and the extent to which they encode structural molecular features that are related to some specific physical property, are at the heart of any QSPR study.

This work focuses on a subgroup of 48 PAH compounds composed exclusively by nonsubstituted six-membered aromatic rings. In a first step, physicochemical properties relevant for environmental studies such as the boiling temperature (*T_b*), the retention index (RI), *n*-octanol/water partition coefficient (*K_{ow}*) and solubility (*S*) are related with the descriptors (**X** matrix). In a second step, these properties were incorporated into the descriptor matrix to build several quantitative structure-property relationships and to obtain prediction rules for the soil sorption coefficient (log *K_{oc}*), bioconcentration factor (BCF) and Henry law constant or air-water partitioning coefficient.

(CNPq)

UTILIZAÇÃO DE QSAR E CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA PARA AVALIAR A TOXICIDADE AGUDA EM *Vibrio fisheri*.
I. ÁCIDOS BENZÓICOS

Noemi Nagata (PG) e Márcia M. C. Ferreira (PQ)

Instituto de Química – UNICAMP, Caixa Postal: 6154 – CEP: 13083-970 – Campinas - SP

Palavras-chave: Toxicidade, QSAR, Calibração Multivariada, Ácidos Benzóicos

O procedimento mais usual para avaliar o impacto ambiental e a toxicidade aguda de substâncias químicas envolve a medida da inibição, *in vitro*, da atividade bactericida (crescimento populacional, consumo de substratos, respiração, bioluminescência, etc), quando a bactéria é submetida ao agente estressante. A principal desvantagem deste método está relacionada com seu alto custo, mas o procedimento trabalhoso e os cuidados experimentais também podem ser destacados. O microrganismo *Vibrio fisheri* corresponde a um organismo aquático unicelular com pequeno conteúdo lipídico. Ou seja, muitos compostos químicos ultrapassam facilmente a sua membrana celular, contribuindo significativamente para a variável toxicológica, definida como o valor de concentração (do composto de interesse) que provoca 50% da diminuição da sua bioluminescência (EC₅₀)

Neste trabalho o método QSAR é proposto para transformar a estrutura química de ácidos benzóicos em descritores numéricos que possam ser correlacionados com a toxicidade (EC₅₀ após 15 minutos) pelo uso de calibração multivariada (PCR ou PLSR).

Os ácidos benzóicos e seus derivados podem perturbar o meio ambiente por vários caminhos, pois são utilizados como intermediários de várias reações e são formados como resultado da degradação de compostos aromáticos. Os descritores utilizados foram: logaritmo do coeficientes de partição octanol/água (log P), logaritmo do coeficiente de partição aparente ($\log D; P=D[1+10^{pH-pK_a}]$), energia do HOMO (E_{HOMO}), energia do LUMO (E_{LUMO}) e constante de dissociação (pKa).

A análise preliminar por Componentes Principais (PCA) e Hierárquica de Agrupamentos (HCA) indicam que os ácidos ftálicos não pertencem à mesma classe dos demais ácidos benzóicos (aminados e halogenados). Assim, não foram considerados para a fase de calibração. O melhor modelo de calibração obtido foi um PCR (com dados autoescalados) utilizando-se 3 componentes principais determinadas por *cross validation*, cujos resultados apresentam um alto coeficiente de correlação (r=0,9892) e um Erro Padrão de Validação de SEV=1,54. Dentre os descritores empregados, pode-se destacar o pKa como a variável que menos contribui para o modelo e o log D como variável de maior importância para a correlação obtida. Este resultado é bastante satisfatório e melhor que o encontrado na literatura, obtido através de regressão linear múltipla considerando no máximo 2 variáveis (log P e E_{LUMO}) e um coeficiente de correlação igual a 0,7400.

(CNPq)

CÁLCULOS AM1 E AB INITIO PARA FÁRMACOS COM ATIVIDADE ESQUISTOSSOMICIDA

Hércules S. Miglio¹ (PG), Elson Longo¹ (PQ),

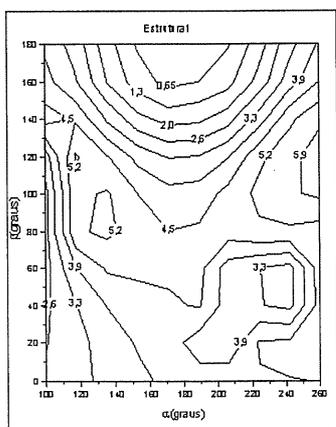
Fúlvia M. L. Stamato¹ (PQ) e Tomé M. Schmidt² (PQ)

¹-Departamento de Química, Universidade Federal de S. Carlos, C.P. 676, 13565 - 905

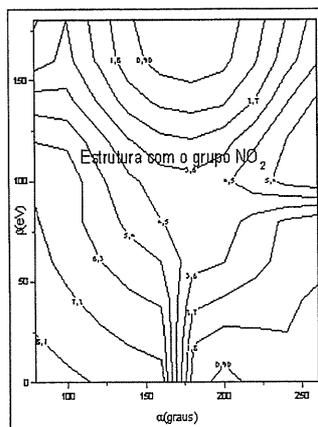
²-Departamento de Ciências Físicas, Universidade Federal de Uberlândia

Este trabalho consiste no estudo comparativo de algumas estruturas de fármacos com atividade esquistossomicida, utilizando o método semi-empírico (AM1) para gerar as superfícies de isotenciais das estruturas. A partir dos resultados otimizados semi-empíricos efetuou-se cálculos ab initio das moléculas, analisando-se as conformações mais estáveis. Estes dados foram comparados aos das estruturas mais estáveis da acetilcolina. Os resultados experimentais da literatura mostram que o mecanismo de ação dos fármacos se dá através da inibição competitiva no sítio ativo da acetilcolina (neurotransmissor do verme). Assim estes fármacos ocupariam os sítios impedindo a ativação da acetilcolina e consequentemente comprometendo a mobilidade do verme, levando assim, a sua morte por inanição.

Os resultados obtidos devido à substituição de grupos retiradores de elétrons no anel da estrutura dos fármacos, promoveu alterações do potencial de atividade do fármaco, tornando mais ativo para o radical Cl e diminuindo a ação farmacológica com a troca para o radical NO₂ (veja gráficos que seguem).



Superfície de isotenciais para o Cl



Superfície de isotenciais para o NO₂

(FAPESP, CNPq, FINEP/PRONEX)

ESTUDO TEÓRICO DO REARRANJO ESTRUTURAL DO FORMALDEÍDO E ISOMERIZAÇÃO GEOMÉTRICA DO HIDROXICARBENO

Martins, L. M. M. de A. (PG), Bauerfeldt, G. F. (PG), Arbilla, G. (PQ) e Silva, E.C. (PQ)
Departamento de Físico-Química – Instituto de Química da UFRJ

PALAVRAS-CHAVE: Formaldeído, Dinâmica Direta, Isomerizações Geométrica e Estrutural

Este trabalho apresenta o estudo do rearranjo estrutural do formaldeído $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{trans-HCOH}$ e da isomerização $\text{trans-HCOH} \rightarrow \text{cis-HCOH}$. Estas reações foram estudadas segundo o método de dinâmica direta, ou seja, a partir de um conjunto de dados *ab initio*, a dinâmica do processo elementar é descrita e constantes de velocidade acuradas são calculadas. Os cálculos *ab initio* foram realizados em níveis CASSCF(10,10) e DFT, com o funcional híbrido B3LYP e base D95V(D,P). Constantes de velocidade foram calculadas em nível RRKM. O efeito variacional nas constantes de velocidade foi considerado, assim como a inclusão do número quântico rotacional J.

As geometrias das moléculas H_2CO , trans-HCOH e cis-HCOH foram otimizadas e frequências vibracionais foram determinadas nos dois níveis de cálculo, com pequeno desvio relativo.

Energias críticas para o rearranjo obtidas pelo método CASSCF(10,10) apresentam bom acordo com cálculos anteriores apresentados na literatura. O método DFT subestima o valor de energia crítica deste processo em aproximadamente 9 kcal mol^{-1} . Os valores obtidos para diferença de entalpia a partir de dados CASSCF(10,10) e DFT, entretanto, estão em bom acordo com o dados de outros autores, sugerindo que o método DFT subestimou a energia do ponto de sela desta reação. Os resultados de parâmetros energéticos calculados para a isomerização $\text{trans-HCOH} \rightarrow \text{cis-HCOH}$, obtidos tanto pelo método CASSCF(10,10) quanto DFT, estão em bom acordo com dados de literatura.

A dinâmica das reações foi avaliada a partir da análise de modos normais. Para o rearranjo do formaldeído, sugere-se uma migração no plano molecular do átomo de hidrogênio do carbono para o oxigênio, sendo a deformação angular HCO o oscilador crítico deste processo. A isomerização geométrica, por sua vez, é dada pela rotação fora do plano molecular da ligação OH em torno da ligação C - O central. Neste caso, o modo de torção é considerado o modo crítico.

Constantes de velocidade foram determinadas em função da energia e do número quântico J, segundo a teoria de reações unimoleculares RRKM. A partir destes valores, uma comparação com as constantes calculadas para outras vias de reação do formaldeído foi feita e a cinética das decomposições de formaldeído foi analisada.

(CAPES, CNPq, FUJB)

O MÉTODO DE FRAÇÕES CONTINUADAS APLICADO EM ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS

Evandro Marcos Saidel Ribeiro[‡] (PQ), Luiz Eugênio Machado[†] (PQ), Mu-Tao Lee[§] (PQ)
e Luiz Marco Brescansin[‡] (PQ)

[‡]Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, 13083-970, Campinas, SP, Brasil

[†]Departamento de Física, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

[§]Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

O método de frações continuadas (MCF) aplicado em física atômica foi originalmente proposto por Horáček e Sasakawa [1] para estudos de espalhamento de elétrons por átomos na formulação mono-canal. O MCF foi estendido, por Lee *et al.* [2], para estudos de espalhamentos de elétrons por moléculas lineares tanto na formulação mono- como multi-canal. Nos últimos anos várias aplicações do MCF a estudos de espalhamento elástico e inelástico de elétrons por átomos e por moléculas lineares têm mostrado que este método é capaz de fornecer bons resultados de seções de choque a energias baixas e intermediárias [2]. A extensão do MCF para o espalhamento de elétrons por sistemas poliatômicos foi realizada recentemente [3] e com isto novas pesquisas estão sendo realizadas.

Nesta comunicação apresentamos algumas características do MCF, tais como: formalismo mono-canal, método iterativo (não sendo um método variacional o MCF não utiliza bases de funções tentativas) e características numéricas. Serão apresentadas também características das pesquisas que estão sendo desenvolvidas atualmente, com base na nova extensão do MCF.

Inicialmente, esta nova extensão do MCF está sendo aplicada para cálculos de seções de choque do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de camada fechada na aproximação estático-troca. Durante o Simpósio, serão apresentados alguns resultados de seções de choque diferenciais (SCD) para estes processos.

Sabe-se que em estudos de espalhamento de elétrons por moléculas polares torna-se necessária uma descrição acurada tanto dos potenciais de curto como de longo alcance, o que leva a dificuldades de convergência nas expansões em ondas parciais. Uma das pesquisas em andamento é a inclusão da chamada “correção de Born-Closure” (BC) nos cálculos de SCD. No Simpósio serão apresentados resultados de cálculos de SCD considerando BC.

Uma outra pesquisa que está sendo desenvolvida está relacionada com a consideração de potências de absorção e de polarização na interação e^- -molécula. A extensão do MCF para moléculas não lineares realizada recentemente possibilitará (devido às características do algoritmo), pela primeira vez, a inclusão do efeito de absorção (através de potencial local modelo) diretamente no procedimento iterativo. O efeito de polarização também será incluído através de um potencial modelo. Detalhes teóricos destes procedimentos estarão sendo apresentados no Simpósio juntamente com resultados parciais de SCD.

- [1] J. Horáček and T. Sasakawa; *Phys. Rev. A* **28** 2151 (1983).
- [2] M.-T. Lee, M. M. Fujimoto, T. Kroin and I. Iga; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29** L425 (1996) e referências citadas.
- [3] E. M. S. Ribeiro; “*Aplicação do Método de Frações Continuadas ao Espalhamento de Elétrons por Moléculas Poliatômicas*” – Tese de Doutorado DF-UFSCar, defendida em março de 1999.

(FAPESP, CNPq e FINEP-PADCT)

ESTUDO QUÂNTICO DA REAÇÃO $H + HI \rightarrow H_2 + I$

L. S. Costa (PG), J. J. Soares Neto (PQ) e Ricardo Gargano (PQ)
Instituto de Física - Universidade de Brasília - DF

A reação $H+HI \rightarrow H_2+I$ tem sido investigada experimentalmente nos últimos anos com grande interesse. A resolução completa dos estados quânticos do produto H_2 desta reação foi alcançada pela primeira vez por Aker, Germann e Valentinni [1]. Cálculos da dinâmica desta reação com a utilização do método de trajetória quasi-clássicas já se encontram realizados [2,3], sendo portanto o estudo quântico preciso, o passo seguinte necessário para o maior entendimento desta reação química.

Em particular, na reação $H+HI \rightarrow H_2+I$ duas características importantes se destacam: (i) este é um caso extremo da combinação de massas *leve+leve-pesado*, *leve-leve+pesado*; (ii) esta é uma reação muito exotérmica ($\Delta H = -32.8 \text{ Kcal/mol}$).

Para a realização do cálculo quântico utilizamos uma superfície de energia potencial do tipo LEPS cujos parâmetros foram obtidos por Parr e Kuppermann [3], esta superfície foi utilizada para a realização de vários dos cálculos citados acima que se utilizam do método de trajetórias clássicas, pois, existe uma grande dificuldade para o cálculo de superfícies de energia potencial *ab initio* para este sistema devido ao grande número de elétrons, onde efeitos relativísticos podem ser importantes.

A abordagem teórica usada neste trabalho baseia-se na solução da equação de Schrödinger (com momento angular total $J=0$) descrita no sistema de coordenadas hiperesféricas de eixos principais ajustadas adiabaticamente (APH) [4]. Destacamos também a utilização do método da base analítica (ABM) e o método da derivada logaritmica em etapas importantes para a solução do problema.

Como resultados obtemos as curvas adiabáticas e as probabilidades de reação estado a estado para vários valores da energia total deste sistema.

Referências:

- [1] *J. Chem. Phys.* **90**, 4795 (1989)
- [2] *J. Chem. Phys.* **97**, 2078 (1993)
- [3] *Isr. J. Chem.* **30**, 157 (1990)
- [4] *J. Chem. Phys.* **87**, 3888 (1987)

(CAPES-CNPq)

RELAXAÇÃO DIELÉTRICA DO DIMETIL SULFÓXIDO: UM ESTUDO POR SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR

Sérgio M. Vechi (PG) e Munir S. Skaf (PQ)
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP

Palavras-chave: DMSO, relaxação dielétrica, dinâmica molecular

As propriedades de relaxação dielétrica do dimetil sulfóxido (DMSO) líquido nas condições ambientais de pressão e temperatura são estudadas por intermédio de simulações de dinâmica molecular (MD), visando investigar, sob um ponto de vista microscópico, os resultados experimentais disponíveis para estas propriedades. Os processos dinâmicos de relaxação foram convenientemente subdivididos em dois regimes: o regime de tempos curtos ou libracional (i.e., de frequências $\sim 30\text{-}150\text{ cm}^{-1}$), caracterizado por rápidos movimentos rotacionais das moléculas, e o regime de tempos longos ou regime de difusão rotacional, caracterizado por movimentos moleculares translacionais e rotacionais acoplados. A análise da relaxação dielétrica no regime libracional para um modelo não polarizável de quatro sítios indica uma banda no espectro de absorção no infravermelho longínquo centrada em 55 cm^{-1} . A relaxação no regime de difusão rotacional é razoavelmente descrita por funções bi-exponenciais ou por “stretched exponentials”, indicando que a relaxação neste regime é dominada por múltiplas escalas temporais. O tempo global que caracteriza a relaxação dielétrica neste regime é da ordem de 20 ps. Estes resultados estão em excelente acordo com medidas experimentais, embora o modelo empregado parece apresentar uma dinâmica libracional um pouco mais lenta que o líquido real.

(FAPESP, CNPq)

**CORRELAÇÕES ESTRUTURA-ATIVIDADE DE DERIVADOS DO
1,4-NAFTOQUINONAS OBTIDAS ATRAVÉS DA TEORIA DE ÍNDICES
ELETRÔNICOS**

*L. L. do E. Santo (PG) e Douglas S. Galvão (PQ)
Instituto de Física, UNICAMP, Campinas, SP, 13081-970*

Esse trabalho foi baseado em um estudo anterior realizado em uma série de derivados das 1,4-Naftoquinonas que apresentavam atividade anticancerígena onde foi empregado o método semi-empírico AM1 para se obter a geometria de mínima energia e para se verificar as possíveis correlações entre parâmetros eletrônicos e a atividade biológica dos compostos [1]. Utilizando a mesma série de compostos (fig.1) empregamos o método semi-empírico PM3 para determinar a conformação de energia mínima e posteriormente procedemos um estudo de correlação estrutura-atividade no âmbito da Teoria de Índices Eletrônicos (TIE) [2]. Nosso objetivo foi primeiramente verificar se a TIE, que anteriormente se mostrara uma ferramenta poderosa na previsão do grau de carcinogenicidade dos Hidrocarbonetos Aromáticos[2], também se aplicava a essa série de compostos e posteriormente verificar se as correlações obtidas com o AM1 em termos dos coeficientes dos orbitais de fronteira estão em concordância com os resultados obtidos com o PM3.

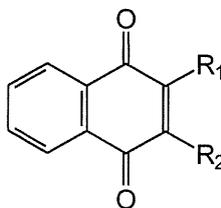


Figura 1 – 1,4 Naftoquinona

Quando analisamos a densidade local de estados (LDOS) nos átomos ligados aos grupos laterais R_1 e R_2 verificamos que a relação entre as intensidades das contribuições para a LDOS do HOMO (highest occupied molecular orbital) e do HOMO-1 carregava a maior informação a respeito da atividade biológica do composto, podendo servir como parâmetro na determinação da atividade ou inatividade do mesmo. O padrão encontrado foi: Se a contribuição do HOMO for muito menor que a do HOMO-1 o composto será ativo, caso contrário será inativo. Quanto à reprodutibilidade das correlações obtidas com o PM3/TIE em comparação com o AM1 podemos dizer que houve uma concordância quase completa entre as diferentes metodologias, excetuando dois compostos que precisam ser melhor investigados.

[1] S. Subramaniam, M.M.C.Ferreira and M.Trsic; *Structural Chemistry* **9**, 1, (1998)

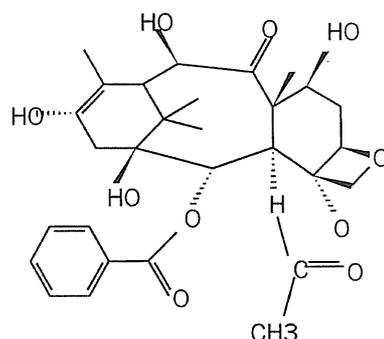
[2] P.M.V.B. Barone, A. Camilo Jr. e D.S. Galvão, *Phys. Rev. Let.* **77**, 1186 (1996)

(CAPES e CNPq)

ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO 10-DEACETIL BACCATIN III

Scheila F. Braga (PG), Ricardo P.B. dos Santos (PG) e Douglas S. Galvão (PQ)
 Instituto de Física, UNICAMP, Campinas, SP, 13081-970

O taxol é uma substância usada contra vários tipos de tumores malignos e que tem se revelado como uma das drogas mais promissoras contra tumores resistentes à quimioterapia convencional. No entanto seu uso em larga escala tem sido limitado pelas dificuldades de produzir a droga em escala industrial e reduzida solubilidade. Recentemente uma série de novos taxóides foram sintetizados a partir de uma substância análoga ao 10-Deacetil Baccatin III (Bac) [1]. O Bac (figura) é essencialmente o Taxol sem uma cadeia lateral com a vantagem de uma maior solubilidade em água. Espera-se que seja possível sintetizar novos taxóides biologicamente ativos e mais solúveis a partir desta estrutura.



Neste trabalho nós estudamos a estrutura eletrônica do Bac e derivados utilizando o método semi-empírico PM3 (Parametric Method 3) acoplado com a metodologia da Teoria dos Índices Eletrônicos (TIE) [2] para estudo estrutura-atividade. Nossos resultados mostram que os últimos orbitais ocupados se concentram sobre o esqueleto molecular, com muito pouca participação dos grupos laterais, enquanto que os primeiros orbitais desocupados se concentram sobre o anel benzênico lateral, cuja presença é considerado essencial para a atividade biológica. O uso do cálculo de densidades de estado local [2] permite explicar por que alguns grupos são essenciais para a atividade antitumoral, bem como define um claro padrão de diferenciação entre compostos ativos e inativos. A utilização desses padrões para o design de compostos mais ativos e solúveis é discutida

[1] L.L. Klein et al., *J. Med. Chem.* **38**, 1482 (1995),

[2] P.M.V.B. Barone, A. Camilo Jr. e D.S. Galvão, *Phys. Rev. Let.* **77**, 1186 (1996).

EXCITAÇÃO DE CAMADA INTERNA E FRAGMENTAÇÃO IÔNICA DE ALGUNS ANESTÉSICOS VOLÁTEIS

Gerardo Gerson Bezerra de Souza¹ (PQ), Maria Luiza Miranda Rocco¹ (PQ), Heloísa Maria Boechat Roberty² (PQ), Carlos Alberto Lucas^{1,3} (PG), Antônio Carlos Fontes¹ (PQ) e Arnaldo Naves de Brito⁴ (PQ)

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química – gerson@iq.ufRJ.br & luiza@iq.ufRJ.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, Observatório do Valongo – heloisa@ov.ufRJ.br

³ Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química – lucas@iq.ufRJ.br

⁴ Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS – arnaldo@lnls.br

Como parte de um estudo sistemático da estrutura eletrônica de compostos de interesse biológico, foram obtidos espectros de fotoabsorção e de fragmentação iônica (espectros de massas e coincidência elétron-íon-íon) de um conjunto de hidrocarbonetos halogenados habitualmente empregados como anestésicos, por inalação. Os espectros foram obtidos nas linhas TGM e SGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), cobrindo a região da borda 1s dos átomos de carbono (cerca de 300 eV), oxigênio (550 eV) e flúor (790 eV) além das bordas 2p do átomo de cloro (205 eV) e 3d do bromo (70 eV). Os compostos estudados foram amostras comerciais do CF₃CHClBr (halotano), CHClFCF₂OCF₂H (etrane) e o CHF₂CF₂OCFCIH (isoflurano). Além da sua utilização como anestésicos, estes compostos apresentam como interesse adicional o fato de possuírem átomos de carbono sujeitos a ambientes químicos distintos, o que se reflete nos espectros de fotoabsorção de camada interna¹. Pode-se portanto, utilizando a luz síncrotron, excitar seletivamente a camada interna de um de seus átomos, abrindo assim caminho para uma possível via de fragmentação seletiva.

Os espectros de fotoabsorção foram obtidos numa pressão de $2,0 \times 10^{-6}$ torr e numa resolução em energia de aproximadamente 0,8 eV. A seguir foram obtidos, para cada borda de excitação, espectros de massas (PEPICO, photoelectron-photoion coincidence) e de coincidência (PEPIPICO, photoelectron-photoion-photoion coincidence), em energias coincidentes ou não com a posição das principais ressonâncias observadas. A medida destes espectros foi efetuada com o emprego de um espectrômetro de tempo-de-vôo, descrito anteriormente². Espectros PEPICO assemelham-se a espectros de massas convencionais e possibilitam a observação de íons positivos estáveis (dentro de uma escala de tempo de alguns microsegundos) enquanto a técnica PEPIPICO permite o estudo de íons de carga múltipla, normalmente de natureza instável e dissociativa³.

Referências:

1. Intermolecular interactions and anesthesia: infrared spectroscopic studies. G. Trudeau, J.-M. Dumas, P. Dupuis, M. Guérin and C. Sandorfy. *Topics in Current Chemistry*, **93**, 91-125 (1980).
2. Current status of a new multicoincidence time of flight spectrometer. M.A.A. de Moraes, R.R.T. Marinho, A. Naves de Brito, I. Hjelte, O. Björneholm, N. Mortenson and S. Sorensen. The International Workshop on Photoionisation, Chester, UK (1997).
3. Multicoincidence mass spectrometry applied to hexamethyldisilane excited around the Si 2p edge. M. Simon, T. Lebrun, R. Martins, G.G.B. de Souza, I. Nenner, M. Lavollee and P. Morin. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5228-37 (1993).

(CNPq, LNLS e FINEP)

**ESTUDO TEÓRICO DA ESTABILIDADE DE FASES CRISTALINAS TIPO
PEROVSKITAS DE COMPOSTOS FERROELÉTRICOS**

Gilberto A. de O. Brito (PG), Fulvia M.L.G. Stamato(PQ) e E.Longo (PQ)
Departamento de Química, Universidade Federal de S. Carlos
C.P. 676, 13565 905 S. Carlos, SP, Brasil

É comumente aceito que a estabilidade de uma fase cristalina é determinada por dois fatores principais: o grau de caráter iônico da ligação química e os tamanhos relativos dos íons. O fator de tolerância t , dado pela expressão

$$t = (r_A + r_O) / (2)^{1/2} (r_A + r_O)$$

é um parâmetro que descreve a estabilidade de uma estrutura cristalina em termos de raios iônicos r . Para se avaliar a estabilidade de compostos tipo perovskita, este fator tem sido analisado em conjunto com a diferença de eletronegatividade entre cátions e ânions, considerada como um indicativo da porcentagem de caráter iônico da ligação entre eles.

No presente trabalho procurou-se relacionar o fator de tolerância para titanatos, estannatos e zirconatos de cálcio, estrôncio, bário, magnésio e chumbo, que apresentam estruturas tipo perovskita, com as populações eletrônicas calculadas para estes compostos empregando-se o método *ab initio* HFR implementado no pacote Gaussian 94 e os potenciais efetivos de caroço LANL2DZ.

Verificou-se que existe uma relação entre os valores do fator de tolerância calculados a partir das distâncias de ligação otimizadas entre os íons e as populações eletrônicas da ligação entre o íon metálico e o oxigênio: o fator de tolerância diminui com o aumento a população eletrônica, indicando que, quanto maior a ionicidade do composto, maior a estabilidade da estrutura perovskita.

(CNPq, FAPESP, FINEP/PRONEX)

**ESTUDO TEÓRICO DA ESTABILIDADE RELATIVA DE COMPOSTOS
FORMADOS NA SÍNTESE DE TITANATOS DE BÁRIO E ESTRÔNCIO PELO
MÉTODO PECHINI**

Gilberto A. de O. Brito (PG), Fulvia M.L.G. Stamato(PQ) e E.Longo (PQ)
Departamento de Química, Universidade Federal de S. Carlos
C.P. 676, 13565 905 S. Carlos, SP, Brasil

O método Pechini tem sido muito utilizado para a obtenção de pós e filmes finos de diversos óxidos cerâmicos, entre os quais os titanatos de bário e estrôncio. Analisando-se por cristalografia de raios X os pós destes óxidos obtidos pelo método Pechini, observa-se apenas as formas cristalinas do $BaTiO_3$ ou $CaTiO_3$. Todavia, quando estes mesmos pós são analisados por espectroscopia de IV, observa-se a presença de fases deletérias de carbonatos de bário e estrôncio. Por outro lado, no caso de filmes finos, ambas as técnicas experimentais indicam apenas a presença dos titanatos.

Com o objetivo de fornecer subsídios que permitam compreender estes resultados experimentais, foram estudadas diversas reações químicas que levam à formação dos dois tipos de compostos (titanatos e carbonatos). Os cálculos foram feitos empregando-se o método *ab initio* HFR implementado no pacote Gaussian 94 e usando potenciais efetivos de caroço LANL2DZ. Os resultados obtidos indicam que os carbonatos são obtidos na forma amorfa, razão pela qual não são detectados por cristalografia de raios X. O caráter iônico das ligações formadas é discutido com base nas populações inter-eletrônicas calculadas.

(CNPq, FAPESP, FINEP/PRONEX)

MOLECULAR DYNAMICS OF A GLIADIN POLYPEPTIDE SEQUENCE MODEL

Elizabeth P. G. Arêas (PQ)^a, Marta M. Cassiano (PQ)^b

^aDepartamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP ^bDepartamento de Nutrição, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

Gliadin is a polypeptide supramolecular structure found in wheat gluten, claimed to respond for important viscoelastic features displayed by this complex proteic system. It consists of a few polypeptide monomeric units arranged in a supramolecular self-associated suprastructure of high molecular weight. An important structural feature of gliadin is its aminoacid composition, mainly represented by only three aminoacid residues (proline, glutamine and phenylalanine), that appear in a peculiar octapeptidic motif, repetitive along the molecule. Some other aminoacid residues, as leucine, are found in minor amounts. No consistent model for the structural organization of such molecular self-associated structures and its relationship to the observed viscoelastic behaviour has been offered so far.

In this work, we have built a 59-residue polypeptide sequence with an aminoacid sequence and composition that are representative of that found in gliadin. A molecular dynamics academic software (THOR)¹ has been applied to the system. No specific secondary structure has been established for the initial molecular structure generated. The molecule was built with pseudo-atom carbon groups, where size and residual charges are accounted for. No explicit carbon-bound hydrogens were therefore included. Labile hydrogen atoms, however, were explicitly modeled. Conformational evolution is being followed at a dielectric continuum of $\epsilon = 80$. The structural features observed, such as the occurrence of sheets or self-associated molecular regions, may help understand the peculiar viscoelastic behaviour displayed by such structures.

Reference

1. THOR is a molecular dynamics software package developed by K. C. Mundim^a, P. G. Pascutti^b, M. M. Cassiano^c, M. Loos^c and P. M. Bisch^b (^aUFBA, ^bUFRJ, ^cUSP, Brazil).

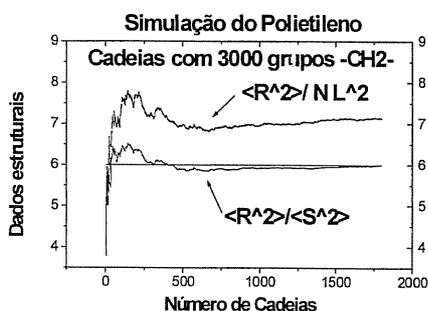
(FAPESP and CNPQ)

ANÁLISE DA ESTRUTURA DE POLÍMEROS UTILIZANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Perreira, Cristina S. (PG), Freitas, Luiz C. Gomide (PQ)

Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos – São Carlos – SP

Métodos de simulação computacional têm sido continuamente aperfeiçoados para estudar propriedades de materiais. Estudos básicos sobre polímeros têm por objetivo a proposição de modelos gerais para relacionar dados estruturais de cadeias poliméricas com propriedades físico-químicas obtidas em experimentos. Porém, dado a natureza amorfa dos polímeros, informações estruturais não são trivialmente obtidas via experimentos e, conseqüentemente, a proposição de estruturas modelo utilizando propriedades dos átomos constituintes é uma abordagem necessária. A teoria dos estados isoméricos, proposta por Paul J Flory, oferece alternativas iniciais para a proposição de cadeias modelo. Neste trabalho desenvolvemos uma metodologia estocástica para simular o crescimento de cadeias poliméricas; o modelo utiliza a) dados da geometria do monômero, b) parâmetros de campo de força, c) hierarquia de decisões para incluir exclusão de volume no crescimento da cadeia. Resultados obtidos para o crescimento de cadeias de polietileno são mostrados na Figura abaixo.



Estes cálculos foram efetuados para $T=433K$. A relação entre valores médios para o quadrado da distância ponta-ponta (R^2) e raio de giro (S^2), converge para o valor 6.0, previsto pelo modelo de Flory. A relação entre $\langle R^2 \rangle / NL^2$, onde N =número de monômeros e L = comprimento característico destes, converge para o valor experimental 6.9. Estes dados indicam que o método está construindo cadeias de polietileno bem representativas do polímero real.

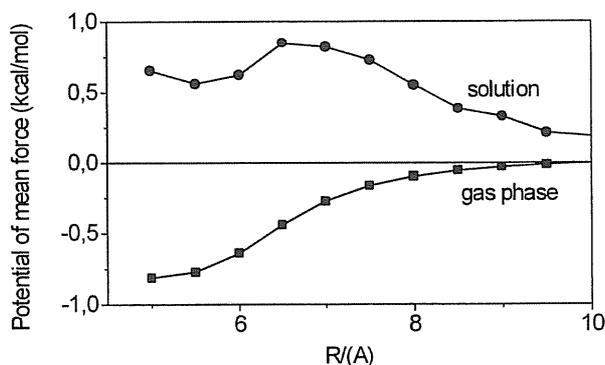
Cálculos de dinâmica molecular e estocástica foram efetuados com cadeias isoladas construídas com o modelo acima. Os resultados mostraram um grau excessivo de enovelamento, obtendo-se uma melhora sensível quando a cadeia é simulada na presença de um solvente theta modelo.

(FAPESP, RHODIA)

A THEORETICAL *AB INITIO* AND MONTE CARLO SIMULATION STUDY OF THE PYRIDINE + CCl₂ REACTION KINETICS IN GAS PHASE AND IN CARBON TETRACHLORIDE SOLUTION USING CANONICAL FLEXIBLE TRANSITION STATE THEORY

Josefredo R. Pliago Jr. ^{*} (PQ) and Wagner B. De Almeida (PQ)
 Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG),
 Belo Horizonte, MG, 31270-901 Brazil.

The potential energy surface for pyridine + CCl₂ reaction was studied at *ab initio* MP4/6-311G(2df,p)/MP2/6-31G^(*) level of theory. The MP4/6-311G(2df,p) energies were evaluated by the additivity approximation $E[\text{MP4/6-311G(2df,p)}] \approx E[\text{MP4/6-31G}^{(*)}] + E[\text{MP2/6-311G(2df,p)}] - E[\text{MP2/6-31G}^{(*)}]$. The first step proceed by addition of CCl₂ to pyridine forming a dipolar ylide structure without activation barrier. Then this species rearranges to more stable biradical like ylide in a picosecond scale of time. The generalized transition state for dipolar ylide formation occurs at large center of mass distance between the species, and to calculate the reaction rate constant we have used the canonical flexible transition state theory. The configurational integral was solved by Monte Carlo simulation and statistical perturbation theory, and the potential of mean force in gas phase was obtained. This procedure was extended to liquid phase by including the solvent coordinates in the configurational integral (figure 1). The activation free energy in gas phase and in carbon tetrachloride solution was calculated as 1.44 kcal/mol and 2.62 kcal/mol, respectively. The corresponding rate constants are $5.5 \times 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $7.5 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The last value is in reasonable agreement with the experimental result of $7 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ determined in isooctane solution.



(*) Present Address: Instituto de Química – USP. 05508-900 São Paulo – SP

(CNPq, FAPEMIG, CENAPAD-MG/CO)

**THE ELECTRONIC SPECTRA OF THE $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}=\text{CXY}$ (X,Y = H,Cl) NITRILE
YLIDES: AN *AB INITIO* MULTICONFIGURATIONAL SECOND-ORDER
QUASIDEGENERATE PERTURBATION THEORY STUDY**

*Josefredo R. Pliego Jr. (PQ)**

Departamento de Química - ICEx - UFMG. Belo Horizonte, MG, 31270-901

Nitrile ylides are reactive intermediates supposed to be generated in the reaction of carbenes with nitriles. Due their transient characteristics, these species can not be isolated and the determination of their structures requires special experimental techniques. In addition, the detection of their formation in an experiment is usually performed by indirect methods, through the observation of a transient absorption in the Vis/UV region. Thus, *ab initio* calculations of their electronic spectra could be very helpful in a correct attribution of the transient absorption observed in the Laser Flash Photolysis studies, when these intermediates are supposed to be formed.

In the present work, multireference and multistate perturbation theory at second order (MC-QDPT2) based on a CASSCF wave function was used to study the electronic spectra of three nitrile ylides: $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}=\text{CHCl}$ and $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}=\text{CCl}_2$. Six or eight lower energy electronic states were used in the CASSCF optimisations with equal weight for each state. In the perturbations it was builder effective hamiltonians with dimensions from one to four. The Dunning's DZP basis set was used in the calculations and the main results are in the table below. The present results are in very good agreement with available experimental data, and support the experimental attributions.

Table: Characteristics transitions of nitrile ylides obtained at MC-QDPT2/DZP level.

Ylide/Transition	1 → 2		1 → 3	
	$\lambda(\text{nm})$	f	$\lambda(\text{nm})$	f
$\text{CH}_3\text{C}=\text{N}=\text{CH}_2$	312	0.008	272 (280) ^a	0.237
$\text{CH}_3\text{C}=\text{N}=\text{CHCl}$	356 (~340) ^a	0.010	283	0.173
$\text{CH}_3\text{C}=\text{N}=\text{CCl}_2$	375	0.010	260	0.138

a - Experimental data in parenthesis.

(*) Present Address: Instituto de Química – USP. 05508-900 São Paulo – SP

(CENAPAD-MG/CO)

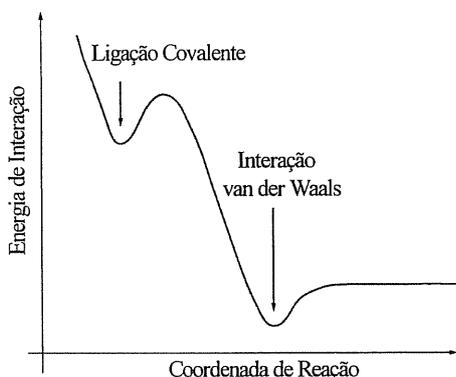
ESTUDO DO LÍQUIDO DE O_2 VIA SIMULAÇÃO MONTE CARLO CONVENCIONAL E REVERSO

Eudes E. Fileti¹ (PG), Kaline Coutinho² (PQ) e Sylvio Canuto¹ (PQ)

¹Instituto de Física da USP, C.P. 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

²CCET/Universidade de Mogi das Cruzes, C.P. 411, 08701-970 Mogi das Cruzes, SP

Resistindo a uma caracterização há cerca de 90 anos, o O_4 é uma das moléculas mais elusivas. Em 1910, foi relatada pela primeira vez por Dolzalec. Em 1924, Lewis percebeu que sua existência seria compatível com um oxigênio neutro e magneticamente inerte. De fato, o dímero $O_2 \cdots O_2$ formando O_4 seria possivelmente diamagnético ao contrário de suas partes, pois O_2 é paramagnético. Com base em estudos atuais, acredita-se que em fase gasosa o O_4 é metaestável e que os O_2 estão ligados covalentemente. A estrutura estável então seria



um dímero de van der Waals, por isto seria mais provável de encontrá-lo no estado líquido do oxigênio. Espera-se que numa temperatura próxima de 80K a energia de ligação seria da ordem de décimos de kcal/mol (ver ilustração ao lado).

Neste trabalho, estudamos o líquido de oxigênio através das simulações computacionais com os métodos de Monte Carlo convencional e Monte Carlo Reverso.

No primeiro, parametrizamos um potencial de Lennard-Jones (ϵ e σ) para os oxigênios na molécula de O_2 , com base nas propriedades termodinâmicas e estruturais deste líquido. No segundo, utilizamos apenas as propriedades estruturais experimentais (função de distribuição radial entre oxigênios) para realizarmos as simulações. Em ambos os métodos, geramos milhares de estruturas do líquido de oxigênio e analisamos as conformações mais prováveis para os dímeros de O_2 , ou seja, de O_4 . Através dos percentuais de ocorrência de cada estrutura de O_4 , comparamos os dois métodos.

(CNPq e FAPESP)

ON THE CALCULATION OF THE ABSOLUTE SOLVATION FREE ENERGY OF IONIC SPECIES: APPLICATION TO HYDROXIDE ION

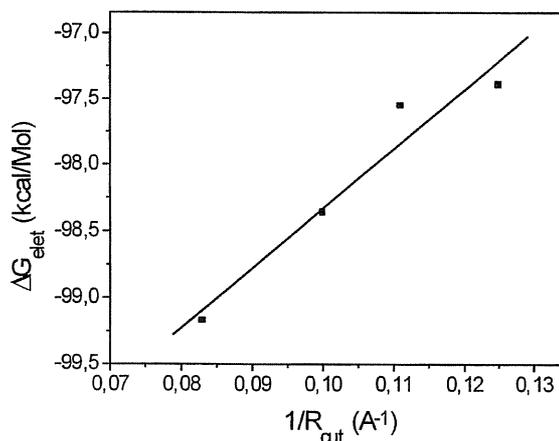
Josefredo R. Pliego Jr (PQ) and José M. Riveros (PQ)

Instituto de Química – Universidade de São Paulo. 05508-900 São Paulo – SP

Accurate theoretical calculations of the absolute solvation free energy of ions is not a fully solved problem, due to the need of the evaluation of long range forces present in these systems. Usually, Monte Carlo or Molecular Dynamics simulations in conjunction with free energy perturbation are used to determine the solvation free energy with a fixed cutoff radius. To include the interaction with the remaining solvent molecules, the Born correction is applied. In the present work, we have determined the solvation free energy of the hydroxide ion in water solution by performing a sequence of Monte Carlo simulations with a variable cutoff radius, followed by extrapolation of this property by the formula:

$$\Delta G(R_{\text{cut}}) = \Delta G + A/R_{\text{cut}}$$

where A and ΔG are obtained from $\Delta G(R_{\text{cut}}) \times 1/R_{\text{cut}}$ fitting. The TIP3P model for water was used, and we have adjusted an empirical potential for hydroxide ion-water interaction based on the energetic and structure of the $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4^-$ cluster, so that an effective two body potential that incorporates many body effects was utilized. The simulations were performed at NPT ensemble with 512 water molecules, and the cutoff was varied between 8 and 12 angstrom. Figure 1 shows the fitted curve, and the adjusted parameters were $A = 45.1 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ angstrom}^{-1}$ and $\Delta G = -102.8 \text{ kcal/mol}$ (only electrostatic contribution). Including the Lennard-Jones potential contribution (3.5 kcal/mol), the solvation free energy calculated is -99.3 kcal/mol , which is in very good agreement with the experimental value of $-102.8 \pm 1.4 \text{ kcal/mol}$. Our results indicate that the present method is effective for obtaining absolute solvation free energy, and point out that the Born correction should not be used to evaluate the solvation free energy contribution beyond the cutoff radius.



(FAPESP)

AB INITIO HF, MP_n AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY OF THE OH(H₂O)₃⁻ AND OH(H₂O)₄⁻ IONIC CLUSTERS AND THEIR EQUILIBRIUM IN GAS PHASE AND AQUEOUS SOLUTION

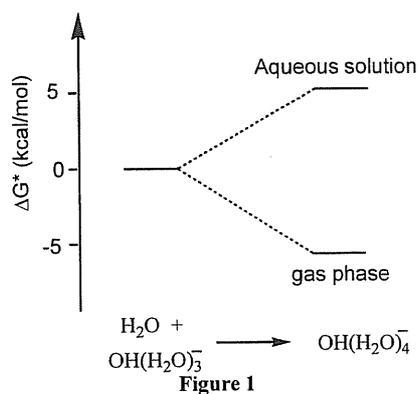
Josefredo R. Pliego Jr (PQ) and José M. Riveros (PQ)
Instituto de Química – Universidade de São Paulo. 05508-900 São Paulo – SP

In the present work, the clusters of hydroxide ion with three and four water molecules were studied using *ab initio* methods. The geometry optimizations were performed at HF/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) and B3LYP/6-31+G(d,p) levels. In addition, single point higher level calculations using the MP4 method and extending the basis set to 6-311+G(2df,2p) were performed in order to determine accurate thermodynamic properties of these species. Table 1 presents the free energies for the formation of these clusters, compared with the experimental data. It can be noted a very good agreement between MP4 results and the experimental values. At average, the difference is about 0.8 kcal/mol, while the B3LYP results overestimate the stability of these clusters by 4 kcal/mol.

The equilibrium between the clusters in aqueous solution also were studied by Monte Carlo simulation coupled with free energy perturbation in order to determine which species is more stable in aqueous medium. The simulations were run using a cubic box containing about 500 water molecules, in conjunction with the TIP3P water model. The results presented at figure 1 indicate that in aqueous solution, the OH(H₂O)₃⁻ cluster is more stable than the OH(H₂O)₄⁻ cluster by 5.1 kcal/mol.

**Table 1 – ΔG° for the process
 $\text{OH}^- + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n^-$.**

Method	OH(H ₂ O) ₃ ⁻	OH(H ₂ O) ₄ ⁻
B3LYP	-45.8	-48.5
MP4	-41.6	-45.8
Exp.	-40.2	-45.9



(FAPESP)

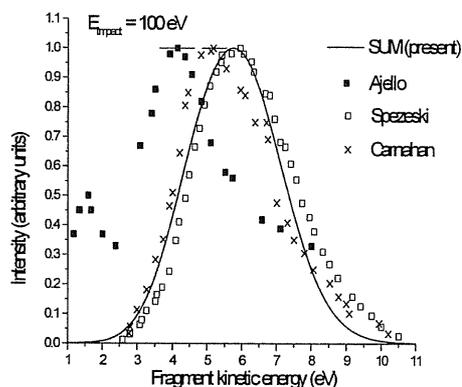
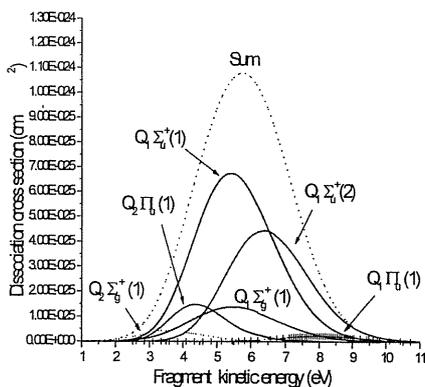
ESTADOS DUPLAMENTE EXCITADOS DO H₂: DISSOCIAÇÃO INDUZIDA POR COLISÃO DE ELÉTRONS

Itamar Borges Jr. (PQ)^{*}, Carlos E. Bielschowsky (PQ)^{**} e Ginette Jalbert (PQ)⁺
^{*}Dep. Físico-Química, IQ-UFF, ^{**}Dep. Físico-Química, IQ-UFRJ, ⁺Dep. Física Nuclear, IF-UFRJ

Calculamos teoricamente as seções de choque de dissociação dos estados duplamente excitados $Q_1\Sigma_u^+(1)$, $Q_1\Sigma_u^+(2)$, $Q_1\Sigma_g^+(1)$, $Q_1\Pi_u(1)$, $Q_2\Pi_u(1)$ e $Q_2\Sigma_g^+(1)$ do H₂ por impacto de elétrons rápidos (100 – 1500 eV). Estes estados puramente repulsivos são caracterizados por não possuir elétrons ocupando o orbital molecular $1\sigma_g$, sendo que os estados Q_1 excluem apenas ocupação do $1\sigma_g$ enquanto os estados Q_2 excluem ocupação dos orbitais $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$. Na dissociação, os estados Q_1 podem produzir átomos de hidrogênio H(1s) + H(2n) e os estados Q_2 átomos H(2s) + H(2p). Este processo de dissociação direta compete com a autoionização da molécula, que pode produzir H₂⁺ ou H⁺ + H.

As funções de onda e as curvas de energias potencial foram obtidas em nível de interação de configurações (CI). No cálculo CI os orbitais moleculares, expandidos na base de orbitais atômicos gaussianos (12s/6p/3d)/[9s,6p,3d], foram gerados em cálculos Hartree-Fock dos primeiros estados de valência de cada simetria (Σ_g^+ , Σ_u^+ e Π_u). Obtivemos as seções de choque de excitação para os estados excitados repulsivos, que seriam identicamente nulas em uma representação monoconfiguracional dos estados, na primeira aproximação de Born. Para gerar as seções de choque de dissociação calculamos semiclassicamente as probabilidades de não-autoionização, ou de sobrevivência, de cada estado excitado a partir dos respectivos valores da largura de ressonância Γ da literatura. Utilizando os valores calculados, a saber, $Q_1\Sigma_u^+(1)$ [0,15], $Q_1\Sigma_u^+(2)$ [0,78], $Q_1\Sigma_g^+(1)$ [0,08], $Q_1\Pi_u(1)$ [0,85], $Q_2\Pi_u(1)$ [0,59] e $Q_2\Sigma_g^+(1)$ [0,60], obtivemos as seções de choque de dissociação.

Na figura da esquerda apresentamos as contribuições de cada estado excitado para a seção de choque total de dissociação por impacto de elétrons de 100 eV produzindo átomos de hidrogênio H(2s ou 2p) com dada energia cinética. Na figura da direita comparamos esta seção de choque de dissociação teórica somada sobre todas as contribuições com resultados



experimentais, ambos apresentados em unidades arbitrárias.

(CNPq, FUJB)

THEORETICAL STUDIES OF ELECTRON TRANSFER IN RuHiPIP*Xiaoyu Zhang^{1,2}, Gustavo L.C. Moura², Igor V. Kurnikov², David N. Beratan²*¹*Department of Chemistry, Bard College, Annandale-on-Hudson, NY 12504*²*Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15260*

As transferring electrons is an important function of approximately one third of all known enzymes, it is essential to understand the relationship between their physical properties and the direction and rate of electron transfer. The experimental group of Professor H. Gray in Caltech measured the rate constants for Ru-modified High Potential Protein (RuHiPIP); i.e. Ruthenium complex attached to the HIS's at positions, 18, 42, 50 and 81. The rate constants showed almost three orders of magnitude difference for these derivatives. We performed various theoretical studies to understand the nature of such difference.

Pathway model was used first to calculate relative coupling values between donor (Fe_4S_4 cluster) and acceptor ($\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{im})$) in HARLEM program. In combination with the reorganization energy obtained from 3D solution of Poisson equation, using Delphi program, the rate constants were calculated. The results show significant improvement compared to the simple exponential-decay-with-distance model, but it still has inadequacy in parameterizing the nontraditional interactions, such as charged S-H-bond in derivative HIS18. To perform quantum chemical calculations on the system, Divide and Conquer method was employed. The part of protein consisting of donor, acceptor and bridging amino acids that contribute most to the electron transfer was isolated using Pathways method. However, it is still too big for HF calculations. Assuming that interactions over 6Å can be neglected, the isolated system can be cut into a few fragments, and HF calculations can be performed on each of the fragments using Gaussian 98. The results were pieced together to construct an Effective Hamiltonian matrix. Donor and acceptor electron coupling was then obtained by minimizing (applying an electric field) the splitting between donor and acceptor localized eigenstates of the Effective Hamiltonian. The calculated rate constants are within one order of magnitude of the experimental values. Molecular Dynamics simulations were also performed using AMBER 4.1 to determine the effect of geometry change on the pathway. Results indicate that systems involving non-bonded jumps in the best coupling pathways have more fluctuation in coupling values, while all-bonding-pathway system are only slightly affected due to changes in reorganization energy.

These theoretical studies not only helped to explain the mechanism of the electron transfer, but also help to predict rate constants of unmeasured systems for which experiments are planned, such as HIS73 and HIS78 derivatives.

(We thank the Howard Hughes Medical Institute, the National Institute of Health, the National Science Foundation and CAPES for Funding)

STUDYING SPIN-COUPLING PATHS IN ORGANIC POLYRADICALS*Gustavo L.C. Moura (PG) and David N. Beratan (PQ)**Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15260*

Ferromagnetic coupling units are the building blocks of many molecular magnetic materials. These units are responsible for producing a parallel alignment of spins by stabilizing the high-spin states of these systems. Connecting free radicals with a ferromagnetic coupling unit constructs conjugated organic polyradicals. The rules determining the topology of such connection does not give quantitative estimations of the splitting ΔE between the high-spin and low-spin states of these polyradicals. Because a proper description of these systems involves many configurations, *ab-initio* calculations of ΔE have been restricted to small molecules.

The rules predicting the multiplicity of the ground state of polyradicals imply the importance of spin density alternation in achieving ferromagnetic coupling, which embeds the qualitative concept of spin-coupling path. This concept of spin-coupling path is explored in our work to develop a semi-empirical methodology to estimate ΔE by combining the individual coupling paths and their interference. This will be important in the design of molecular magnetic materials.

We have been studying polyradicals in idealized geometries, using a PPP Hamiltonian to perform Valence Bond calculations. From these calculations we obtained ΔE and the spin density of the high-spin states. We observed that the lack of spin density alternation in the triplet state results in very small values for the singlet-triplet splitting (ΔE_{ST}) in biradicals. This suggests that ΔE_{ST} may be estimated from the spin density of the triplet state of the system. As the two-center one-electron integrals are restricted to first neighbors only, specific bonds can be artificially removed by setting the appropriate integral to zero. This removal of bonds breaks the spin-coupling paths allowing us to assess the importance of specific spin-coupling paths to the value of ΔE . The ΔE for these artificial systems was computed and the results were compared to the system with all spin-coupling paths intact. Our results suggest that the removal of a spin-coupling path is compensated by changes in the remaining spin-coupling paths producing values of ΔE that can even be larger than in the original system, a probable interference effect. These differences in ΔE can be rationalized in terms of the rearrangement of the spin density in the artificial system.

(National Science Foundation (US) and CAPES (Brazil))

ESTUDO CONFORMACIONAL DO DÍMERO DO 5-AMINO-1-NAFTOL

Alexandre Camilo Jr(PQ)¹, Eduardo Lemos de Sá(PQ)² e Ivo A. Hümmelgen(PQ)³

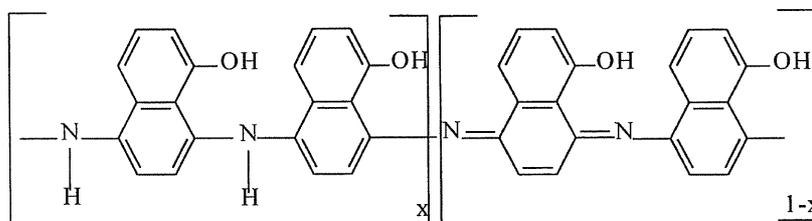
¹ – Depto de Física, UEPG, 84010-330, Ponta Grossa – PR

² – Depto de Química, UFPR, 81531-990, Curitiba – PR

³ – Depto de Física, UFPR, 81531-990, Curitiba – PR

PALAVRAS-CHAVE : amino-naftol, estrutura eletrônica, métodos semi-empíricos

Neste trabalho apresentamos um estudo teórico da estrutura eletrônica do dímero do poli-5-amino-1-naftol, usando métodos semi-empíricos (AM1 e PM3), nos estados fundamental, bi-cátion e bi-ânion (± 2). O poli-5-amino-1-naftol é obtido por síntese eletroquímica do 5-amino-1-naftol [1,2] e tem demonstrado grande aplicabilidade na fabricação de dispositivos eletrônicos baseados em polímeros orgânicos condutores [3]. Estudos de espectroscopia Raman indicam que a estrutura deste material consiste de grupos naftaleno ligados por grupos amina (-NH-C) e imina (-N=C), em uma estrutura semelhante à apresentada pela polianilina. Na figura abaixo podemos ver uma representação da estrutura do poli-5-amino-1-naftol.



modelo esquemático para o poli-5-amino-1-naftol

Nossos resultados, partindo-se de diferentes configurações estruturais iniciais para o dímero do poli-5-amino-1-naftol, indicam que a geometria final é sensível a conformação da estrutura de partida. Estes resultados são um forte indicativo do papel dos grupos OH sobre as possíveis torções entre as unidades monoméricas. Resumindo:

- 1- as moléculas apresentam um grande valor para o momento de dipolo (valor médio);
- 2- existem ligações tipo ponte de hidrogênio entre o oxigênio do grupo OH e átomos de hidrogênio da unidade monomérica próxima.

Os cálculos foram feitos usando-se o programa MOPAC 6.0 em um micro-computador padrão IBM-PC/Pentium em ambiente LINUX.

[1] M.C.Pharm et al.; *Synth.Met* **63**, 7 (1994)

[2] M.C.Pharm et al.; *Synth.Met* **68**, 39 (1994)

[3] A.C. Arias, I.A. Hümmelgen; A.Meneguzzi et al.; *Advanced Material* **9** (12), 972 (1997)

ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE OLIGÔMEROS DE POLIACETILENO SUBSTITUIDOS POR ÁTOMOS DE BORO

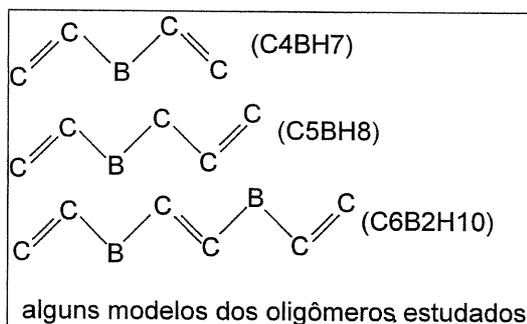
Alexandre Camilo Jr (PQ)¹, João Marcos de O. Marques (IC)¹ e Douglas S. Galvão (PQ)²

¹ – Depto de Física, UEPG, 84010-330, Ponta Grossa – PR

² – Instituto de Física, UNICAMP, 13081-970, Campinas – SP

Em anos recentes, tem-se estudado a possibilidade de se obterem novos polímeros condutores através da mudança seletiva da estrutura eletrônica. Tanaka e colaboradores [1,2] mostraram que é possível o desenvolvimento de polímeros condutores com propriedades metálicas usando seletivamente heteroátomos incorporados no esqueleto de polímeros tipo poliacetileno [1] e em polímeros heterocíclicos [2]. Isto é obtido através da modulação do número de elétrons Pi que estão diretamente relacionados com as propriedades metálicas.

Aqui apresentamos resultados de um estudo feito em uma série de oligômeros do tipo poliacetileno substituído por átomos de Boro (alguns estão representados na figura abaixo). Simulamos estruturas onde o átomo de Boro substitui um ou dois átomos de Carbono na cadeia e estruturas onde, além do Boro, existe um defeito tipo soliton, que poder ser neutro ou estar carregado. Os resultados obtidos (estrutura geométrica e população do orbital Pi) para as diversas estruturas propostas são apresentados e comparados. Nossos resultados mostram que as populações dos orbitais Pi são bastante diferenciadas com relação à posição que o Boro ocupa na cadeia, bem como pela presença de solitons. As estruturas neutras e as que apresentam soliton negativo são planares, enquanto que a presença de soliton positivo deforma a molécula na região do soliton, apesar de proporcionar uma melhor distribuição da população dos elétrons Pi. Os cálculos foram feitos usando-se o Hamiltoniano semi-empírico AM1 (otimização completa) do programa MOPAC 6.0 rodando em um micro-computador padrão IBM-PC/Pentium em ambiente LINUX.



Estudamos também a evolução da estrutura eletrônica, em função do tamanho das cadeias, combinando os resultados obtidos para a geometria com outros métodos semi-empíricos adequados à análise espectroscópica (INDO/CI, Hückel estendido, Hückel simplificado). Esses resultados são discutidos em termos de como melhorar a condutividade desses materiais, bem como a possibilidade de uma transição isolante-metal similar à observada para outros polímeros condutores.

[1] K. Tanaka et al.; *Physical Review B*, **32**(6), 4279-4281 (1985)

[2] K. Tanaka et al.; *Synthetic Metals*, **46**, 221-225 (1992)

APLICAÇÃO DE REDES NEURAIS À OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA MOLECULAR

Maurício Ruv Lemes (PG), Arnaldo Dal Pino Júnior (PQ)
Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – SP
ruv@uol.com.br & dalpino@fis.ita.cta.br

e Carlos Renato Zacharias (PQ)
UNESP – Campus Guaratinguetá – Guaratinguetá – SP
zacha@feg.unesp.br

Palavras Chaves: Redes Neurais, Otimização de Geometria, Aglomerados de Silício.

Um dos desafios da Química Computacional é a determinação da geometria do estado fundamental de sistemas poliatômicos. Especificamente, duas razões fazem com que essa determinação torne-se uma tarefa difícil: i) o problema quantum-mecânico a ser resolvido é muito custoso em termos computacionais. ii) a hipersuperfície de energia, relacionada a esses sistemas, apresenta uma grande quantidade de mínimos locais. Para superar esses problemas, apresentamos neste trabalho um procedimento computacional, baseado em redes neurais, capaz de agilizar a busca pela conformação referente ao mínimo global de moléculas. Como caso teste escolhemos aglomerados de silício. A partir de estudos preliminares, selecionamos estruturas básicas de aglomerados pequenos de Si para treinamento da rede. As geometrias de aglomerados de até 13 átomos foram interpretadas como empilhamento de camadas de átomos. Treinamos a rede para prever quais as seqüências de camadas atômicas são mais favorecidas para a construção de aglomerados de Si de porte médio. Aplicamos o classificador-preditor neural para o Si_{14} que se mostrou extremamente eficaz na predição das melhores estruturas. Nosso método foi capaz de prever as estruturas já conhecidas cerca de 10 vezes mais rápido que os métodos anteriores. Além disso, uma vez treinada, a rede pode ser utilizada para gerar geometrias candidatas para aglomerados com qualquer número de átomos. Nossos resultados, obtidos para estruturas de médio porte (Si_n , $n < 20$), mostram que o classificador-preditor neural: i) seleciona com eficiência a geometria dos aglomerados, obtendo resultados já conhecidos da literatura [1-2] ou prevendo novas estruturas de energia mais baixa que as conhecidas ii) permite que estruturas irrelevantes sejam abandonadas poupando muito tempo computacional.

Referências:

- [1] C. R. Zacharias, M.R. Lemes e A. Dal Pino J., *J. Mol. Struct.*, **430**, p. 29, (1998).
- [2] M.R. Lemes, C.R. Zacharias e A. Dal Pino J., *Phys. Rev. B* **56** (15), p.1, (1997).

APLICAÇÃO DO MODELO POTENCIAL DE SIEGBAHN NOS ÁTOMOS DOS GRUPOS 15, 16 E 17

Haiduke, R.L.A. (PG), de Oliveira, A.E. (PQ), Bruns, R.E. (PQ)
Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil

O modelo potencial de Siegbahn relaciona as energias de ionização dos elétrons das camadas eletrônicas internas de moléculas às cargas dos seus átomos constituintes. Substituindo-se a carga atômica pela derivada dipolar média, extraída do formalismo dos tensores polares, o modelo potencial foi aplicado em moléculas contendo os átomos de oxigênio, nitrogênio, fósforo e flúor. Desse modo foram estudadas as relações entre as energias de ionização experimentais dos elétrons das camadas internas destes átomos e suas derivadas dipolares médias, obtidas através de medidas de intensidade das bandas fundamentais do espectro de infravermelho, bem como entre as energias de Koopmans e cargas GAPT calculadas no nível MP2/6-311++G(3d,3p).

A utilização das energias de Koopmans em lugar das energias de ionização experimentais provoca um aumento significativo no coeficiente de correlação (r) das retas obtidas para as moléculas contendo átomos de nitrogênio. Isto se deve ao fato do modelo de Siegbahn não considerar os efeitos de relaxação da nuvem eletrônica que ocorrem durante o processo de ionização. Os coeficientes de ajuste entre as energias de Koopmans do orbital 1s de cada átomo estudado corrigidas pelo potencial eletrostático dos seus átomos vizinhos versus suas cargas GAPT podem ser encontradas na tabela a seguir.

Tabela: Parâmetros do modelo linear ajustado aos dados de energia de Koopmans do orbital 1s corrigidos pelo potencial dos átomos vizinhos versus as cargas GAPT calculadas com MP2/6-311++G(3d,3p).

Átomo	Nº de dados	r	Coef. linear/eV	Coef. angular/V
N (sp³)	4	0,9998	424,60	17,91
N (sp)	7	0,9979	426,67	18,88
P	4	0,9999	2174,78	12,29
O	8	0,9614	564,61	23,51
F	15	0,9410	717,44	18,26

O bom ajuste dos modelos da tabela indica que as energias de ionização das camadas internas desses átomos podem ser interpretadas em termos das cargas GAPT ou das derivadas médias experimentais do momento de dipolo. Além disto, os dados teóricos apontam para a existência de dois modelos distintos para o átomo de nitrogênio, decorrentes do tipo de hibridização deste átomo. Este fato já havia sido notado pelo nosso grupo em relação ao átomo de carbono e é compatível com a interpretação física do coeficiente angular das retas obtidas para estas espécies.

(CNPq, FAPESP)

MELANINAS E O MAL DE PARKINSON

Márcio Cyrillo¹ (PG), Lisandra L. Pataro¹ (PG), Douglas S. Galvão¹ (PQ)
Marília J. Caldas² (PQ)

¹Instituto de Física, UNICAMP, CP 6165, 13081-970, Campinas, SP, Brasil

²Instituto de Física, USP, CP 20516, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil

Melaninas são uma classe de biopolímeros com função biológica básica de fotoproteção[1-3]. Contudo, a presença desses pigmentos em regiões não iluminadas do corpo tem levado à especulação de outras possíveis funções biológicas. Existem evidências de um papel ativo para as melaninas na etiologia do Mal de Parkinson. A característica anatômica mais simples observada é uma aparente destruição preferencial de células contendo melaninas em algumas regiões pigmentadas do cérebro.

Neste trabalho nós apresentamos um modelo, baseado em cálculos de estrutura eletrônica para cadeias finitas e infinitas, ordenadas e desordenadas, que pode explicar a presença desses pigmentos em regiões não iluminadas do corpo e como isto pode estar relacionado com o mal de Parkinson.

Os cálculos foram realizados utilizando-se o método de Hückel simplificado acoplado com a técnica NFC (Negative Factor Counting) para o estudo de cadeias longas [3]. Esta metodologia tem se mostrado bastante eficiente no estudo de polímeros orgânicos conjugados [4].

Nossos resultados mostram que os polímeros apresentam propriedades semicondutoras, em concordância com dados experimentais. Um resultado não comum para polímeros conjugados é a presença de estados de 'ponta' nas cadeias finitas, eletronicamente ativos e aceitadores de elétrons. O processo de captura e estabilização de elétrons por esses estados pode explicar a presença das melaninas em regiões não iluminadas e especialmente sua associação com o Mal de Parkinson. Esses mecanismos seriam extremamente eficientes como desativadores de radicais livres, cuja presença em quantidades significativas no cérebro é uma característica de pacientes com o Mal de Parkinson. A presença da melanina nessa região poderia funcionar como um 'lixeiro' químico, criando um mecanismo de proteção celular, uma vez que, os radicais livres são potencialmente citotóxicos. Nossos resultados também mostram que a presença de uma desordem estrutural em pequena quantidade aumentaria enormemente a eficiência desses mecanismos e pode explicar por que esses materiais produzidos enzimaticamente têm características amorfas.

[1] G. Prota, *Melanins and Melanogenesis*, Academic Press: New York, 1992.

[2] D.S. Galvão e M.J. Caldas, *J. Chem. Phys.* **88**, 4088 (1988).

[3] L.E. Bolívar-Marinez, D.S. Galvão e M.J. Caldas, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2993 (1999)

[4] D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C.P. de Melo e M.J. Caldas, *Phys. Rev. Let.* **76**, 789 (1989).

(FAPESP e CNPq)

**UM POTENCIAL EFETIVO PARA LiF:
APLICAÇÃO A SUA SOLUÇÃO AQUOSA 1.0 M**

*Antonio Carlos Borin (PQ), André L. G. Rodrigues (PG)
(Instituto de Química, USP, Caixa Postal 26077, 05599-970, São Paulo, SP)
e Léo Degrève (PQ)
(Grupo de Simulação Molecular, FFCLRP-USP, 14040-901, Ribeirão Preto, SP)*

Curvas de energia potencial para as espécies LiF, Li₂²⁺ e F₂²⁻ foram calculadas utilizando-se o método MR-SDCI e extensos conjuntos de bases atômicas. A partir destes potenciais, a estrutura de uma solução aquosa 1.0M de LiF a 25C foi estudada. As coordenadas das funções de distribuição radial íon-íon, g(íon-íon), são mostradas na tabela abaixo (posição em nm, intensidade entre parênteses) assim como o número de íons vizinhos, n(íon-íon), até a posição do extremo correspondente de g(íon-íon). Observa-se que os extremos das g(íon-íon) apresentam valores muito elevados e que o número de vizinhos correspondentes é muito grande sugerindo fortíssimas e extensas associações. Estas propriedades são devidas ao pequeno valor dos raios iônicos de ambos os íons. Para uma distância igual à posição do primeiro pico de g(Li-F) em r(Li-F)=0.17nm, a energia Coulombiana é mais de 300 vezes maior, em valor absoluto, que a energia de agitação térmica. Isso resulta na impossibilidade que esta agitação tem de perturbar apreciavelmente a aproximação dos íons de cargas opostas. Estes íons por sua vez levam consigo co-íons. Este procedimento só pode resultar nas formação de grandes clusters.

	Max	Min	Max	Min	Max	Min
g(F-F)	0.25 (296)	0.33 (15)	0.35 (35)	0.40 (3.4)	0.45 (33)	0.54 (6.3)
n(F-F)	1.04	4.23	4.61	5.23	6.22	8.22
g(Li-F)	0.17 (817)	0.26 (2.0)	0.31 (50)	0.36 (9.8)	0.40 (69)	0.49 (2.1)
n(Li-F)	1.12	2.88	3.40	4.31	5.73	7.44
g(Li-Li)	0.25 (234)	0.33 (15)	0.35 (43)	0.39 (1.5)	0.44 (33)	0.48 (7.0)
n(Li-Li)	1.27	3.66	4.11	4.63	7.15	6.35

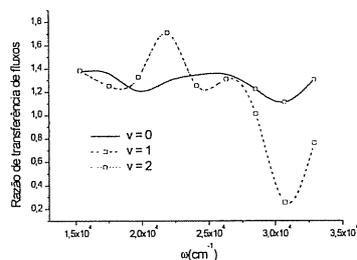
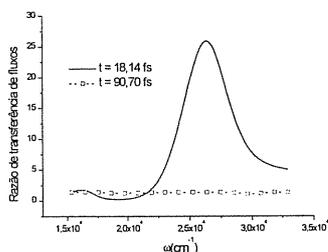
(LCCA - USP/SP, FAPESP, CNPq)

DESCRIÇÃO DINÂMICA DA FOTODISSOCIAÇÃO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

Patricia Maria A. de Farias (PG), Ricardo L. Longo (PQ)
Departamento de Química Fundamental – CCEN – UFPE

O estudo da fotodissociação de moléculas diatômicas fornece informações importantes para a modelagem da química atmosférica e processos de interesse astrofísico. Além disso, estas moléculas servem de modelo para a compreensão da dinâmica de sistemas fotodissociativos poli-atômicos. Não são raros os casos de moléculas diatômicas, onde estados eletrônicos excitados ligados e repulsivos apresentam acoplamentos não-adiabáticos significativos. Nestes casos, a excitação para o estado ligado de mesma simetria do estado fundamental leva à pré-dissociação devido ao acoplamento com o estado repulsivo, como por exemplo, OH ($X^2\Pi$, $2^2\Pi$, $3^2\Pi$), Br₂ ($3^3\Pi$, $1^1\Pi$), IBr, etc. Existem casos em que dois ou mais estados excitados apresentam a mesma simetria e multiplicidade de spin que o estado fundamental, sendo então possível a excitação simultânea para estes estados. Com isso é possível a ocorrência de interferência entre os pacotes de onda causando oscilações na seção de choque de fotodissociação em função da energia da fonte de excitação, como exemplo H₂.

A dinâmica da fotodissociação da molécula de Br₂ numa ampla faixa de frequência (21.500 cm^{-1} a 220.000 cm^{-1}) foi estudada utilizando o método de transformada rápida de Fourier (FFT) com a discretização da representação do potencial e da função de onda (pacote de onda). A partir desta descrição da função de onda é possível determinar os fluxos de fotodissociação J_{Π} e J_B para os estados $\Pi(^1\Pi_{1u})$ e $B(^3\Pi_{0+u})$, respectivamente, podendo-se ainda obter a razão dos fluxos (J_{Π}/J_B) na região assintótica que fornece uma medida da seletividade da fotodissociação. A dependência da seletividade da fotodissociação em Br+Br e Br*+Br com o acoplamento não-adiabático (A_{12}) entre os estados $B(^3\Pi_{0+u})$ e $\Pi(^1\Pi_{1u})$ foi determinada variando-se largura “b” da Gaussiana: $A_{12}(R) = \frac{-\sqrt{\pi}b}{2} \exp\left\{-b(R - R_c)^2\right\}$, utilizada para representar este acoplamento. Variações de “b” no intervalo de 35 a 2800 \AA^2 não produziram mudanças significativas na seletividade da fotodissociação. Este resultado motivou o estudo da dependência da seletividade com a forma do acoplamento não-adiabático, passando de Gaussiana para Lorentziana, a qual parece ser a forma funcional mais apropriada. Pode-se observar ainda uma significativa redistribuição de fluxos entre os estados desde a região molecular até a região pré-assintótica. Na região assintótica entretanto, a distribuição de fluxos entre os estados considerados é praticamente equivalente, implicando numa não-seletividade da fotodissociação.



Contudo, uma certa seletividade neste processo fotodissociativo pode ser observada quando se consideram excitações do estado eletrônico fundamental a partir de diversos níveis vibracionais excitados.

(CAPES, CNPq, FINEP, PADCT)

BASES GAUSSIANAS CONTRAÍDAS PARA ÁTOMOS DA PRIMEIRA FILA E SUAS APLICAÇÕES EM CÁLCULOS DE PROPRIEDADES MOLECULARES

*E. V. R. de Castro*¹(PQ), *J. C. Pinheiro*²(PQ) e *F. E. Jorge*³(PQ)
¹*Departamento de Química-Universidade Federal do Espírito Santo*
²*Departamento de Química-Universidade Federal do Pará*
³*Departamento de Física-Universidade Federal do Espírito Santo*

Utilizaram-se as bases extendidas 18s e 20s11p geradas pelo método coordenada geradora Hartree-Fock melhorado na obtenção de bases Gaussianas contraídas para os átomos da primeira fila da tabela periódica. Estas bases contraídas [6s] e [6s5p] foram enriquecidas com funções de polarização p, d e f. Para se avaliar a qualidade destas bases, realizaram-se cálculos de energias totais Hartree-Fock, momentos de dipolo, distâncias de ligação e frequências vibracionais (nos níveis Hartree-Fock, MP2, MP4 e DFT) e também energias de dissociação (nos níveis MP2, MP4 e DFT) das seguintes espécies diatômicas: B₂, C₂, BeO, CN⁻, LiF, N₂, CO, BF, NO⁺, O₂ e F₂.

(CNPq)

ESTUDO MCSCF DA ESTABILIDADE DO TETRACICLOXIGÊNIO (O₄)

A. C. Pavão¹ (PQ), F. Neri de Souza (PG)¹, C. A. Taft (PQ)² e J. C. F. Paula³ (PQ)

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco
Cidade Universitária CEP 50670/901, Recife, PE.

²Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística, CBPF.
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150, CEP 22290-180, Rio de Janeiro.

³Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco
Av. Dom Manoel de Medeiros S/N, Dois Irmãos Recife, PE.

Estudando propriedades do oxigênio líquido, Lewis (1924) sugeriu que duas moléculas de O₂ podem se combinar para formar uma molécula de O₄ que é saturada magneticamente. Porém, Uhlík e colaboradores (1993) mostram que o estado de menor energia do O₄ é o quinteto. Nossos cálculos MCSCF confirmam que o estado de multiplicidade de spin 5 na simetria D_{2h} é de fato o mais estável. O dímero (O₂)₂ foi observado em matriz de Ne sólido a 4,2K com a estrutura D_{2h}. Cálculos de Adamantides e colaboradores (1980) apontam para a existência de um estado covalente metaestável ¹A_g para a molécula O₄, correspondendo ao grupo de simetria D_{2d}. Feng e Novaro (1984) mostraram que O₄ não pode formar uma estrutura com comprimentos de ligações aproximadamente iguais. Bussery e Wormer (1993) usam uma forma analítica simples da teoria da perturbação para descrever o potencial intermolecular do dímero O₂ e acharam que o singleto D_{2h} é a configuração mais estável para molécula de O₄. O cálculo VB feito por Harcourt (1997) utilizou orbitais atômicos STO-6G, base mínima e mínima + (π-elétron) do tipo double-zeta. Com estes conjuntos de bases, não é possível igualar a precisão na energia absoluta que tem sido estabelecida para O₂ e o O₄ em outros estudos. Entretanto, Harcourt justifica que o propósito de seu trabalho é examinar algumas teorias com respeito à origem da estabilidade do dímero singleto D_{2h} e por isso usa estes conjuntos de base de fácil execução.

Propomos um mecanismo fundamentado na teoria da ressonância das ligações covalentes (RVB) de Pauling, onde a formação do O₄ é descrita como um processo de transferência de elétron envolvendo as duas moléculas de O₂. A previsão da simetria D_{2h} pela teoria RVB está de acordo com os dados experimentais e com os cálculos MCSCF realizados neste trabalho.

(CNPq, CAPES.)

CÁLCULO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO RELATIVO DE INIBIDORES DE TROMBINA VIA PERTURBAÇÃO DA ENERGIA LIVRE

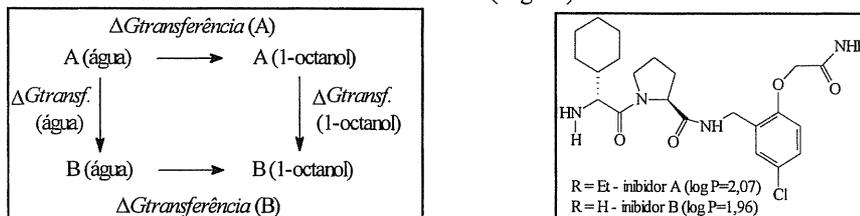
César Augusto Fernandes de Oliveira (IC), Cristiano Ruch Werneck Guimarães (PG) & Ricardo Bicca de Alencastro (PQ)

Depto. Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Novos inibidores de trombina, uma serinil-protease responsável pela coagulação do sangue, têm sido propostos recentemente. Eles possuem alta afinidade *in vitro*, porém baixa eficácia, geralmente atribuída à baixa biodisponibilidade oral, quando o fármaco é consideravelmente hidrofílico, ou a forte ligação à proteína plasmática, quando é hidrofóbico. O presente trabalho visa propor um modelo teórico que permita o cálculo do coeficiente de partição relativo ($\Delta \log P$) de inibidores de trombina, objetivando assim inferir a hidrofobicidade/hidrofiliicidade, e consequentemente a eficácia de candidatos a agentes antitrombóticos. Para isto, adotamos a estratégia do cálculo de energia livre relativa entre dois estados, empregando o algoritmo FDTI² (*Discover-MSI*). A diferença de energia livre de Gibbs da transformação entre estados ($\Delta G_{transf.}$) é descrita pela equação:

$$\Delta G_{transf.} - RT \sum_{i=1}^k \frac{\ln(\exp\{(\Delta H - P\Delta V)/RT\})^i \Delta \lambda_i}{\delta \lambda}$$

em que R é a constante dos gases, T é a temperatura, $\Delta H' = H_{\lambda_i+\delta\lambda} - H_{\lambda_i}$, $\langle \rangle_i$ refere-se à média em relação a um *ensemble* N,P,T do estado representado pelo Hamiltoniano H_{λ_i} , P é a pressão, ΔV é a variação de volume, λ é o parâmetro de acoplamento, k é o número de quadraturas e $\Delta \lambda_i$ é um valor que depende do esquema de integração numérica usado. Reconhecendo que só são necessárias as quantidades $\Delta G_{transf.}$ (água) e $\Delta G_{transf.}$ (1-octanol), a transformação em água e em solução saturada água/1-octanol, para o cálculo de $\Delta \log P$, construímos o seguinte ciclo termodinâmico para avaliar esta propriedade entre dois inibidores de trombina selecionados da literatura (Figura):



No estágio atual do trabalho, estamos validando o modelo da solução de 1-octanol. A transformação do inibidor A em B em água (480 moléculas de água) e a obtenção de algumas propriedades termodinâmicas para a solução de 1-octanol (125 moléculas de 1-octanol, tempo de simulação > 2ns) foram realizadas usando técnicas de dinâmica molecular (N,P,T - $P = 1$ bar, $T = 298$ K) em condições periódicas de contorno (Tabela). Todas as simulações empregaram o campo de força CVFF.

Transformação		A → B
$\Delta G_{transf.}$ (água)		-43,85 (kcal/mol)
Propriedades	Calculada	Experimental
Densidade (g/cm ³)	0,767	0,823
Volume molar (cm ³ /mol)	170,75	158,18
ΔH_{vap} (kcal/mol)	14,9	15,6

(CNPq)

ESTABILIZAÇÃO DE ÁTOMOS QUARKÔNICOS

A. C. Pavão¹ (PQ), F. Neri de Souza (PG)¹ e P. C. Coutinho (IC)¹

*¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco
Cidade Universitária CEP 50670-901, Recife, PE*

A relação para a energia de ligação em sistemas atômicos $E = -kZ^n$, incluindo átomos quarkônicos (átomos com cargas nucleares fracionárias do tipo $Z \pm 1/3$ ou $Z \pm 2/3$), foi analisada e comparada aos resultados tipo Thomas-Fermi ($Z^{7/3}$) e outras aproximações. O ajuste dos expoentes com os presentes resultados aug-cc-pV5Z MP4 SCF-HF para sistemas neutros e com carga nuclear fracionária mostraram uma boa concordância com Foldy (1951), onde a energia varia aproximadamente com $Z^{12/5}$ para grandes cargas nucleares. Deve-se observar que como a teoria de TF fundamenta-se na aproximação de um elétron, ela contém todos os defeitos associados a esta aproximação. Assim, se espera resultados menos precisos do que os obtidos com métodos que incluem efeitos de correlação eletrônica.

Uma consequência da dependência não linear da energia de ligação com Z é que reações do tipo quark-antiquark com dois átomos neutros, $2A + q + \bar{q} \rightarrow Aq + A\bar{q}$, liberam energia. Por exemplo, no caso da interação de dois átomos de hidrogênio com um par quark-antiquark $1/3$ (ou $2/3$) são liberados 3,02eV (ou 12,09eV). No caso do sódio esta energia é elevada para 12,6eV (ou 50,6eV). Portanto, mesmo considerando que as interações de cargas elétricas entre quarks são aproximadamente 60 vezes menores que as forças fortes no núcleo, estas reações podem ser empregadas para justificar a formação de átomos quarkônicos quando quarks livres interagem com a matéria atômica.

(CAPES)

SKELETON CONFORMATIONAL ANALYSIS OF ANTISPERMATOGENIC HEXAHYDROINDENOPYRIDINES

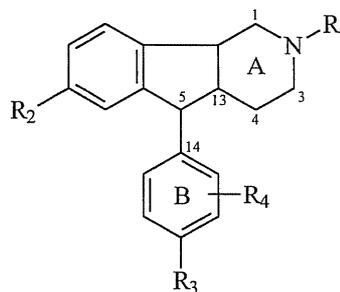
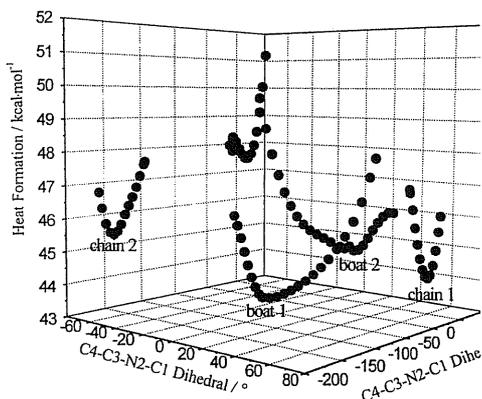
Maximiliano Segala (PG) and Yuji Takahata (PQ)

*Instituto de Química - UNICAMP, Caixa Postal 6154 - 13083-970 - Campinas - SP
taka@iqm.unicamp.br*

The development of new drugs is a long and expensive process. Computer Assisted Drug Design¹ allows reduction of the costs and time of this process. The population of the planet increased more than 20 times in this century. The World Health Organization is supporting the development of contraceptive methods. Although in the world nearly 600 thousand women use oral contraceptives, equivalent drugs are not available for men. It has recently been reported^{2,3,4} that orally administered hexahydroindeno[1,2-b]pyridines present antispermatic activity, which is strongly influenced by stereoisomerism and chirality, among other structural factors.

The study of the relationship between structure and activity (QSAR) demands a meticulous conformational study of the structures of interest. In this work we present a conformational study of a base skeleton common to 31 hexahydroindeno[1,2-b]pyridines that present spermatic activity.

By varying the dihedrals C4-C3-N2-C1 and H33-C13-C4-H25, four local minima were found (figure and graph). Starting from the structures corresponding to these minima, ring B was rotated around the bond C5-C14. These reaction paths were calculated with MNDO-PM3 in 5° steps as implemented in the program MOPAC93. The minima found with the torsion of ring B were optimized with *ab initio* calculations using a 6-31G base implemented in the program GAMESS98. An inversion was observed in the stability between the structures chair 1 and boat 2 comparing PM3 and *ab initio* results. Calculations were carried out in CESUP-RS and in CENAPAD-SP.



- 1) Cohen, N. C. ed., *Guidebook on Molecular Modeling in Drug Design*, New York: Academic Press, 1996.
- 2) Ebenother, A.; Bastian, J.-M.; Gradient, F., USP 3,678,057, 1972.
- 3) Cook, C. E.; Wani, M. C.; Jump, J. M.; Lee, Y. W.; Fail, P. A.; Anderson, S. A.; Gu, Y. Q.; Petrow, V., *J. Med. Chem.*(1995), **38**, 753.
- 4) Cook, E. C.; Jump, J. M.; Zhang, P.; Stephens, J. R.; Lee, Y.-W.; Fail, P. A.; Anderson, S. A., *J. Med. Chem.* (1997), **40**(14), 2111.

(CESUP-RS, CENAPAD-SP, FAPESP)

MOLECULAR MODELLING IN FLOTATION PROCESSES

P. R. Seidl (PQ)

Escola de Química/UFRJ, Cidade Universitária, 21949-900 Rio de Janeiro, RJ

L. de S. Leal Filho (PQ)

Escola Politécnica/USP, 05508-900 São Paulo, SP

J. C. G. Correia (PG), L. C. C. Cerqueira (IC) and M. C. Igreja (IC)

Centro de Tecnologia Mineral/CNPq, Cidade Universitária, 21941-590 Rio de Janeiro, RJ

Computational chemistry's utility in many different fields of application has been steadily increasing and broadening as new modularity is designed into software. Although the drug-discovery and development spectrum is the most visible of these applications, there are many other fields in which structural properties determine the specificity of interactions that take place during some chemical or physical process, such as the flotation of minerals. The capacity of a mineral to absorb a particular reagent selectively depends on a whole range of chemical, thermodynamic and steric factors that are capable of modifying the hydrophobic and hydrophilic properties of mineral surfaces.

In studies that are undertaken to identify reagents with a specific action *vis-à-vis* particular minerals or when it is necessary to design molecules with theoretically ideal structures it is important to have information on the structure of the crystal surfaces and of the sites on the reagent where the adsorption phenomena occur. Knowledge of the lattice structure of such surfaces is specially useful in interpreting the adsorption mechanisms that occur in those flotation processes (it is particularly important to have information on the degree of surface cover provided by the reagent molecules).

We have used a commercial program, CERIOUS, to surfaces and reagents involved in flotation processes. Depressing ability appears to be related to steric requirements of cations on the mineral surface and hydroxyl groups on the reagents.

(CNPq, PRONEX)

STEREOELECTRONIC EFFECTS ON CARBON-13 CHEMICAL SHIFTS OF BICYCLIC ALCOHOLS

P.R. Seidl¹ (PQ), J.G.R. Tostes² (PQ), J.W. de M. Carneiro³ (PQ), C.A. Taft⁴ (PQ)
and J.F. Dias⁵ (PG)

¹Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química/UFRJ, ²Laboratório de Ciências Químicas/UENF, ³Departamento de Química Geral e Inorgânica/UFF, ⁴Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), ⁵Departamento de Química/IME

KEYWORDS: chemical shifts, 2-norbonol, DFT

Ab initio calculations in the 90's became affordable and accurate enough to be useful in the problem of correct signal assignment in high field, multipulse NMR spectroscopy as well as in the understanding between chemical shifts and molecular structure. Density Functional Theory (DFT) methods enable accurate calculations on systems that cannot easily be treated by standard methods beyond Hartree-Fock, such as large organic molecules with transition metal atoms and, very particularly, molecules exhibiting chemical shifts decisively influenced by electronic correlation effects (as it seems to be the case of our presently studied molecular system). In fact, B3LYP/6-31g(d)-GIAO carbon-13 chemical shifts on B3LYP/6-31g(d) optimized structures for half-cage alcohols led to reversal of assignments made by 2D NMR and shift reagents (P.R. Seidl et alii, submitted to Magn. Reson. Chem.). We were thus surprised that similar calculations on *endo*-2-bicyclo[2.2.1]heptanol did not predict the correct order of carbon-13 chemical shifts. In order to probe the effects of rotation about the carbon-oxygen bond, using the same DFT method, we calculated chemical shifts for the three minima obtained by a complete rotation about that bond. Our results show that conformational effects resulting in up to 3 ppm carbon-13 chemical shift differences may be observed. These are interpreted in terms of steric (changes in bond lengths and angles) and electronic (changes in charge distributions) effects.

(CNPq, PRONEX)

**STERIC CONTRIBUTIONS TO CALCULATED CHEMICAL SHIFTS OF
ADAMANTANE AND 2-METHYL ADAMANTANE***P. R. Seidl (PQ)**Escola de Química/UFRJ, Cidade Universitária, 21949-900 Rio de Janeiro, RJ**K. Z. Leal (PQ)**Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 24020-150 Niterói, RJ*

Substituent effects are widely used to investigate the factors affecting carbon-13 and hydrogen chemical shifts. Among the most important of these are the steric effects used in structure determination. Recent investigations have shown that they may originate from carbon-hydrogen bond polarization or geometric factors such as bond distances, angles and dihedral angles.

Adamantane and its 2-methyl derivative are well suited to probe the relative contribution of these factors. These molecules' high symmetry renders several positions equivalent, allowing for comparisons of changes in properties due to substitution. The absence of ring strain as well as other effects due to electric fields, anisotropy, hyperconjugation, etc. permits comparisons based on almost exclusively on steric factors.

Calculations of NMR chemical shifts are becoming affordable and accurate enough to be useful in interpretation of high field spectra. Whether they can also be employed in probing the subtleties of chemical structure depends on how well they reflect small adjustments in structure due to steric effects. In this respect we calculated carbon and hydrogen chemical shifts for adamantane and 2-methyl adamantane by GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbital) methods using B3LYP/G-31G* basis sets. Although agreement between calculated and observed chemical shifts may be off by to 2 ppm for carbons and 0.8 ppm for hydrogen substituent effects due to bond polarization caused by steric interactions can be clearly distinguished.

(CNPq, PRONEX)

GAS-PHASE PROTON AFFINITY OF AMINES: A DENSITY FUNCTIONAL THEORY APPROACH

Paula Adriana da Silva (IC) and Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ)
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos
CP 676, 13.565-905 São Carlos, SP, Brazil. (<http://www.lqt.dq.ufscar.br>)

The understanding of proton transfer reactions is a fundamental step to elucidate the mechanism of many chemical reactions. Moreover, proton-transfer reactions are special in the sense they can be studied in the gas phase and solution. Due to its importance in chemistry and biochemistry, the investigation of proton transfer reactions in amines have been pursued by theoretical and experimental means [1-2]. As it has been shown in these studies the proton affinity of the nitrogen site of amines depends strongly on substituent effects. This abstract reports a comparison between amines proton affinity results obtained with Density Functional Theory (DFT) and experimental data. The proton affinity PA for the protonation reaction $B + H^+ = BH^+$ at a given temperature T is given by $PA = -\Delta E(\text{elec}) - \Delta ZPE + 5/2RT$, where $\Delta E(\text{elec})$ and ΔZPE are, respectively, the difference between total electronic energy and zero point energy of species BH^+ and B, R is the gas constant and T the absolute temperature. Electronic energies were calculated at the HF and DFT/B3LYP level with full geometry optimisation using the 6-311G** basis set. The zero point energies were calculated at the Hartree-Fock (HF) level using the 3-21G** basis set. All the calculations were performed with the Gaussian-94 program. The results obtained are summarised below.

Molecule	HF	DFT	Exp.#
NH ₃	211.60	208.61	207.00
NH ₂ Me	222.90	219.26	218.00
NHMe ₂	230.00	225.90	224.80
Nme ₃	235.40	229.86	228.60
NH ₂ Et	225.99	222.18	221.40
NHEt ₂	235.46	231.36	229.40
NEt ₃	242.85	238.04	235.50
Aniline	217.41	213.61	218.00
Cyclohexylamine	231.42	227.85	225.60
Piperidine	237.19	232.54	229.70

All the values are in kcal/mol

As a general trend the DFT results are in better agreement with the experimental results and the main exception to this trend is the value obtained for the aniline molecule. Therefore, the quality of the present results indicates the suitability of DFT to investigate the energetic of proton transfer reactions in complex systems.

References

- 1- A. Baenten, F. De Proft, W. Langenaeker, P. Geerlings, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **306** (1994) 203-211
- 2- D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**(2) (1976), 311- 317

(FAPESP)

MONTE CARLO STRUCTURAL STUDIES OF LIQUID AMIDES*João M. Marques Cordeiro (PQ)**Dept. de Física e Química, Fac. de Eng. de Ilha Solteira - UNESP**Av. Brasil, 56, 15385-000 Ilha Solteira - SP, Brasil*

Monte Carlo simulations have been performed aiming to investigate the molecular organization in the liquids formamide and N-methylformamide (MF) with emphasis on intermolecular hydrogen bonding. The intermolecular interaction energy was calculated using the classical 6-12 Lennard-Jones plus Coulomb potential centered at molecular sites with molecular geometry and potential parameters reported previously [1]. Site-site energy calculations show a stronger interaction between amine hydrogens and the carbonilic oxygen in MF than in formamide, what is confirmed by structural analysis based on the 3D radial-angular distribution functions [2] obtained for the liquids. It is clear the existence of two different dimers and chain structure in formamide, due to the existence of two amine hydrogens, but only one type of dimer in MF. Because this, the N-H...O hydrogen bond presents greater orientation in MF than in formamide.

[1] Cordeiro, J.M.M., *Int. J. Quant. Chem.*, **65** (1997) 709

[2] Garbujo, F.L.L. and Freitas, L.C.G., Angular code - version 2 (1998)

(FAPESP)

**AB INITIO CRYSTALLINE STRUCTURE CHARACTERIZATION OF THE
TETRAMETHYLAMMONIUM PERCHLORATE***Reinaldo O. Vianna (PQ)**Departamento de Física - ICEX - Universidade Federal de Minas Gerais - Pampulha;
Caixa Postal 702, CEP 30161-970 Belo Horizonte - MG - Brazil*

The family of salts $N(CH_3)_4XO_4$ ($X=Cl, Br, I$) have been investigated in order to verify the presence of thermotropic phase transitions and modulate phases.

The first attempt to characterize the crystalline structure of Tetramethylammonium perchlorate - $N(CH_3)_4ClO_4$ - was due to McCullough [1], through X-Ray diffraction techniques. His results were unsatisfactory, since many reflections were attributed semi-integer indices (*satellite reflections*).

Recently, this salt has been studied by the X-Ray group at our Department [2]. In order to account for the satellite reflections, a disorder structure model, where the perchlorate plays a key role, was proposed.

We perform *ab initio* calculations, at Hartree-Fock [3] and Density Functional Theory (Local Density Approximation) [4] levels, in cluster models and in the solid, in order to reproduce the X-Ray spectrum theoretically [5].

Preliminary results of minimum-basis Hartree-Fock total energy calculations in a cluster of 171 atoms, simulating first and second neighbors of a perchlorate, showed two equivalent orientations for the ClO_4 [6]. This corroborates the disorder structure model.

- [1] McCullough, *Acta Crystallogr.*; **17**,1067 (1964).
- [2] Pinheiro, C.B. And Speziali, N.L, to be published (1999).
- [3] Gaussian 94, Revision D.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, , Vienna University of Technology 1997. (Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 1990)
- [5] Vianna, R.O, Nunes, R.W. And Pinheiro, C.B., in progress (1999).
- [6] Pinheiro, C.B. And Vianna, R.O, to be published (1999).

(FAPEMIG)

PARAMETRIZAÇÃO DE UM CAMPO DE FORÇA PARA ÁGUA UTILIZANDO O MODELO PCM

*Carmen Lúcia de O. Mendes (PQ), Edilson Clemente da Silva (PQ) e
Marco A. Chaer Nascimento (PQ)*

*Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ
CT, bloco A, sala 408 - Cidade Universitária, 21949-900 - Rio de Janeiro, RJ
carmen@chaer.iq.ufrj.br*

Diversos estudos teóricos têm sido realizados na busca de um campo de força que expresse adequadamente o comportamento da água no estado líquido. Engajados nesta procura, optamos por tentar parametrizar um campo para água através dos resultados obtidos por cálculos "ab initio" utilizando o modelo de dielétrico contínuo polarizável (PCM), que permite cálculos de otimização de geometria, frequência, energias, polarizabilidade e outras propriedades em solução.

Para tal, trabalhamos com o dímero $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ nas geometrias: otimizada e experimental (usando os monômeros H_2O na geometria experimental). Através da energia de dimerização (ΔE), das distâncias intermoleculares e das cargas obtidas em nível Hartree-Fock, com base 6-31G** / PCM, buscamos qual o melhor modo de parametrização do campo de força.

Para validarmos o campo de força, utilizamos dinâmica molecular para obter algumas propriedades da água líquida, e comparamos os resultados assim obtidos com outros, experimentais e teóricos, reportados na literatura.

ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA ANÁLOGA ENCONTRADA NA METALOPROTEÍNA HEMERETRINA

Lilian Weitzel Coelho Paes (PG), Roberto de Barros Faria* (PQ), Juan Omar Machuca-Herrera* (PQ) e Sérgio de Paula Machado* (PQ)*

Laboratório de Química Inorgânica Computacional- Instituto de Química-UFRJ

Complexos de rutênio com pontes μ -oxo angular ou linear tem sido o motivo de vários estudos, podendo-se citar como exemplos, a mudança das propriedades magnéticas do centro metálico¹, e a recente descoberta da presença da ponte μ -oxo linear e/ou angular em sistemas biológicos². Cálculos realizados a nível ab initio envolvendo metais de transição da 2^a e 3^a série de transição, apresentam dificuldades devido ao grande número de elétrons envolvidos, e a falta de funções de bases estendida. Neste trabalho são apresentados os resultados do cálculo a nível ab initio para complexos de rutênio contendo a ponte μ -oxo que apresentam interesse bioinorgânico.

Todos os cálculos foram realizados num Pentium 200 MHz com 128Mb RAM, com o sistema operacional FreeBSD. A otimização de geometria foi realizada usando programa GAMESS98, usando a base SBK(ECP) suplementada com as funções difusas e polarizadas, mantendo-se a simetria experimental D_{4h} ³. Os resultados obtidos dos cálculos com as bases descritas e seus respectivos valores experimentais estão dispostos na tabela 1.

Tabela 1: Comprimentos de ligação (Å), ângulos ($^{\circ}$), ordem de ligação e densidade de carga calculados para o ânion complexo $[Cl_5Ru-O-RuCl_5]^{4-}$

Parâmetros	Experimental	SBK- ECP	Ordem de ligação	Densidade de carga	
Ru-Cl _{eq}	2,36	2,48	0,36	O	+0,53
Ru-Cl _{ax}	2,31	2,58	0,62	Ru	+0,97
Ru-O	1,80	1,76	1,81 (1,5)	Cl _{equatorial}	-0,62
Cl _{eq} -Ru-O	92,9	95,3	-	Cl _{axial}	-0,76
Cl _{ax} -Ru-O	180	180	-		
Ru-O-Ru	180	180	-		

A ordem de ligação calculada pela base SBK para a interação Ru-O foi de 1,81, e o átomo de oxigênio apresentou uma densidade de carga positiva, concordando desta forma, com uma das estruturas de ressonância proposta na literatura⁴. O orbital *LUMO* apresenta uma participação dos orbitais d_{xz} e d_{yz} dos átomos de rutênio e do orbital π_r do oxigênio, com isto a linearidade da ponte μ -oxo pode ser explicada pelo fato da configuração eletrônica do íon central ser d^4 . Desta forma, pode-se concluir que íons centrais com configurações eletrônicas d^1 , d^2 , d^3 , d^4 , formariam dímeros mais estáveis e consequentemente lineares. Este raciocínio também justifica o fato das pontes contendo configurações d^5 e d^6 apresentarem neste tipo de complexo pontes μ -oxo angulares. Em geral, os resultados obtidos no que se refere a interpretação da ligação química existente nos complexos contendo a ponte μ -oxo, foram coerentes com os encontrados na literatura.

- 1- B. Jezowska-Trzebiatowska, *Coord. Chem. Rev.* **3**, 255 (1968).
- 2- Stenkamp, R.E. *Chem. Rev.* **94**, 715 (1994).
- 3- Deloume, J-P; Faure, R. e Thomas-David, G. *Acta Cryst.* **B35**, 558 (1979).
- 4- Dunitz, J.D. e Orgel, L. E. *J. Chem. Soc.*, 2594 (1953).

(CAPES, FUJB, CEPG, FAPERJ)

ESTUDO COMPARATIVO DA GEOMETRIA E DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DO ESTADO EXCITADO DE 9-ANTRIL-OLIGOTIOFENOS

Demétrio A. da Silva Filho (PG), Maria Cristina dos Santos (PQ)

Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW – UNICAMP

Prédio D – Sala 17 - Cidade Universitária – Caixa Postal 6165

CEP: 13083-970 – Campinas – SP

Os métodos *ab initio* utilizados na determinação da função de onda e da energia de moléculas em seu estado fundamental já estão muito bem caracterizados. Uma gama de resultados obtidos pela utilização destes métodos com os mais variados conjuntos de base e níveis de sofisticação já foram publicados, o que faz da Química Quântica uma ferramenta confiável para o entendimento da estrutura de átomos e moléculas. Além disso, o desenvolvimento de algoritmos que melhor utilizam os recursos computacionais disponíveis tem possibilitado o aumento do número de átomos e de funções de base possíveis de serem utilizadas nestes cálculos.

No entanto, quando falamos do estado excitado, não existe uma situação comparável. Muitos métodos foram propostos mas poucos estudos sistemáticos têm sido realizados a fim de assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos por estes métodos.

Neste trabalho analisamos os resultados obtidos através do uso do método AM1-CI (implementado no pacote de química quântica MOPAC) e do método CIS/3-21G* (implementado no pacote GAUSSIAN 94), fazendo um estudo comparativo dos resultados obtidos para a geometria do primeiro estado excitado dos compostos 9-Antril-Oligotiofenos e de suas estruturas componentes (*i. e.* antraceno e oligotiofenos).

Nosso objetivo com este estudo é o de determinar o quão confiáveis são as geometrias obtidas pelo método *semi-empírico* AM1-CI, quando comparadas com o método *ab initio* CIS/3-21G*, e como as diferenças existentes entre os resultados destes dois métodos se refletem no espectro UV-visível dos compostos em estudo.

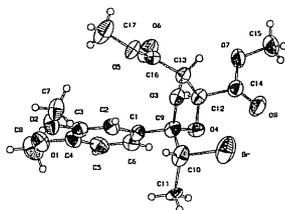
Este estudo é bastante relevante pois, devido ao baixo custo computacional dos métodos *semi-empíricos*, estes são preferidos em relação aos métodos *ab initio*, mas precisamos avaliar a qualidade dos resultados dos primeiros métodos para estabelecer uma relação entre o custo computacional e o desempenho.

(FAPESP, CNPq e FINEP)

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE ANÉIS 1,3-DIOXOLANOS 2,2-DISSUBSTITUÍDOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E MÉTODOS QUÂNTICOS AB-INITIO E SEMI-EMPÍRICOS

Pedro Henrique Ferri¹ (PQ), Carlito Lariucci² (PQ); Elaine Rose Maia³ (PQ), Raquel
Ferreira Santos¹ (PQ), Lourivaldo Silva Santos⁴ (PQ), Ivo Vencato⁵ (PQ)
¹IQ-UFG (pedro@quimica.ufg.br); ²IF-UFG; ³IQ-UnB; ⁴DQ-UFPA; ⁵DQ-UFSC

Introdução- Para a indução assimétrica em diferentes sistemas proquirais, os (2R,3R)- e o (2S,3S)-ácidos tartáricos constituem auxiliares versáteis¹. Rearranjos estereoespecíficos e remoção de auxiliares quirais, conduzem aos ácidos 2-alkil-2-arylacéticos, utilizados como drogas de ação analgésica e anti-inflamatória. A determinação estrutural cristalina e molecular para o composto (1R,4S,5S)-2-(3,4-dimetóxi-fenil)-1-bromoetila² confirmou a configuração absoluta do centro estereogênico (1R). Entretanto, a análise da conformação do núcleo 1,3-dioxolano apresentou variações em comparação a derivados correlatos, descritos na literatura.³ **Objetivos-** Devido a essas variações, diversos métodos quânticos semi-empíricos ou *ab-initio* foram utilizados para a obtenção de dados geométricos precisos para o anel 1,3-dioxolano do derivado (1R,4S,5S)-2-(3,4-dimetóxi-fenil)-1-bromoetila. Estes foram comparados aos cristalinos e àqueles de sistemas 1,3-dioxolanos altamente distorcidos. **Metodologia-** Os dados cristalográficos foram coletados em um difratômetro Nonius CAD-4, com radiação Mo K α ($\lambda=0,71073\text{\AA}$), tratados e refinados por *SHELXS97*. Para a análise conformacional utilizaram-se métodos quânticos *MOPAC 6.0* AM1, PM3 e MNDO, *GAUSSIAN94*, e mecânica molecular (*DISCOVER 3.0* com CFF91), em programas implementados em IBM RISC 6000 / AIX 3.0. As interfaces gráficas foram as do programa InsightII, versão 97.0.



Resultados e Discussão- A determinação cristalina indica que o anel O3 \rightarrow C13 \rightarrow C9 está em conformação envelope. Os dois grupos metóxicarbonila aproximam-se para uma orientação *anticlinal* [125,5(6) $^\circ$]. Os ângulos de torção O3-C13-C16-O6 [-144,4(7) $^\circ$] e O4-C12-C14-O8 [0,9(12) $^\circ$] indicam uma orientação diferenciada para esses grupos, possivelmente devido a uma ligação hidrogênio não-clássica⁴ C12-H12...O6 = 2,859(8) \AA . A aplicação dos

métodos teóricos indicam valores similares para estes ângulos [81,5 $^\circ$ e 3,2 $^\circ$]. Mostram que o anel 1,3-dioxolano adota uma conformação C13 β -envelope, 16,8 kJ.mol⁻¹ mais estável do que aquela obtida no estado sólido. As distâncias interatômicas, entre valores teóricos e experimentais, são uniformes, com exceção das ligações C2-C3, C10-C11, e O5-C16, ($\langle d \rangle$ = 1,3959, 1,5246 e 1,3637 \AA , contra 1,354(12), 1,640(14) e 1,327(11) (experimentais)). Procedeu-se, então, a nova cristalização e subsequente determinação cristalina, quando detectou-se a presença de dois enantiômeros em proporção de 9,9% (configuração S em C10), para 90,9%, para o R. **Conclusão-** As diferentes conformações obtidas mostram a importância das interações de empacotamento e hidrogênio não-clássicas na determinação da conformação desses grupos no cristal. Comprova-se, também, a contribuição de métodos teóricos para a solução de problemas estruturais experimentais. **Bibliografia** – 1. Castaldi G., Cavicchioli, S., Giordano, C., Uggeri, F. (1987) *J. Org. Chem.* **52**, 3018. 2. Santos, L.S., Ferri, P.H., Santos, R.F., Maia, E.R., Lariucci, C.L., Vencato, I. Submetido. 3. Ianelli, S., Nardelli, M. (1992) *Acta Cryst.* **C48**, 1722. 4. Desiraju, G.R. (1996) *Acc. Chem. Res.* **29**, 441. (FUNAPE, CNPq, MSI)

ESTUDO SOBRE ESTABILIDADE EM MODELOS DE SISTEMAS BIOQUÍMICOS

I. M. Gléria (PG), A. D. Figueiredo. Neto (PQ) e T. M. Rocha Filho (PQ)
Instituto de Física - UnB

Modelos matemáticos são de grande utilidade na análise de problemas metabólicos. Muitos deles foram construídos a partir de dados experimentais que levaram a uma formulação em termos de Equações Diferenciais (*A. Sorribas & M. Cascante, Biochem. J. 298 (1994), 303*). Modelos baseados em leis de potência, como os sistemas-S e os modelos de Ação de Massa Generalizada foram utilizados com sucesso na análise de sistemas metabólicos complexos, como o mecanismo de atuação da glândula tireóide e a oxidação de elementos catalisados por certas enzimas (*C. G. Steinmetz & R. Larter, J. Chem. Phys. 91 (1991), 1388*; *R. Curto et al, Biochem. J. 324 (1997), 761.*)

Neste trabalho estamos interessados na análise da estabilidade do equilíbrio de reação representados pelos pontos fixos dos sistemas de equações que descrevem tais reações. Tal análise é feita de maneira sistemática através de um algoritmo escrito em linguagem simbólica e desenvolvido pelos autores (*I. M. Gléria, A. D. F. Neto & T. M. R. Filho, J. Math. Phys., submetido*).

ESTUDO DA TRANSFERIBILIDADE DE CARGAS PARA USO EM CAMPOS DE FORÇA CLÁSSICOS

Glauციete Sarmento Maciel (PG) e Edgardo Garcia (PQ)
Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química, Universidade de Brasília,
Brasília DF 70910-900, Brasil.

Campos de força clássicos são funções matemáticas que descrevem o comportamento de moléculas individuais e sua interação com outras moléculas. Estes são fundamentais na simulação de sistemas moleculares tais como, estudos de interações entre medicamentos e enzimas e obtenção de propriedades de novos materiais. Como as expressões analíticas utilizadas para avaliar as interações ligadas e não-ligadas incluem parâmetros nem sempre disponíveis, a parametrização torna-se indispensável.

Neste trabalho empregamos a estratégia "dividir para conquistar" para a obtenção de parâmetros de cargas. Um gerador automático de estruturas [1] foi aplicado a uma série de moléculas de Cristais Líquidos de modo a criar todas as subestruturas possíveis, a partir da vizinhança radial $N=5$ de cada átomo da molécula, definida como a vizinhança a partir da qual a carga não varia consideravelmente [2a]. Uma vez codificados, átomos de mesmo código recebem a mesma carga, através da obtenção de uma carga média, a qual chamamos de carga do gerador. Calculamos cargas parciais do referidos fragmentos em nível HF//6-31G**//AM1 e comparamos com as cargas do gerador através de seus momentos dipolo.

As cargas obtidas via gerador apresentaram erros médios absolutos nos dipolos inferiores a 0,40 Debye para todos os conjuntos estudados, com erros nos modelos híbridos em torno de 0,20 Debye. Considerando-se que no conjunto C (com $N=5$ vizinhos) os erros médios absolutos ficaram abaixo de 0,30 Debye e que estes erros foram obtidos pela comparação com a função de onda HF//6-31G* com geometria AM1, cujo erro associado é de aproximadamente 0,18 Debye [2b], ao utilizarmos o gerador podemos esperar um erro máximo de 0,5 Debye, caso estes se acumulem. Estudos estão sendo realizados com o método B3LYP, utilizando também geometria AM1, modificação esta que faria o erro cair para 0,42 Debye, que é aproximadamente o erro médio esperado para o AM1//AM1.

Estes resultados apontam a possibilidade de cálculo de cargas atômicas para moléculas sem distinção de tamanho, o que é uma importante perspectiva dentro dos trabalhos atuais que envolvem o cálculo de cargas.

Referências

- [1] E.García, G.S.Maciel, FRAGEN: Gerador Automático de Fragmentos Moleculares, XXXIX CBQ, Goiânia, 26-30 de setembro de 1999
- [2] E.García, G.S.Maciel, (a)Geração de cargas parciais atômicas baseada em fragmentos moleculares e (b)Escolha de cargas parciais atômicas para campos de força clássicos, IX SBQT, Caxambú, 16-19 Novembro de 1997.

(CAPES/CNPq)

**ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO COPOLÍMERO POLIAZINA
POLIACETILENO NA PRESENÇA DE CARGAS**

Bernardo Laks(PO), Alexandre Abdalla Araujo (IC)
Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW – UNICAMP
Cidade Universitária – Caixa Postal 6165
Cep.: 13083-970 – Campinas – SP

Polímeros conjugados têm apresentado transições isolante-metal quando dopados. A alta condutividade elétrica obtida tem sido associada a defeitos conformacionais do tipo sólitons, pólarons e bipólarons. A alta taxa de degradações do poliacetileno em meio ambiente justifica, no entanto, a procura de materiais com maior estabilidade no ar, como por exemplo, a poliazina.

Neste trabalho apresentamos um estudo da estrutura eletrônica do copolímero na presença dos defeitos conformacionais, tanto na conformação cis-transóide quanto na conformação trans-transóide.

Efeitos de desordem são analisados para sistemas neutros e carregados em função da concentração de defeitos. Métodos semi-empíricos, como o AM1 e o PM3, são utilizados para a determinação da geometria do sistema. A densidade de estados eletrônicos para cadeias ordenadas e desordenadas, do copolímero é determinada pela técnica NFC (Negative factor counting) e as autofunções associadas às energias de interesse são obtidas pelo método de iterações.

(CNPq)

BeMg: DOES IT EXIST OR NOT?

André L. G. Rodrigues (PG), Antonio Carlos Borin (PQ)

Instituto de Química, USP, Caixa Postal 26077, 05599-970, São Paulo, S.P.

The first theoretical description of BeMg (using the SCF, CCD, and CEPA methods) was done by Chiles and Dykstra in 1982^[1], when it was proposed that its electronic structure would be intermediate to Be₂ and Mg₂. In 1994, Boldyrev et al.^[2], using the QCISD method and 6-311+G* basis sets, presented other results on this diatomic species. To the best of our knowledge, there are no other study about this diatomic species. However, due to the nature of the atoms involved, it is necessary to employ more sophisticated theoretical methods to describe BeMg accurately.

In this study, potential energy curves for the lowest-lying electronic states correlating with the first four dissociation channels were determined using the cc-pVQZ basis sets and CASSCF/MRCI wave functions. All valence orbitals plus one set of s and p correlating functions^[3] were included in the active space. A whole set of spectroscopic constants completes the characterization of each state. In its ground state ($X^1\Sigma^+$) BeMg is weakly bond ($D_e = 0.05$ eV), and consequently has a long internuclear equilibrium distance ($R_e = 3.000$ Å, $\omega_e = 44.2$ cm⁻¹). It is interesting to note that in previous theoretical works, the internuclear equilibrium distance was calculated to be around 4.5 Å^[1] and 5.1 Å^[2]. The first two excited states are an $a^3\Pi$ ($R_e = 2.416$ Å, $T_e = 11029$ cm⁻¹) and a $b^3\Sigma^+$ ($R_e = 2.578$ Å, $T_e = 11058$ cm⁻¹), with the same dissociation energy, 1.28 eV.

References.

[1] R. A. Chiles and C.E. Dykstra, *Chem. Phys. Lett.*, **85** (1982) 447.

[2] I. Boldyrev, N. Gonzales, and J. Simons, *Phys. Chem.*, **98** (1994) 9931.

[3] J. M. L. Martin, *Chem. Phys. Lett.*, **303** (1999) 399.

(FAPESP, CNPq, LCCA-USP)

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO E ENXOFRE NA SUPERFÍCIE DE PALÁDIO (100): ASPECTOS TEÓRICOS (DFT) E EXPERIMENTAIS (ELETROQUÍMICA)

Aguinaldo Robinson de Souza (PQ), Antonio Carlos Dias Ângelo (PQ), Julio Ricardo Sambrano (PQ), Departamento de Química – UNESP – Bauru, SP; Nelson Henrique Morgon (PQ), Instituto de Química – UNICAMP – Campinas, SP.

A interação de hidrogênio e enxofre com metais de transição do grupo VIII, particularmente níquel, platina e paládio, é de fundamental importância para o entendimento do processo de quimiosorção dissociativa, da atividade catalítica de pequenas partículas e aglomerados e da solubilidade do hidrogênio e enxofre na superfície destes metais. O estudo destes e outros processos permitem por exemplo, compreender a alta taxa de difusão de hidrogênio através de membranas de paládio. Por outro lado, o paládio tem se apresentado, no campo da eletroquímica, como um excelente sistema modelo para o estudo de fenômenos de sorção e suas consequências em reações eletródicas. A influência da formação de hidretos nas reações de desprendimento de hidrogênio, por exemplo, tem sido largamente investigada devido às suas potencialidades de utilização como fonte alternativa de energia, seja na produção do hidrogênio por eletrólise, ou na armazenagem na forma de hidretos ou ainda a utilização de sistemas metal-hidrogênio em baterias secundárias do tipo níquel/hidreto metálico. O objetivo do presente trabalho foi a utilização da Teoria do Funcional de Densidade, em conjunto com técnicas eletroquímicas na caracterização dos sistemas Pd-H e Pd-S²⁻. Foram empregados conjuntos de funções de base adaptadas a pseudopotencial na representação dos elétrons internos obtidas pelo método da coordenada geradora, procurando-se representar adequadamente os elétrons da região de valência com a adição de funções difusas. Os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Pd policristalino sugerem a absorção do íon sulfeto, que seria responsável pela alta corrente anódica e também pelo controle difusional para que ocorra a oxidação. Os cálculos DFT confirmam a adsorção de dois íons S²⁻ na superfície de Pd: o primeiro encontra-se dentro do sítio, estando a 0.25 Å abaixo do plano formado pelos quatro átomos de Pd, e o segundo íon situa-se a 2.5 Å acima do primeiro íon. Foram obtidas também as curvas de energia potencial como uma função da distância dos íons S²⁻ e átomos de H em relação ao aglomerado de átomos de Pd. Os cálculos das energias permitiram também a construção das superfícies de adsorção e as linhas equipotenciais para a face estudada.

(FUNDUNESP, FAPESP, CENAPAD)

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DA MOLÉCULA VERMELHO DO NILO

Lauro C. Dias Jr (PG)^a, Rogério Custodio (PQ)^b e Francisco B. T. Pessine (PQ)^b

^aDepartamento de Química, Universidade Federal do Paraná
Caixa Postal 19081, Curitiba – PR, 81531-970

^bInstituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154, Campinas – SP, 13083-970
e-mail: laurocd@iqm.unicamp.br

O vermelho do nilo (VN) é um corante cuja estrutura molecular apresenta grupos doador (D) e aceptor (A) de cargas unidos por uma ligação simples e flexível. Consequentemente, o seu comportamento espectroscópico tem sido explicado através do modelo de TICT (“Twisted Intramolecular Charge Transfer”). Neste modelo, a transferência de carga ocorre no primeiro estado eletrônico excitado acompanhada de uma rotação interna do doador em torno da ligação D-A, levando a um novo estado eletrônico. Este novo estado é altamente polar e apresenta os grupos D e A em posição ortogonal entre si.

Cálculos *ab initio* com a base CEP-31g (Compact Effective Pseudopotencial) foram efetuados para o VN, com o intuito de identificar a presença de um estado de transferência de carga. Foram estudadas duas diferentes conformações: a planar (onde D e A estão no mesmo plano) e a distorcida (D ortogonal a A).

As otimizações geométricas no estado fundamental mostraram que a conformação planar é mais estável que a distorcida por 8,8 kcal/mol (CEP-31g). As transições eletrônicas para os 10 primeiros estados excitados foram calculadas por interação de configurações mono-excitadas (CIS) e os resultados mostraram que a conformação planar também é a mais estável nestes estados.

Foram estudadas as propriedades eletrônicas destes 10 estados através de cálculos de distribuição de cargas (métodos de Mulliken e CHELPG) e de momento de dipolo. Observou-se que o 8º estado excitado da conformação distorcida é altamente polar com transferência de densidade eletrônica do doador para o aceptor. Entretanto, seu alto valor de energia mostra que não há ocorrência de TICT em condições normais. Estes resultados estão de acordo com as observações experimentais de que existe apenas uma banda de fluorescência para o VN, correspondente à emissão do primeiro estado excitado (S₁) da conformação planar.

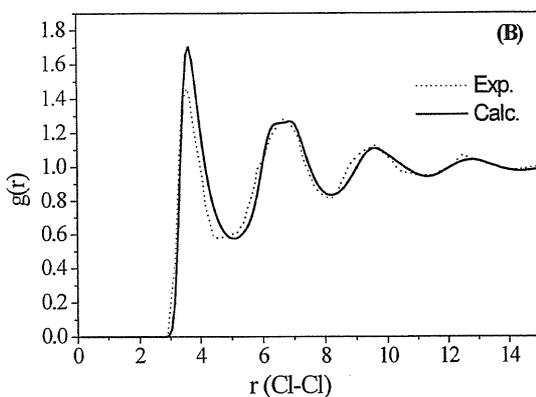
É possível que solventes polares venham a estabilizar o estado TICT, atingindo energias próximas às de S₁. Esta estabilização é proposta na literatura para justificar a diminuição do rendimento quântico da fluorescência em meio polar (haveria uma competição entre o decaimento radiativo e a conversão não radiativa de S₁ para o estado TICT). Foram efetuados alguns cálculos simulando a presença de um solvente (métodos contínuos) que sugerem a ocorrência de tal estabilização.

(CAPES, CENAPAD-SP)

TETRACLORETO DE ESTANHO LÍQUIDO: UM ESTUDO VIA SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

Kátia J. De Almeida (IC), Willian R. Rocha (PG) e Wagner B. De Almeida (PQ)
Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM)
Departamento de Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil
e-mail: julia@jupiter.qui.ufmg.br

Os tetrahaletos de estanho são líquidos(ou substâncias) inorgânicos reativos que desempenham um papel fundamental na química de coordenação e síntese de compostos organoestânicos. Dentre estes tetrahaletos, o tetracloreto de estanho (SnCl_4) participa de uma série de reações nas quais a velocidade e mecanismo são fortemente afetadas pelo solvente no qual elas ocorrem. Apesar da grande importância prática destes líquidos inorgânicos, existe uma escassez de informações experimentais, principalmente no que diz respeito a dados termodinâmicos, o que dificulta a parametrização de potenciais intermoleculares para que possamos contemplar o efeito dos solventes sobre propriedades quimicamente relevantes.



Neste trabalho, um potencial de interação envolvendo cinco sítios foi parametrizado para o SnCl_4 para reproduzir as energias de interação em fase gasosa de vários dímeros de SnCl_4 , computadas através de cálculos *ab initio* em alto nível. Os cálculos *ab initio* do monômero foram feitos a nível MP2, utilizando potenciais efetivos relativísticos para representar os elétrons mais internos do Sn. Os elétrons da camada de valência foram tratados com funções de base do tipo duplo-zeta e os átomos de Cl foram descritos por funções de base 6-

311+G(d). As energias de interação dos dímeros de $(\text{SnCl}_4)_2$ em várias configurações distintas foram obtidas neste mesmo nível de cálculo e foram ajustadas a um potencial de pares constituído do potencial de Lennard-Jones mais um termo coulombiano. O processo de parametrização do potencial foi feito por um programa desenvolvido em nosso laboratório, que consiste na utilização da técnica do gradiente para encontrar os melhores valores dos parâmetros do potencial que minimizem a diferença entre o potencial calculado e o ajustado. Este potencial parametrizado foi então utilizado na simulação do SnCl_4 líquido, utilizando-se o método de Monte Carlo, no ensemble NpT a 25 °C e 1 atm de pressão, utilizando-se 250 moléculas de SnCl_4 . Os resultados estruturais do líquido obtidos através da análise das funções de distribuição radial (ver fig. acima), bem como algumas propriedades termodinâmicas estão em excelente acordo com os dados experimentais.

(FAPEMIG, CNPq, PADCT)

COMPARAÇÃO ENTRE AS ESTRUTURAS ELETRÔNICAS DO POLI(p-FENILENOVINILENO) E DE SEU DERIVADO ACETOXILADO

Eduardo Lemos de Sá(PQ)¹, Itamar Gili¹ (IC), Alexandre Camilo Jr(PQ)²
e Ivo A. Hümmelgen(PQ)³

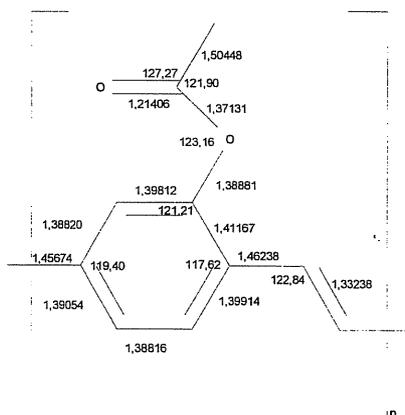
¹ – Depto de Química, UFPR, 81531-990, C.P. 19081, Curitiba – PR

² – Depto de Física, UEPG, 84010-330, Ponta Grossa – PR

³ – Depto de Física, UFPR, 81531-990, C.P. 19081, Curitiba – PR

PALAVRAS-CHAVE : polímeros condutores, estrutura eletrônica, métodos semi-empíricos

O poli(p-fenilenovinileno) (PPV) é um polímero semi-condutor que tem sido amplamente estudado devido ao seu emprego em dispositivos eletrônicos emissores de luz (LEDs). A coloração da luz emitida pelo LED é fortemente dependente da estrutura eletrônica do polímero utilizado¹. Desta forma, acredita-se que com a adição de substituintes ao longo da cadeia polimérica ou nos anéis aromáticos do PPV torna possível modular a cor da luz emitida pelo LED. Com este objetivo, estamos apresentamos neste trabalho um estudo teórico da estrutura eletrônica de oligômeros (até seis unidades monoméricas) do poli(acetoxi-p-fenilenovinileno) (ACT-PPV) e comparando-a com os resultados obtidos para o PPV. As geometrias dos oligômeros foram otimizadas utilizando-se a parametrização semi-empírica PM3 / MOPAC 6.0 executado em um microcomputador padrão IBM-PC em ambiente FreeBSD. Os resultados mostraram que as estruturas dos oligômeros, tanto do PPV quanto do ACT-PPV, são planares. O isômero conformacional do ACT-PPV com menor energia, seus principais comprimentos e ângulos de ligação estão mostrados na Figura 1. Os resultados para o PPV já foram previamente publicados¹. Os cálculos CI realizados, com o objetivo de prever-se a energia do gap, foram executados utilizando-se o método INDO/S fornecido pelo pacote Argus Lab 1.0², em ambiente Windows NT.



O cálculo CI mostrou que a primeira transição eletrônica intensa no ACT-PPV (que corresponde a energia do gap) ocorre assintoticamente em 378,7 nm (3,273 eV) entre orbitais HOMO → LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$). Para o PPV, a primeira transição intensa ocorre em 476,2 nm (2,604 eV) e também corresponde a uma transição HOMO → LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$). Estes resultados permitem prever que o LED construído com ACT-PPV deverá apresentar uma coloração em tons azulados em comparação com o amarelo-esverdeado do PPV.

Figura 1 – Comprimentos (em Å) e ângulos de ligação (em graus) para o ACT-PPV

[1] R. Berton et al., *Adv. Mat. Opt. Electronics*, **8** (1998) 181-186;

[2] M. A. Thompson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 8210;

CINQUENTA ANOS DO ORBITAL METÁLICO*A.C. Pavão (PQ)**Departamento de Química Fundamental, UFPE*

Há 50 anos, L. Pauling formulou uma descrição das forças interatômicas em metais e mostrou que a ligação metálica está muito diretamente relacionada à ligação covalente comum (emparelhamento de elétrons). No metal, todos ou a maioria dos elétrons externos dos átomos, incluindo os elétrons *d* no caso dos metais de transição (e não apenas os elétrons *s*), tomam parte na formação da ligação. Os elétrons de cada átomo estão envolvidos com aqueles dos átomos vizinhos numa interação que pode ser descrita pela formação de uma ligação covalente, sendo que as ligações são ressonantes entre as posições disponíveis. Para a ocorrência da ressonância não-sincronizada entre as ligações químicas, Pauling introduziu o conceito de *orbital metálico* e, baseado principalmente em argumentos empíricos, pode fornecer explicações simples para a condutividade elétrica, o magnetismo *3d* e mais recentemente para a supercondutividade a altas temperaturas nos óxidos do tipo *123*. Atualmente, através de cálculos *ab-initio* VB, já podemos confirmar, por primeiros princípios, a importância do orbital metálico e o caráter covalente da ligação metal-metal. Podemos também mostrar que a teoria da ressonância não-sincronizada e cálculos de orbitais moleculares podem ser utilizados com sucesso para descrever diversos fenômenos envolvendo transferência de elétron: a fotocondutividade em haletos de metais *3d*, a dissociação de moléculas diatômicas em superfícies de metais de transição, a formação da molécula de O_4 , a carcinogênese química e outros exemplos que exploraremos na palestra neste X SBQT.

**EFEITOS DE POLARIZAÇÃO E ABSORÇÃO NAS SECÇÕES DE CHOQUE NO
ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE NO***Milton M. Fujimoto - (PQ)**Depto. Física - UFPR - Curitiba - PR**Lee Mu-Tao - (PQ)**Depto. Química - UFSCar - São Carlos - SP*

A molécula de NO tem grande importância na física de atmosfera, participando por exemplo, no mecanismo de destruição da molécula de Ozônio presente na estratosfera. Em 1992, Lee et al.¹ calcularam a seção de choque elástica da colisão elétron-NO através do método variacional iterativo de Schwinger (MVIS) na aproximação estático-troca. Neste trabalho, estudamos a colisão elétron-NO utilizando uma função de onda UHF (Unrestricted Hartree-Fock) para a molécula e o MVIS com potencial na aproximação estático-troca incluindo os efeitos de polarização e absorção. O potencial de estático-troca é obtido por um cálculo ab initio; o potencial de polarização, que representa a deformação da nuvem eletrônica, é calculado através de um potencial modelo na aproximação correlação-polarização² e os efeitos de absorção são calculados através de um potencial semiempírico³. O potencial de absorção representa a contribuição de todos os outros canais inelásticos, os quais somados ao elástico fornecem a seção de choque total. Neste estudo, apresentaremos resultados de seção de choque diferencial, integral elástica e a total para a energia do elétron incidente na faixa de energias baixa e intermediária (5eV a 200eV). Os resultados mostram que os efeitos de polarização da nuvem eletrônica são importantes para energias abaixo de 40eV, isto pode ser observado nos resultados de seção de choque diferencial elástica onde os cálculos, que são comparados com medidas experimentais, mostram uma concordância melhor do que o resultados anteriores com potencial estático-troca. Os efeitos de absorção começam a aparecer de forma mais pronunciada acima de 30 eV. Estes resultados serão apresentados durante o simpósio.

- 1) Lee, M.T., Fujimoto, M. M., Michelin, S. E., Machado, L. E., Brescansin, L. M. . . *J. Phys. B: At. mol. Opt. Phys.*, **25**, L505 (1992)
- 2) Jain. A.. *J. Phys. B.* **22**, 905 (1988).
- 3) Jain A., Baluja, K.L.. *Phys. Rev. A*, **45**,202 (1992).

(CNPq - FAPESP)

THEORETICAL STUDY OF DIMER BUCKLING ON THE Si(100) SURFACE

Fernando R. Ornellas (PQ), Leonardo T. Ueno (PG)
Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental,
Universidade de São Paulo, CP 26077, São Paulo, SP, CEP 05599-970, Brasil.

The Si(100) surface has been the subject of extensive studies because of its great technological importance. Experimentally, it is known that this surface shows reconstruction and, besides the formation of dimers, there is no consensus on the ground state of that surface. Experimental and theoretical results are not unanimously conclusive about the preference of the buckled or unbuckled structures. Theoretical works using a variety of methodologies and basis sets show that the energy difference between these two reconstructions is small, and the preference for one or the other depends on the level of the calculation. In this work, two clusters, Si₉H₁₂ and Si₁₅H₁₆, are used to simulate the one and two dimers models, respectively.

With respect to Si₉H₁₂, a HF/6-31G(d) calculation leads only to a symmetric structure, with the triplet state being 15.76 kcal/mol more stable than the singlet. This situation changes with the use of other methodologies like DFT and MP2, where the singlet is found to be more stable than the triplet by 7.01 and 13.67 kcal/mol, respectively. A DFT study using the B3LYP functional predicts the existence of a buckled structure only with the inclusion of polarization functions on the silicon atoms, and only 0.05 kcal/mol lower in energy than the symmetric one, which now corresponds to a transition state. Inclusion of static correlation (CASSCF) indicates a contribution of two major configurations. At this level of calculation, the search of a buckled structure failed, and only the existence of a symmetric geometry was predicted. The CASSCF/6-31G(d) stabilization energy due to reconstruction and relaxation was found to be 59.08 kcal/mol, and the silicon dimer bond length 2.76 Å.

As to the cluster Si₁₅H₁₆, at the HF/6-31G(d) and B3LYP/6-31G(d) levels of calculation, asymmetrical structures 1.88 kcal/mol/dimer and 1.30 kcal/mol/dimer more stable than the symmetrical one, respectively, were found. With the CASSCF methodology and using effective core potentials, a stabilization energy of 57.14 kcal/mol/dimer, and a silicon dimer bond length of 2.21 Å was found for the symmetrical species. No buckled structure was found at this level.

(CNPq / FAPESP / LCCA-USP)

MODELO TEÓRICO PARA CARACTERIZAÇÃO DA AÇÃO DE CARCINÓGENOS

Marcelo B. C. Leão (PG)¹ e A. C. Pavão (PQ)²

*¹Departamento de Química - Universidade Federal Rural de Pernambuco
Av. Dom Manoel de Medeiros S/N, Dois Irmãos Recife, PE.*

*²Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco
Cidade Universitária CEP 50670/901, Recife, PE.*

A grande maioria dos trabalhos relacionados ao câncer refere-se a estudos de procedimentos para o combate do câncer já instalado. Entretanto, neste trabalho, centramos nossa atenção na análise dos processos iniciadores do câncer induzidos por agentes químicos. Buscamos identificar parâmetros que estivessem relacionados com a ação carcinogênica de uma série de compostos.

Foram feitos cálculos semiempíricos (AM1) e ab initio (HF e MP2), para a obtenção de parâmetros como, afinidade eletrônica (AE), energia de interação ($\Delta HOMO-LUMO$), momento dipolo (μ), atração eletrostática (Δq), calor de formação (ΔH_f), e permeabilidade de membrana (ClogP).

Realizamos uma análise multivariada (Análise de Componentes Principais - ACP) dos dados para a proposição de um modelo teórico que correlacionou corretamente estes descritores com a ação carcinogênica. O modelo conseguiu, de maneira adequada, relacionar e hierarquizar as ações de uma série de compostos químicos.

Propomos ainda uma ação protetora de algumas substâncias, por meio de uma competição com o DNA na doação de elétrons ao carcinógeno e a conseqüente maior facilidade na formação da ligação química protetor-carcinógeno.

**THERMODYNAMICAL ANALYSIS OF THE ATMOSPHERIC FATE
OF THE CH₃SCH₂O₂ RADICAL**

Stella M. Resende (PQ) and Wagner B. De Almeida (PQ)*

Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular

Departamento de Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil

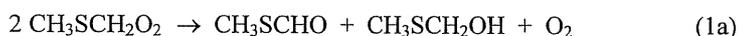
Dimethyl sulfide (DMS) is the most important sulfur compound of natural resources, and it may play an important role in the global climate system. In the atmospheric decomposition of the DMS, a key product is the CH₃SCH₂O₂ peroxy radical. In this work, we have analyzed the thermodynamic properties of nine possible reactions for the atmospheric fate of this radical. The reactant species considered were NO, NO₂, HO₂, CH₃O₂, CH₃S, CH₃SO, CH₃SO₂, O and O₂. The calculations were performed at the UCCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-31G(d) level of theory, using the additivity approximation. Reactions of the CH₃SCH₂O₂ radical with NO, NO₂, HO₂, CH₃S, CH₃SO, CH₃SO₂ and O are exothermic and spontaneous. In the reaction with NO₂, the equilibrium will be very dislocated to the reactants. The reaction with CH₃O₂ radical is endothermic by a small quantity, but spontaneous. The estimated rate constant indicates that it will not be important. Reaction with O₂ leading to the CH₃SCH₂O and O₃ products is thermodynamically unfavorable, having a positive reaction enthalpy. The thermodynamical features of the reactions with O and HO₂ radicals indicates that these reactions should be important in this process, and experimental and theoretical kinetic studies of these reactions are strongly suggested. The heat of formation of the CH₃O₂, CH₃SO, CH₃SO₂, CH₃SO₃, CH₃SCH₂O, CH₃SCH₂O₂H, CH₃SCH₂O₂NO, CH₃SCH₂O₂NO₂, CH₃SCH₂O₃ and CH₃SCH₂O₄ species were determined.

* Present Address: Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 26077, São Paulo, SP, 05599-970, BRAZIL.

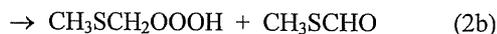
(CNPq, FAPEMIG, CENAPAD MG/CO)

SELF-REACTION OF THE CH₃SCH₂O₂ RADICAL*Stella Maris Resende (PQ)***Departamento de Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil*

The CH₃SCH₂O₂ peroxy radical is an important intermediate in the atmospheric degradation of the dimethyl sulfide (DMS), which is the reduced sulfur compound released in greater quantity in the marine environment. Although of the limited importance of the self-reaction of the CH₃SCH₂O₂ radical under atmospheric conditions, it may be important in laboratory studies, and it needs to be well characterized in order to avoid complications in the determination of other kinetical and mechanistic data. We have performed a theoretical study of the self-reaction of the CH₃SCH₂O₂ radical at the MP4/6-311G(2df,p)//UHF/6-31G(d) level of theory, by means of the additivity approximation: $E_{MP4/6-311G(2df,p)} = E_{MP4/6-31G} + (E_{PMP2/6-311G(2df,p)} - E_{PMP2/6-31G})$. Two possibilities were analyzed:



We have found a cyclic transition state for Reaction 1a, and it is spontaneous and exothermic ($\Delta G = -108$ kcal/mol). Nevertheless, it seems that Reaction 1b will not occur in one step, although to be spontaneous too ($\Delta G = -7$ kcal/mol). By the other side, our calculation shows that the formation of a dimeric species, the CH₃SCH₂O₄CH₂SCH₃ compound, occurs without an activation energy barrier and it is spontaneous and exothermic. The decomposition of this dimer was studied considering a concerted (2a) and a cyclic mechanism (2b):



Reaction 2a is spontaneous ($\Delta G = -4$ kcal/mol), but it is endothermic. Meantime, Reaction 2b is favorable thermodynamically ($\Delta G = -63$ kcal/mol) and exothermic, suggesting that this pathway should be important. The decomposition of the CH₃SCH₂OOOH compound was also investigated, and the formation of the CH₃SCH₂OH + O₂ and CH₃SCHO + H₂O₂ are favorable thermodynamically. Our results are in agreement with the experimental findings, which have identified the CH₃SCH₂OH and CH₃SCHO products.

* Present Address: Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 26077, São Paulo, SP, 05599-970, BRAZIL.

(CENAPAD MG/CO)

MOMENTO DE DIPOLO ELÉTRICO PERMANENTE DE MOLÉCULAS USANDO UM MÉTODO DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES MULTI-REFERÊNCIA

M. G. R. Martins (PG), L. A. C. Malbouisson (PQ)
Instituto de Física – Universidade Federal da Bahia; Campus Universitário de Ondina; 40.210-340 Salvador – Bahia.

Palavras-Chave: Interação De Configurações; Multi-Referencia; Múltiplas Soluções HF; Dipolo Elétrico

Neste trabalho faz-se um estudo sobre o momento de dipolo elétrico permanente de moléculas no estado fundamental. Usa-se um Método de Interação de Configurações Multi-referência, construído com diferentes soluções Hartree – Fock (MRCI-HF) de uma mesma classe de simetria de ponto e spin. São feitas aplicações aos sistemas BH, FH e LiH, com base atômica mínima. As funções de estado obtidas dão valores de energia comparáveis aos obtidos com os cálculos CI-completo na mesma base atômica. Nossos resultados mostram que o método MRCI-HF, mesmo com base atômica mínima, fornece, com reduzido número de configurações, valores para o momento de dipolo com desvios dos resultados experimentais da mesma ordem ou menores que os obtidos por uma variedade de métodos e cálculos recentes.

POTENCIAL DE INTERAÇÃO DO COMPLEXO DE VAN DER WAALS
 $N_2 \cdots C_5H_5 \cdots N_2$ *Carlos Cunha (PQ), Tertius L. Fonseca (PQ),**Marcos A. Castro (PQ), Orlando A. V. Amaral (PQ)**Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Caixa Postal 131 – Goiânia – GO*

Realizamos um estudo sobre a estabilidade do cluster de van der Waals formado pelo radical ciclopentadienil e o dímero da molécula de nitrogênio utilizando a aproximação supermolecular. O potencial intermolecular foi calculado pelo método ab initio usando o conjunto de funções base 6-311++G** com correção de correlação eletrônica pela teoria de perturbação de Møller-Plesset até segunda ordem. Além disso, calculamos a correção do erro de superposição de funções base (BSSE). Para cada monômero, as propriedades elétricas estáticas, como momento de dipolo, polarizabilidade, momento de quadrupolo também foram determinadas. Nossos resultados indicam que o complexo é ligado essencialmente por forças de dispersão com uma energia de ligação em torno de 500 cm^{-1} , para uma distância intermolecular de $3,3 \text{ \AA}$. A estrutura mais estável é aquela em que o dímero de N_2 se encontra paralelo ao plano da molécula C_5H_5 , com os monômeros localizados simetricamente em relação ao plano.

(CNPq)

ESTUDO *AB INITIO* DE PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DE COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO DE C_2H_2-HX , C_2H_4-HX e C_3H_6-HX ONDE $X=F$ E Cl

¹Kelson C. Lopes (IC), ¹Flávia S. Pereira (IC), ¹Walkíria R. Medeiros (PG),

²Mozart N. Ramos (PQ) e ¹Regiane C.M.U. Araújo (PQ)

¹Departamento de Química – CCEN – UFPb – João Pessoa – PB

²Departamento de Química Fundamental – CCEN – UFPe – Recife – PE

Introdução. É bem estabelecido na literatura que a formação da ligação de hidrogênio provoca mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais, além de dar origem a novos modos no espectro vibracional das moléculas livres. Nos anos recentes, as técnicas espectroscópicas nas regiões de microondas e infravermelho com FT têm sido largamente aplicadas ao estudo de estruturas de complexos de hidrogênio. Por sua vez, os cálculos de orbitais moleculares *ab initio* têm auxiliado tanto na elucidação das estruturas quanto na caracterização dos novos modos vibracionais. Este trabalho apresenta uma investigação teórica das principais mudanças nas propriedades vibracionais das moléculas livres, assim como uma elucidação dos novos modos vibracionais que surgem devido a formação de complexos de hidrogênio não convencionais, entre a ligação π das moléculas de acetileno e etileno e a pseudo ligação π , do ciclo propano, e o átomo de hidrogênio das moléculas de HF e HCl. Estudos espectroscópicos na região de microondas revelam que esses complexos apresentam simetria C_{2v} com a molécula de HX alinhada ao longo do eixo C_2 e formando uma ligação de hidrogênio com o centro da ligação π nas moléculas de hidrocarbonetos^[1-4].

Cálculos. Foram realizados cálculos de orbitais moleculares *ab initio* em nível MP2 com o conjunto de base 6-31G**, com otimização completa de geometria para as moléculas livres e os complexos.

Resultados e Discussão. O efeito mais pronunciado no espectro vibracional das moléculas livres refere-se a frequência de estiramento da molécula HX, que se desloca para regiões mais baixas do espectro, sendo este deslocamento acompanhado de um aumento pronunciado de sua intensidade. Os maiores deslocamentos dizem respeito aos complexos com HF, sendo que esses valores aumentam a medida que o grau de insaturação do hidrocarboneto diminui, ou seja, $\Delta\nu_{HF(C_2H_2-HF)} < \Delta\nu_{HF(C_2H_4-HF)} < \Delta\nu_{HF(C_3H_6-HF)}$. Os complexos com HCl mostraram seguir a mesma tendência. Com respeito as intensidades relativas a esses modos, os aumentos mais pronunciados dizem respeito aos complexos com HCl, atingindo um valor médio de ≈ 14 vezes maior do que na molécula livre. Esse aumento, por sua vez é, em média, da ordem de $\approx 5,5$ nos complexos com HF. Com respeito aos novos modos vibracionais, estes aparecem em regiões do espectro de baixas frequências e apresentam intensidades muito fracas. Entretanto, para os complexos C_2H_2-HX , surge um modo ativo no IV, que pode ser atribuído a perda de linearidade da molécula de acetileno devido a formação da ligação de hidrogênio, por exemplo, no complexo C_2H_2-HCl , a frequência de estiramento CH simétrica surge em 1993 cm^{-1} e com uma intensidade bastante fraca de $1,6\text{ km.mol}^{-1}$. Este novo modo vibracional também foi observado para outros complexos da série HX, onde $X=F$, CN, NC e CCH^[5-6]. Outros novos modos devem ser destacados: o modo de estiramento intermolecular, no qual os átomos do complexo movem-se ao longo do eixo de simetria C_2 ; o modo de deformação intermolecular, onde cada átomo do complexo move-se perpendicularmente ao respectivo eixo molecular e o modo de deformação nas moléculas HX, que antes da complexação correspondia a rotações puras.

(CNPq)

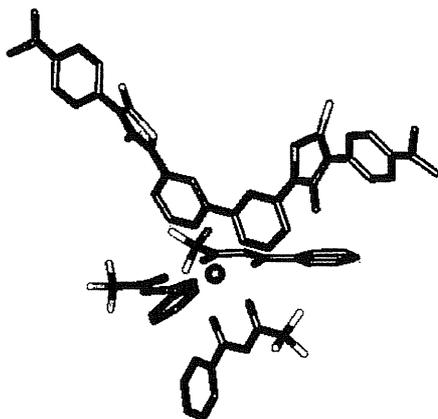
**PROJETO TEÓRICO DE LIGANTES MESOIÔNICOS CUJAS
HIPERPOLARIZABILIDADES β E γ POSSAM SER INTENSIFICADAS POR
COMPLEXAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS**

*Wagner M. Faustino (PG), Gerd B. Rocha (PG) Alfredo M. Simas (PQ) e
Gilberto F. de Sá (PQ)*

*Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
50670-901, Recife, PE, Brasil*

Os materiais com propriedades ópticas não lineares mais empregados atualmente são sólidos inorgânicos do tipo LiNbO_3 e BaTiO_3 . Já os compostos orgânicos usados em óptica não linear, que apresentam tempos de resposta mais curtos, são normalmente constituídos por grupos doadores e retiradores de elétrons, espaçados por pontes poliênicas. Por outro lado, estudos realizados em nossos laboratórios com compostos contendo anéis mesoiônicos do tipo A constataram que estes anéis podem substituir, de forma promissora, as pontes formadas por cadeias poliênicas.

Neste trabalho buscamos associar as propriedades ópticas dos anéis mesoiônicos às características dos compostos inorgânicos, como poder ser usado na forma de um cristal. Com esta finalidade projetamos compostos metalorgânicos de európio (III) com ligantes mesoiônicos. Para isso utilizamos o modelo SMLC-II-AM1 [G.B.Rocha, Tese de mestrado, UFPe, 1998] para a otimização da geometria dos complexos e o método AM1-Hartree-Fock dependente do tempo (TDHF) para o cálculo de suas hiperpolarizabilidades β e γ , ambos implementados no programa MOPAC93R2. Foram projetados dois ligantes: o primeiro derivado da 1,10-o-fenantrolina (MiPhen) e o outro derivado da 2,4-bipiridina (MiByp), cada um contendo dois anéis mesoiônicos do tipo 1,3-tiazólio-5-tiolato. A partir destes ligantes projetamos dois complexos de Eu(III) com o íon coordenado a cada um destes e a mais três ligantes β -dicetonas idênticos. Na Figura ao lado apresentamos o complexo de Eu(III) com MiByp.



Comprovamos que a complexação ocasionou uma intensificação considerável nos valores das hiperpolarizabilidades calculadas. Os valores SMLC-II-AM1-TDHF de β e γ para MiPhen passaram de 72,8 (10^{-30} esu) e 0,18 (10^{-32} esu) para 148,6 (10^{-30} esu) e 0,42 (10^{-32} esu), respectivamente, depois da complexação com o Eu^{+3} . Já no caso do MiByp, os valores de β e γ passaram, respectivamente, de 4,9 (10^{-30} esu) e 0,19 (10^{-32} esu) para 148,7 (10^{-30} esu) e 0,31 (10^{-32} esu), dentre os maiores já calculados.

Finalmente, apresentamos sugestões de rotas de síntese, que consideramos factíveis, para tais complexos.

(CNPq, CAPES, FINEP/PADCT, FACEPE)

APPROXIMATED MOLECULAR ORBITAL ANHARMONIC PARAMETERS FOR THE IR SPECTRUM OF H₂O

Harley Paiva Martins Filho (PO)

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081,

CEP 81531-990, Curitiba, PR, Brasil

e-mail: hpmf@quimica.ufpr.br, FAX: +55 041 3613186

The gas-phase vibrational spectrum of H₂O, including first and second overtones, was calculated at MP2/6-31G(extended) level taking into account mechanical and electrical anharmonicities. The molecular energy and dipole moment are expanded as Taylor series in the dimensionless normal coordinates through fourth order for energy and third order for the dipole moment. For each normal mode, the series coefficients were determined by polynomial regression of calculated property values for six different displacements of the normal coordinate, close to the equilibrium geometry. Cross-terms between the normal coordinates in the property expansions are neglected. The energy coefficients are used to calculate the χ_{ji} anharmonic constants and then the band origins. For the band intensities, second-order perturbation theory equations derived earlier for diatomic molecules are used for each mode.

Second-order perturbation theory has already been applied to complete energy and dipole surfaces for intensity calculations (including cross-terms), resulting in rather complex equations with many parameters. The energy and dipole surfaces required for computing these equations are usually calculated in terms of cartesian coordinates, so the number of property calculations increase rapidly with increasing molecular size. Our aim is to test a simpler approximated approach in which the number of property calculations required is the same for each normal mode in different molecules. Our results for H₂O were compared to that of a complete calculation already done at the same level and to that of a local-mode parameterized calculation recently done for H₂O, besides to the experimental values.

All of the frequencies are very well estimated by our procedure, the maximum error being a 2,6% difference to the experimental value for the second overtone of the symmetric stretching mode. The complete second order perturbation results for the fundamental frequencies are in better agreement with the experimental values than ours but these last are in error by only 2,0%, at the most.

Our calculated fundamental intensities are very close to the complete perturbation results with the exception of the bending mode, for which our result is 7% above the experimental value while the complete perturbation result is only 2% above. Overtone intensities were reported earlier only for the local-mode calculation, and their results are in better agreement with the experimental values than ours. However, the error of the local-mode results may reach 150% in respect to the experimental values and our result for the second overtone of the bending mode is in better agreement with the experimental value. Since experimental error in intensities are still large even nowadays, our simplified procedure seems to be rewarding for estimating the spectra.

(CNPq)

**CÁLCULOS DE PROPRIEDADES DOS ESPECTROS RAMAN E
INFRAVERMELHO DO TRIÓXIDO DE CARBONO**

*Eduardo de Paula Abreu (PG), Marcos Antônio de Castro (PQ),
Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, CP 131, CEP 74001-970, Goiânia, GO
Marcello Ferreira da Costa (PG), Sylvio Canuto (PQ)
Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, CEP 05315-970, São Paulo, SP*

A existência do CO_3 foi postulada quatro décadas atrás como um intermediário não estável em reações em fase gasosa entre átomos de oxigênio ^1D e moléculas de CO_2 . A prova conclusiva da existência desta molécula foi fornecida alguns anos depois em um experimento realizado em matriz de CO_2 que mostrou cinco bandas ativas no infravermelho, indicando que o CO_3 não possui um eixo triplo de rotação. Trabalhos teóricos posteriores mostraram que, no seu estado fundamental, o CO_3 possui uma estrutura de simetria C_{2v} . Neste trabalho, apresentamos resultados de cálculos de propriedades relacionadas aos espectros infravermelho e Raman do CO_3 utilizando os métodos de Hartree-Fock e teoria de perturbação de muitos corpos. Nossos resultados mostram que o modo de alongamento $\text{C}=\text{O}$, de simetria a_1 , possui uma intensidade de absorção no infravermelho muito maior que os outros cinco modos. A frequência vibracional do modo normal associado à vibração para fora do plano, de simetria b_2 , é muito próxima de uma das frequências vibracionais do CO_2 , indicando que este é o modo não observado experimentalmente. Nossos cálculos indicam também que este modo, embora ativo Raman, possui uma atividade de espalhamento muito inferior aos demais, o que dificultaria sua observação em um experimento de espalhamento Raman.

(CAPES, CNPq, FAPESP)

ESTUDOS TEÓRICOS DAS MISTURAS BINÁRIAS CARBONATO DE ETILENO + CARBONATO DE PROPILENO E CARBONATO DE ETILENO + ÁGUA USANDO SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE MONTE CARLO

Luciene Borges Silva (PG) e Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ)
UFSCar - CP 676 - CEP 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil

Carbonato de etileno (CE) tem sido extensivamente usado como solvente em processos eletroquímicos. CE possui ponto de fusão (37 °C), constante dielétrica (89.78 a 40°C) sendo miscível em uma ampla variedade de líquidos, o que permite a preparação de misturas binárias com um amplo espectro de valores para a constante dielétrica². Uma particularidade deste composto é a miscibilidade em água e solventes orgânicos polares e apolares, tais como, benzeno, clorofórmio e metanol. Neste trabalho estudos teóricos envolvendo misturas binárias equimolares de CE + água e CE + carbonato de propileno (CP) foram efetuados através de simulação computacional de Monte Carlo.

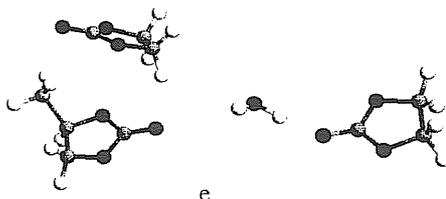
As moléculas foram representadas por estruturas rígidas interagindo segundo potenciais de Lennard-Jones e Coulomb. Funções de potenciais intermoleculares para interações entre moléculas de EC e PC foram previamente desenvolvidas em nosso laboratório, enquanto que parâmetros OPLS-TIP4P foram utilizados na representação das moléculas de água. Regras de cruzamento usuais foram utilizadas para calcular potenciais de Lennard-Jones para interações intermoleculares.

Os valores obtidos para densidade são mostrados na Tab. 1. Funções de distribuição radial de pares, correlações dipolo-dipolo e dímeros representativos selecionados durante a amostragem do espaço de fase foram utilizados na análise estrutural das misturas (ex. nas figuras abaixo). Para a mistura EC+água, os resultados mostraram a formação de pontes de hidrogênio entre EC e água, com pequena diminuição na estrutura do EC e aumento na estrutura da água com relação aos líquidos puros. As correlações entre dipolos das moléculas de EC e água apresentam o mesmo perfil que as correlações entre dipolos em água pura, indicando que o arranjo estrutural da água devido às ligações de hidrogênio predominam na mistura. Para a mistura EC+PC, devido à semelhança estrutural entre as duas moléculas, observa-se um comportamento semelhante aos líquidos puros.

Tabela 1: Resultados obtidos nas simulações

	EC + água	EC + PC
Densidade (g.cm ⁻³)	1,232 (1,268) ²	1,253 (1,2607) ²

Valores entre parênteses correspondem a medidas experimentais



Dímeros selecionados das caixas de simulação

(FAPESP)

². Srisvatava, A.K.; Samant, R.A.; Patankar, D. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, 41, 431-435.

2. Naejus, R.; Lemordant, D.; Coudert, R.; Willmann, P. *J. Chem. Thermodynamics* **1997**, 29, 1503-1515.

**STUDY OF GENERALIZED OSCILLATOR STRENGTHS FOR C 1s AND O 1s
EXCITATION IN CO₂**

I. G. Eustatiu (PG), T. Tyliczszak (PQ), A. P. Hitchcock (PQ)

Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, ON, L8S 4M1 - Canada

C.C. Turci (PQ), A. B. Rocha (PG) and C. E. Bielschowsky (PQ)

Instituto de Química, Univ. Federal do Rio de Janeiro, 21949-900 Rio de Janeiro, RJ - Brazil

We have used electron energy-loss spectroscopy (EELS) and *ab-initio* Configuration Interaction (CI) and Generalized Multistructural Calculations (GMS) to study inner shell electronic transitions in CO₂. Electron energy loss spectra of CO₂ in the region of C 1s and O 1s excitation have been recorded over a wide range of momentum transfer (K), ($2 \text{ au}^{-2} < K^2 < 70 \text{ au}^{-2}$). A detailed analysis, with careful consideration of minimization of systematic experimental errors, has been used to convert the measured relative cross sections to absolute, momentum transfer dependent, generalized oscillator strength (GOS) profiles for all resolved C 1s and O 1s transitions of CO₂. Theoretical results for the GOS were obtained with *ab-initio* configuration interaction wave functions for the C 1s transitions and with the *ab-initio* generalized multistructural method for the O 1s transitions. In the C 1s regime there is good agreement between experiment and theory, aside from a discrepancy of the GOS for the C 1s $\rightarrow 3s\sigma_g$ which has a vibronic contribution not considered in these calculations. In the O 1s regime there is also reasonable agreement between experiment and theory for the shape of the GOS for the O 1s $\rightarrow 2\pi^*$ transition, but the absolute magnitude is somewhat uncertain. In general the agreement between experiment and theory is lower for O 1s than C 1s spectral features. Comparison of experimental and theoretical GOS results over an extended range of transferred momentum has indicated that the first Born approximation may hold to a much larger K² values for inner-shell than for valence excitation. For the first time, we have observed the dipole forbidden C 1s ($2\sigma_g \rightarrow 5\sigma_g^*$) $^1\Sigma_g^+$ resonance at 298 eV.

(NSERC - Canada / CAPES, FAPERJ, FUJB and CNPq - Brazil)

ESTRUTURA ELETRÔNICA DA LUDWIGITA $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

Maria Matos (PQ), E. V Anda (PQ)

Departamento de Física, PUC-Rio, CP38071, Gávea, Rio de Janeiro, RJ 22451-970, Brasil

J. C. Fernandes (PQ)

Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Campus da Praia Vermelha, Niterói, RJ, 24210-340, Brasil

As ludwigitas são oxo-boratos metálicos com estrutura cristalina formada por planos corrugados de octaedros de oxigênio contendo em seu centro metais di- e tri-valentes. Os planos, formados por fitas largas (tipo F) e estreitas (tipo C), agregam-se através de ligações fortes encontradas nas unidades BO_3 . Na ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ a distribuição de carga formal mostra a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} na proporção de 2 para 1. Medidas recentes¹ de susceptibilidade magnética e calor específico mostraram que esse material apresenta um comportamento uni dimensional, com transição para 2D a baixas temperaturas. Devido à sua estrutura essencialmente planar, não se encontra uma explicação simples para a fase 1D.

Neste trabalho utilizamos o método Hückel estendido para analisar a estrutura eletrônica da ludwigita $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{BO}_3$, visando compreender os possíveis efeitos das diferentes posições de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Os primeiros cálculos no sistema cristalino mostram que a distribuição de carga nos diversos íons metálicos favorecem um estado de oxidação mais alto na posição central da parede tipo C, a parte mais estreita dos planos corrugados, de acordo com resultados obtidos por Norrestam et al². Dois conjuntos de parâmetros empíricos foram utilizados, apropriados para Fe iônico e Fe metálico, respectivamente. Verificou-se que, embora os valores absolutos dependam fortemente da escolha dos parâmetros, os valores relativos se mantêm; isso confirma o favorecimento da posição central da faixa C para um alto estado de carga. A partir desse resultado, faz-se estudo mais detalhado das interações básicas no sistema, buscando determinar possíveis mecanismos que possam estar ligados ao tipo de comportamento uni dimensional nele observado.

1. R. B. Guimarães, M. Mir, J. C. Fernandes, M. Continentino, H. A. Borges, G. Cernicchiaro, M. B. Fontes, D. R. S. Candela and E. Baggio-Saitovich, *Phys. Rev. B*, **60**(9), 1, 1999.
2. R. Norrestam, M. Krikitos, K. Nielsen, I. Sotofte and N. Thorup, *J. Sol. State Chem.*, **111**, 27, 1994.

**ANÁLISE CONFORMACIONAL DO DÍMERO DE HIDRETO DE FLÚOR
PELO MÉTODO DA EXPANSÃO MULTIPOLAR***Herbert C. Georg e Carlos Cunha**Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, CP 131, 74001-970 – Goiânia - GO**e-mails: hgeorg@fis.ufg.br – ccunha@fis.ufg.br*

O conhecimento da superfície de energia potencial intermolecular é de grande importância para o desenvolvimento de muitas áreas da física, química e biologia. Potenciais intermoleculares determinam a estrutura, propriedades elétricas e espectroscópicas do sistema e têm papel importante no estudo de outras propriedades moleculares. Para calcular a superfície de energia potencial podemos utilizar o método supermolecular (que calcula a energia de interação como sendo a diferença entre a energia do dímero e a energia dos monômeros) e o método da expansão multipolar (que calcula a energia de interação através da soma das contribuições eletrostática, de indução e de dispersão.)

O hidreto de flúor - HF - é uma molécula que, por ter uma maior densidade eletrônica em torno do flúor, o que torna sua ligação iônica, apresenta momento de dipolo forte fazendo com que a interação eletrostática entre duas moléculas seja predominante, não necessitando da força de dispersão para que o sistema permaneça ligado. As pontes de hidrogênio têm essa característica em relação às forças de van der Waals, ambas são de longo alcance (em torno de 3 Å) mas as pontes são mais intensas e podem ser observadas mesmo sem correlação eletrônica, ao contrário das últimas.

Neste trabalho apresentamos uma superfície para o potencial intermolecular do $(\text{HF})_2$ varrendo todas as estruturas planares, onde consideramos a variação da energia com os ângulos obtendo assim as conformações mais favoráveis. Calculamos também barreiras energéticas entre as conformações observadas. Utilizamos métodos de cálculo *ab initio* como MP2, CCSD(T) e QCISD(T) com o conjunto de funções de base 6-311++G** fornecendo 60 funções. Os cálculos foram feitos no Gaussian 94.

(CNPq, CENAPAD MG/CO)

**THEORETICAL STUDY OF THE CHEMICAL BONDS FOR
Ge GROWTH ON Si(100)**

*G. M. Dalpian (PG), A. Janotti (PG), Antônio J. R. da Silva (PQ) and A. Fazzio (PQ)
Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP*

The understanding of initial stages of semiconductor growth is still not complete. In the present work, we focus on the growth of Ge on the Si(100) surface, and through ab initio calculations we analyze some stable bonding sites for structures that are present at the early stages of growth. The first structure considered is the Ge ad-atom, which at room temperatures is the only mobile species in the surface. We also studied two-atoms clusters, and we present results for the relative stability of different structures, including ad-dimers on top of a substrate dimer row and on the troughs between the dimer rows. Then we compare our calculated Local Density of States with recent STM measurements. Finally, we consider few three-atom clusters adsorbed on the surface and compare our results with STM measurements.

(FAPESP, CNPq.)

STUDY OF THE Si(100) SURFACE AND Si ON Si(100) USING THE EDIP EMPIRICAL POTENTIAL

Marcilei G. Silveira (PG), A. Fazzio (PQ), and Antônio J. R. da Silva (PQ)
Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo, SP

The study of the Si(100) surface and MBE growth of Si on Si(100) has been a very active area of research in this past decade. Many theoretical as well as experimental studies have been able to identify the Si(100) reconstructions, and it is well established that the lowest energy structure for this surface is the $c(4 \times 2)$ reconstruction, followed by the $p(2 \times 2)$, asymmetric $p(2 \times 1)$, and symmetric $p(2 \times 1)$ reconstructions. The initial stages of growth of Si on Si(100) have also been studied in great detail, with many controlled experiments being able to identify small adsorbed structures (dimers, trimers, etc.). Theoretical work has also contributed to a better understanding of these small adsorbed structures. However, there is still no complete understanding of the pathway from these small structures to a full grown monolayer. From a theoretical point of view the difficulty is the size of the system necessary to study this problem. Empirical potentials are very useful because they allow the study of larger systems than are possible using more precise techniques. However, there is no empirical potential that describes satisfactorily neither the Si(100) clean surface nor the adsorption of Si on it. Our objective is to test how does the recently proposed EDIP empirical potential [1] perform in these situations. We will report the relative energies for the different Si(100) reconstructions, as well as their relaxed geometries. We will also study small Si structures adsorbed on the Si(100) surface, such as ad-atoms and ad-dimers, their different adsorption sites and configurations. Comparison will be made with experimental results as well as ab initio theoretical calculations.

[1] J. F. Justo et al., *Phys. Rev. B* **58**, 2539 (1998).

(FAPESP)

OTIMIZAÇÃO DE REDES NEURAIS PARA ESTUDO QSAR DA TOXIDEZ BASAL E AGUDA EM POLUENTES AQUÁTICOS

*Edilson Grünheidt Borges (PG) Márcia M. C. Ferreira (PQ)
Dep. Físico Química, Instituto de Química-UNICAMP*

Métodos de QSAR (Relações Quantitativas de Estrutura-Atividade) têm sido utilizados para estudos farmacológicos em geral. Estes modelos de QSAR fornecem correlações estatísticas entre o efeito da concentração (atividade) de um conjunto de compostos e um ou mais descritores físico-químicos ou estruturais (estrutura) destes compostos. Para que um modelo de QSAR seja válido é necessário que os compostos considerados tenham um modo de ação comum ou ao menos similar.

Em geral a toxicologia aquática considera dois grandes grupos de poluentes que possuem modos de ação similares: narcosis polares e narcosis apolares. Grande parte dos poluentes aquáticos pode ser considerada da classe 1 (narcosis apolar). Os compostos da classe 2 (narcosis polar) são mais tóxicos e constituem-na fenóis, anilinas e espécies polares similares.

Neste trabalho o conjunto de dados consta de 172 compostos diferentes, sendo 50 da classe 1, 122 da classe 2 e 13 com toxidez desconhecida. Os parâmetros químicos quânticos utilizados foram: energia do HOMO, energia do LUMO, eletronegatividade, dureza, momento de dipolo, polarizabilidade, área superficial molecular, volume molecular, carga sobre o hidrogênio mais positivo (Q+) e carga sobre o átomo mais negativo (Q-). Também foi utilizado K_{OW} como descritor não quântico³.

Para construção dos modelos QSAR e de classificação dos grupos foram treinadas Redes Neurais (RN). O método de treinamento de RN foi escolhido porque permite que se obtenha os melhores resultados, para o conjunto de dados utilizado⁴. Os parâmetros variados na otimização das RN são o número de neurônios na segunda camada, o índice de não linearidade da rede, o coeficiente de combinação de uma função linear à rede treinada, o limite de erro para cada iteração de treinamento, e a taxa de variação dos valores durante o treinamento.

Foram otimizadas redes treinadas por retropropagação e pelo método de reconstrução e aprendizado. A resposta utilizada para otimização foi a melhor reprodução dos grupos de toxidez ou a previsão quantitativa do valor da toxidez, em testes de exclusão sucessiva de cada um dos compostos. A rede melhor treinada foi utilizada para prever a atividade de 13 compostos para os quais não se tem o valor da atividade, e que não participam da elaboração do modelo em momento algum. Todos os resultados foram obtidos utilizando o programa PSDD⁵.

(FAPESP)

³ *Journal of Chemometrics* **10**, 149-162 (1996).

⁴ Borges E.G., Silva S.L.F., Ferreira M.M.C., 'Estudo da toxidez basal e aguda em poluentes aquáticos com metodologia de regressão multivariada', *Resumos da 22^a SBQ*, Volume 1, MD-029 (1999).

⁵ Ichikawa, H.; 'QCPE 615. PSDD: Perceptron-type Neural Network Simulator'; Hoshi College of Pharmacy, 2-4-41 Ebara, Shinagawa, Tokyo 142, Japan.

INVESTIGAÇÃO DA FUNÇÃO GAMA NA DESCRIÇÃO DA MATRIZ DENSIDADE DE DIRAC COMO UMA FUNCIONAL DO POTENCIAL

Aguinaldo Robinson de Souza (PQ), Rodrigo de Alvarenga Freire (IC)
Departamento de Química – UNESP – Bauru, São Paulo

A descrição da densidade eletrônica do estado fundamental de átomos e moléculas, introduzida por Thomas e Fermi, é um dos objetivos principais da Teoria do Funcional da Densidade. Existe uma estreita relação entre a matriz densidade e a Teoria do Funcional da Densidade, e no caso específico de átomos a forma assintótica da matriz densidade de primeira ordem, para o caso da densidade eletrônica do estado fundamental, satisfaz a equação de Schrödinger com uma energia potencial local. Também temos que a raiz quadrada da própria densidade satisfaz a equação de Schrödinger para todo r . O objetivo do presente trabalho é apresentar a equação abaixo como uma possível relação funcional entre a matriz densidade e um potencial genérico V_r , supondo o funcional em forma de série

$$D_{ij} = \sum_k \psi_{ij}^2 \phi(i,j,k) V_r^{\varphi(i,j,k)}, \text{ para } k(0, 4).$$

Neste desenvolvimento devemos determinar $\phi(i,j,k)$ e $\varphi(i,j,k)$. Propomos a função Gama $\varepsilon(k+1)$, para descrever $\phi(i,j,k)$. A função Gama possui as seguintes características que são importantes para o nosso desenvolvimento: apresenta expansão assintótica (Fórmula de Stirling) e a relação de recorrência $\varepsilon(k+1) = (k!)$. Para a função $\varphi(i,j,k)$ propomos inicialmente $\varphi = k$. Como resultado obtemos a seguinte equação para a relação funcional procurada:

$$D_{ij} = \psi^2 e^{V_k}$$

A próxima etapa será utilizar este desenvolvimento em átomos e moléculas.

(FUNDUNESP)

ESTUDO QSAR DE COMPOSTOS 4-INDOLIL 2-GUANIDINOTIAZÓIS COM ATIVIDADE ANTI-ÚLCERA

Borges, E.G. (PG), Takahata, Y. (PQ)
Dep. Físico Química, Instituto de Química – UNICAMP

Este trabalho visa o estudo QSAR de alguns compostos anti-úlceras da classe dos inibidores reversíveis da H^+K^+ -ATPase(1), que não demonstram atividade como antagonista do sítio H2 de prostaglandina. Esta série de compostos tem 32 análogos, sendo que o mais potente, 4-(2,5-metil cloro indolil) 2-guanidino tiazol(2), tem IC_{50} para (1) de 0,6 μ M, comparável à do Omeprazol (0,37 μ M)⁶.

Para a geometria proposta com método AM1 para a série de compostos foram calculadas com método abinitio (3-21G//AM1) cargas atômicas (CHELP), momentos de dipolo, polarizabilidades, energias de HOMO e LUMO e densidades eletrônicas nos orbitais de fronteira. Cálculos de solvatação com Modelo de Contínuo Polarizável (PCM)⁷ para água, acetona e cicloexano foram utilizados para avaliar a energia livre em cada solvente, e forneceram descritores de partição entre solutos.

A análise exploratória dos dados foi feita com técnicas de decomposição por componentes principais. Os métodos de Mínimos Quadrados Parciais (PLS), Regressão por Componentes Principais (PCR)⁸ e treinamento de Redes Neurais (RN)⁹ foram utilizados para ajuste de modelos QSAR para os compostos.

O método AM1 está implementado no MOPAC¹⁰. Os métodos abinitio utilizados para cálculo de propriedades e PCM efeitos de solvatação no GAMESS¹¹. Os volumes para as moléculas e fragmentos foram calculados com o programa SURF¹².

A análise exploratória dos dados e as regressões multivariadas PCR e PLS foram realizadas com o programa MATLAB e o pacote complementar PLS_tolbox. A resposta utilizada para medir o grau de confiabilidade dos modelos é o teste de eliminação e previsão sucessiva de cada composto da série (*leave one out*). O treinamento de RN será realizado com o programa PSDD¹³, com descritores selecionados do conjunto total por PCA.

Os resultados parciais não mostram uma melhor reprodução dos valores experimentais de atividade dos modelos PLS com a utilização dos descritores de energia livre de solvatação por água. A utilização dos efeitos de solvatação em cicloexanol e acetona vai fornecer coeficientes de partição, que talvez sejam melhores descritores. Com os dados obtidos nos cálculos (3-21G//AM1) foram realizadas previsões com erro RMS do valor da atividade da ordem de 1,2 μ M para 27 compostos da série. Os resultados (3-21G//AM1) com solvatação PCM em água para 21 compostos mostram um erro RMS de 1,5 μ M.

(FAPESP, CENAPAD)

⁶ *J. Med. Chem.* **33**, 543-552 (1990)

⁷ *Chem. Rev.* **94**, 2027-2094 (1981)

⁸ Martens, H.; Naes, T. 'Multivariate Calibration', Wiley, New York (1989).

⁹ Zupan J.; Gasteiger J. 'Neural Networks for Chemists: An introduction'; VCH (1993).

¹⁰ Stewart, J.J.P., Frank J. Seiler Research Laboratory, U.S. Air Force Academy, Colorado Springs, CO 80840-6528.

¹¹ *J. Comput. Chem.* **14**, 1347-1363 (1993)

¹² *Computers & Chemistry* **16**, 277-284 (1992)

¹³ Ichikawa, H. 'QCPE 615: PSDD', Hoshi College of Pharmacy, 2-4-41 Ebara, Shinagawa, Tokyo 142, Japan.

A ORIGEM DA LIGAÇÃO QUÍMICA EM METALOCENOS

André Gustavo Horta Barbosa (PG) e Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ)
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ

Neste trabalho são revistos os modelos existentes para ligação química entre anéis aromáticos e metais de transição, formando os chamados compostos “sanduíche”. Tomando como exemplos os casos do ferroceno e do cromoceno, é mostrado com o auxílio de Orbitais Naturais de Ligação (NBO), que apesar de existirem orbitais moleculares com a simetria correta para formação da ligação, não se pode tomá-los como os orbitais “ligantes”. Em seguida é mostrado que a formação de ligação química entre anéis aromáticos e metal depende fundamentalmente de correlação eletrônica entre os orbitais envolvidos.

(CNPq)

MODELAGEM MOLECULAR DE AGENTES ANTI-TROMBÓTICOS

João Otávio M. A. Lins (PG)¹ e Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ)²

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ

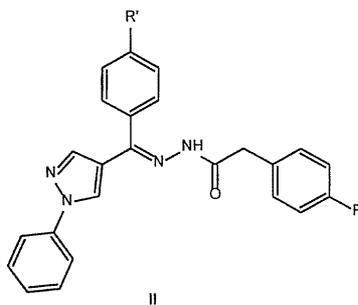
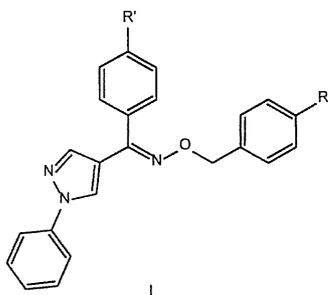
CT, bloco A, sala 412 - Cidade Universitária - 21949-900 Rio de Janeiro, RJ

¹jomal@iq.ufrj.br & ²chaer@iq.ufrj.br

Tendo como objetivo avaliar a utilização de estruturas, baseadas em I e II, que possuam propriedades anti-trombóticas, realizamos uma série de cálculos de dinâmica molecular para estas estruturas substituídas, assim como para as biomoléculas relacionadas no processo de hemostase/trombose (TXA₂, PGH₂ e PGI₂) e alguns agentes anti-trombóticos já conhecidos.

Os cálculos foram realizados utilizando-se o campo de força Dreiding II e simulando-se os diferentes ambientes em que as moléculas em questão estariam de forma implícita e explícita. Neste último caso utilizamos os parâmetros do campo de força CVFF para as moléculas de água.

Neste Simpósio estaremos apresentando os resultados obtidos até o momento, bem como discutindo os problemas surgidos durante o trabalho na escolha das metodologias empregadas para cálculos das interações não-ligadas e efeito solvente (ou do meio).



(CNPq)

ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS EM CLUSTERS DE GERMÂNIO CRISTALINO E AMORFO

Hermes Fernandes de Souza (PG) e Rogério Custodio (PQ)
Instituto de Química, Depto. Físico-Química, Unicamp

Palavras chaves: GERMÂNIO, AMORFO, CARGAS

O estudo de semicondutores amorfos tem despertado grande interesse nos últimos anos, particularmente devido as suas propriedades físicas e larga aplicação na industria eletrônica.

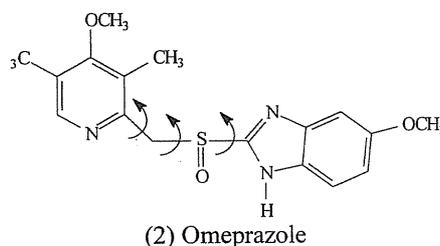
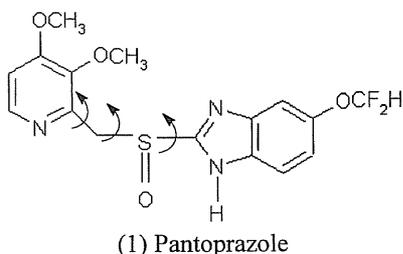
Neste trabalho, apresentamos um estudo teórico sobre a distribuição da densidade de cargas em clusters de germânio dopados com nitrogênio, para sistemas cristalinos e amorfos. O estudo foi desenvolvido utilizando clusters de germânios arranjados de forma "linear-unidimensional", "bidimensional" e "tridimensional" com uma estrutura do tipo diamante (*cfc*). Inicialmente os sistemas foram gerados em sua forma cristalina e em seguida foram permitidas distorções nas distâncias e ângulos de ligação de forma a simular uma estrutura amorfa. Os cálculos foram realizados empregando-se o método Hückel estendido. Exclusivamente para o sistema linear, os cálculos também foram realizados em nível Hartree-Fock com a utilização de pseudopotenciais de Hay e Wadt nos átomos de germânio e um conjunto de base 3-21G no átomo de nitrogênio. As ligações terminais da rede foram saturadas com átomos de hidrogênio usando um conjunto de base STO-3G especialmente modificada para compensar a diferença de eletronegatividade entre os átomos de hidrogênio e o germânio. As cargas atômicas foram avaliadas através dos métodos de Mulliken e CHELP. Quantitativamente as distribuições de cargas obtidas através de método *ab initio* são significativamente diferentes das obtidas pelo método Hückel. Para os sistemas unidimensionais observa-se, qualitativamente que as distribuições de cargas obtida em ambos os métodos apresentam a mesma tendência. Ou seja, para os sistemas cristalinos, as cargas de Mulliken e CHELP apresentam uma maior concentração ao redor da impureza e são pouco afetadas pelo tamanho da cadeia. No entanto para os sistemas amorfos, a concentração de carga aumenta com o tamanho da cadeia. Em ambos os sistemas, independente do método, a impureza adicionada provoca um efeito localizado de concentração de cargas ao seu redor que é efetivamente sentida pelos primeiros vizinhos. Para sistemas bidimensionais e tridimensionais o processo de localização de carga também se dá sobre a impureza, afetando a distribuição eletrônica somente na primeira esfera de coordenação ou no máximo atingindo os átomos da segunda esfera.

(CNPq, CENAPAD)

PANTOPRAZOLE AND OMEPRAZOLE: SYSTEMATIC CONFORMATIONAL ANALYSIS USING QUANTUM CHEMISTRY AND CHEMOMETRICS

Aline Thaís Bruni (PG), Márcia M.C. Ferreira (PQ), Munir S. Skaf (PQ)
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154, CEP:13083-970, Campinas, S.P.

In this work, a novel theoretical chemistry methodology was used to investigate conformational analysis of two drugs: pantoprazole and omeprazole. These drugs are substituted benzimidazoles which suppress acid-gastric secretion by H⁺, K⁺-ATPase enzyme inhibition. The number of points to be calculated is very large in a systematic search by conventional methods. In proposed methodology, the system dimension were minimized and the rotations were made in pair of angles. These angles are associated with the rotations around the single bonds, as indicated by arrows in the figures. Energy surfaces were obtained using AM1 semi-empirical method (Gaussian 94). The results were submitted to a chemometric analysis.



Principal Component Analysis (PCA) was then used to find the lowest-energy conformations for each molecule. For pantoprazole the method found a single minimum energy conformation ($E = -4.35$ kcal/mol). For omeprazole two different energy structures were obtained with approximately the same energy ($E = 1.43$ kcal/mol). Finally, a grid search was performed spanning the complete conformational space, and the same results were obtained. The number of calculation has decreased using chemometrics by 75%.

(CNPq, FAPESP)

**ELECTRON TRANSFER BETWEEN ADJACENT LAYERS IN
SELF-ASSEMBLED FILMS**

Vitor B.P. Leite¹ (PQ), Marysylvia Ferreira² (PQ), Osvaldo N. Oliveira Jr.³ (PQ)

¹Departamento de Física, IBILCE, UNESP, S. J. Rio Preto - SP

²PEMM, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro - RJ

³Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos - SP

vleite@df.ibilce.unesp.br

Electron transfer reactions play an important role on molecular engineering. Recent work has demonstrated that self-assembled ultra thin films of poly(p-phenylene vinylene) (PPV) precursor can be build up by alternation with an anionic polymer, such as poly(thiophene acetic acid) (PTAA) or a modified sulfonated C₆₀. On those films the PPV fluorescence is completely quenched. The mechanism for such process is believed to be a photoinduced electron transfer reaction taking place between the excited PPV(donor, D) and the polyanion or C₆₀ (acceptor, A), since in both cases, the spectral overlap required for a Forster type energy transfer process is not fulfilled. It has also been demonstrated that this electron transfer process can be mediated by the insertion of electronically inert separator bilayers, comprised of sulfonated polystyrene (PSS) and poly(allylamine hydrochloride) (PAH), between the D and A layers. As the number of bilayers is increased the unit quantum yield is gradually recovered. In this work a theoretical approach is used to study the fluorescence quantum yield of PPV as a function of the number of intercalated bilayers. The system is assumed to have an uniform distribution of Ds and As in each layer, and an electron transfer rate given by $T_{DA} = Z \exp(-\beta r)$ where r is the distance between D and A. The best fittings give the decay $\beta=0.10\pm0.05\text{\AA}^{-1}$, with the pre-factor $Z = 10^{10\pm0.5} \text{ s}^{-1}$. We compare this result with electron transfer results in other systems, such as DNA, and the implications are discussed.

(CNPq e FAPESP)

UM ESTUDO QSAR DA TOXICIDADE AQUÁTICA DE ANILINAS E NITROBENZENOS

Thais Fernanda Parreira (PG), Luciana Cunha Sabino (PG), Aline Thais Bruni (PG) e
Márcia M.C. Ferreira (PQ)
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154, CEP:13083-970, Campinas, S.P.

Este trabalho teve como objetivo estudar a toxicidade aquática de compostos que possam enquadrar-se nas categorias estudadas através da avaliação do parâmetro $LC_{50}^{(1)}$ – descrito como a concentração letal para 50% dos organismos submetidos a testes (*Poecillia reticulata*, - uma espécie de peixe tropical). Estes compostos são divididos em dois grupos:

- nitrobenzenos e seus derivados, com um total de 18 moléculas;
- anilinas e seus derivados, com um total de 17 moléculas.

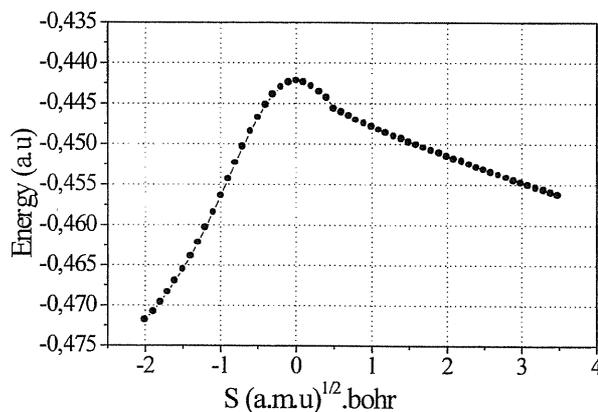
Os descritores utilizados na modelagem S-A (calor de formação, energias de HOMO e LUMO, cargas atômicas de potencial eletrostático e coordenadas do momento de dipolo) foram calculados utilizando o método semi-empírico AM1 implementado no programa Spartan. Além destes, usou-se o coeficiente de partição octanol-água⁽¹⁾. A etapa inicial correspondeu à avaliação da correlação dos descritores que representam o conjunto de dados. As melhores correlações foram obtidas com os valores de coeficiente de partição, energia do LUMO, calor de formação, coordenada X do momento de dipolo e a carga mais positiva no átomo de hidrogênio. Foram construídos dois modelos de regressão relacionando os descritores selecionados com o índice LC_{50} utilizando os métodos PCR (Principal Component Regression) e PLS (Partial Least Squares). Nos modelos otimizados para cada um dos grupos de compostos, o coeficiente de correlação encontrado foi superior a 0.9 e os valores estimados de LC_{50} , por validação cruzada, estavam em boa concordância com os valores experimentais (resíduos da ordem de 10%).

1. Verhaar, H.J.M.; van Leeuwen, C.J.; Hermens, J.L.M; *Chemosphere* (1992) **25**(4), 471.

**THE CARBONYL INSERTION REACTION INTO THE Pt-C BOND IN THE
HETEROBIMETALLIC $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{Ph}_3)_2(\text{CO})(\text{CH}_3)$ COMPOUND:
A THEORETICAL STUDY**

Willian R. Rocha(PG) and Wagner B. De Almeida(PQ)
Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM)
Departamento de Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil.
e-mail: willian@jupiter.qui.ufmg.br

The hydroformylation of olefins catalyzed by platinum complexes in combination with group 14 metal halides, forming a heterobimetallic catalytic system, is of great interest. As an example, catalyst precursors of the type *cis*-Pt(Cl)₂L₂ (L₂ = chiral or achiral phosphines), when combined with SnCl₂, have been shown to be highly active and selective in the hydroformylation of primary olefins¹, and recently have been used in the synthesis of aldehydes and alcohols, relevant for the perfumery industry, through the hydroformylation of naturally occurring terpenes.



In this work quantum mechanical calculations at the MP4(SDQ)/MP2 level of theory were carried out to investigate the energies and reaction mechanism for the carbonyl insertion reaction (second step in the olefin hydroformylation catalytic cycle), using a heterobimetallic $\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{PH}_3)_2(\text{CO})(\text{CH}_3)$

compound as a model catalytic species. The results shows that this reaction proceeds through a three-center transition state, with an activation energy of 26.4 kcal/mol, followed by an intramolecular rearrangement to the square-planar *cis*-Pt(SnCl₃)(PH₃)₂(MeCO) metal-acyl product. The analysis of the nature of the bonds and the electronic effects of ligands along the reaction coordinate (see fig. above) will be presented..

(CNPq, FAPEMIG, PADCT)

SEÇÃO DE CHOQUE DE FOTOIONIZAÇÃO PARA ÁTOMOS COM UM ELÉTRON DE VALÊNCIA VIA APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL E PSEUDOPOTENCIAIS

Romarly Fernandes da Costa (PG), Marco Aurélio Pinheiro Lima (PQ),

Luiz Guimarães Ferreira (PQ)

Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW – UNICAMP

Prédio D – Sala 39, Cidade Universitária – Caixa Postal 6165 13083-970 – Campinas – SP

Os estudos de fotoionização atômica e molecular têm sido objeto de grande interesse, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Recentemente, graças ao desenvolvimento de novas fontes de radiação de espectro contínuo (radiação de síncrotron, fontes de microondas, etc.), tornou-se possível a investigação detalhada da dinâmica dos elétrons de átomos e moléculas nos processos de interação com a radiação eletromagnética. Atualmente as pesquisas experimentais nesta área envolvem desde os átomos mais simples até as maiores moléculas, examinando um amplo conjunto de fenômenos físico-químicos. Estes últimos mostram estar relacionados a importantes setores da pesquisa aplicada: modelamento de lasers moleculares, estudo da separação de isótopos, perdas em plasmas confinados.

O grande desenvolvimento na área experimental e importantes aplicações na área tecnológica estimularam um considerável interesse por estudos teóricos de fotoionização. Neste contexto, nos motivamos a realizar este estudo através da utilização do formalismo dos Pseudopotenciais. A vantagem é que estes pseudopotenciais substituem o núcleo e os elétrons de caroço de modo que apenas a dinâmica dos elétrons de valência necessita ser descrita. Isto reduz a complexidade do problema a ser descrito e possibilita o estudo de átomos e moléculas mais sofisticados. Este formalismo já vem sendo usado, com considerável sucesso, no estudo de diversos problemas relacionados aos processos de espalhamento.

Neste trabalho visamos verificar em particular a viabilidade da utilização do formalismo dos pseudopotenciais, de modo a estabelecer a transferibilidade dos mesmos, no cálculo da seção de choque de fotoionização para átomos com um elétron de valência, via Aproximação da Densidade Local. Para tanto, utilizaremos os pseudopotenciais inicialmente introduzidos por Bachelet, Hamann e Schlüter, comparando os resultados obtidos a partir desta aproximação com aqueles fornecidos por um cálculo “all-electron”. A igualdade dos resultados definirá a viabilidade da utilização destes pseudopotenciais no entendimento dos processos de interação de átomos e moléculas com a radiação eletromagnética.

(CNPq e FINEP)

POSSIBLE RADIAL POLARONS IN CARBON NANOTUBES

Marcos Veríssimo Alves (PG), Belita Koiller (PQ) and Rodrigo B. Capaz (PQ)
Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Caixa Postal 68528, Rio de Janeiro 21945-970 RJ Brazil

Mário Sérgio Mazzone (PG) and Hélio Chacham (PQ)
Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais
Caixa Postal 702, Belo Horizonte 30123-970 MG Brazil

Carbon nanotubes (NTs) are a novel class of materials which can be viewed as a piece of a graphene sheet rolled up to make ends meet so as to form a tube, with interesting electrical and mechanical properties. The electronic properties of such a tube are defined by integer multiples of primitive unit translation vectors of the graphene sheet.

We perform analytical calculations and numerical simulations for determining the behavior of the elastic energy of a carbon NT subjected to a radial compression uniformly distributed along the tube axis. Analytical calculations are made assuming that continuum elasticity theory applies for NTs, yielding a quadratic behavior for the elastic energy of the NT with respect to the deformation, ϵ , in the limit of small deformations.

Numerical calculations are performed using SIESTA [1], a computer code for density functional calculations with pseudo-atomic localized orbitals for periodic systems. Our calculated total energy results for a (10,0) semiconducting NT agree qualitatively with the analytical results, showing the same quadratic behavior for small values of the deformation ϵ . We also look at the behavior of the band edge states with respect to the radial deformation. Our results show a linear decrease of the LUMO with increasing ϵ , whereas the HOMO remains practically constant.

This combination of a quadratic increase in elastic energy with a linear decrease in the LUMO energy can give rise to a spontaneous localized deformation of the NT if an extra electron is introduced, i.e. a radial polaron. We explore this possibility using a simplified energy functional of the electron wavefunction and deformation. Minimization of this functional yields a set of nonlinear equations. The parameter space of this set of equations is then explored.

[1] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996); *Int. J. Quant. Chem.* **65**, 453 (1997).

TIGHT-BINDING TOTAL ENERGY METHOD APPLIED TO POLYACETYLENE

Diana E. Tulyarot (PQ), Belita Koiller (PQ) and Rodrigo B. Capaz (PQ)
Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Caixa Postal 68528, Rio de Janeiro 21945-970 RJ Brazil

The discovery in 1979 that polyacetylene (PA) could be doped up to high degrees of conductivity has initiated an era of extremely active research on this and related materials with attractive electrical and/or optical properties, so-called conjugated polymers. Among these, the PA chain, particularly the *trans*-PA (TPA) configuration, has been the subject of extensive theoretical and experimental investigation.

The tight-binding total energy (TBTE) method has become increasingly popular in the last ten years as an intermediate description between classical potentials and fully quantum-mechanical *ab-initio* methods to describe structural and dynamical properties of semiconductors. It consists in separating the total energy in electronic and repulsive contributions. The electronic part is calculated by adding the occupied eigenvalues of the tight-binding Hamiltonian and therefore incorporates a quantum mechanical description of bonding. The repulsive part is usually a two-body functional which takes into account in an empirical way the core-core and overlap repulsions. Although originally developed for semiconductors, the TBTE method has been extended to describe carbon nanostructures and, more recently, hydrocarbons by Horsfield *et al* [1].

In this work we explore the possibility of using the TBTE method within the Horsfield parametrization to describe structural and electronic properties of conjugated polymers, more specifically PA. Our focus will be in comparing the TBTE predictions with existent experimental or theoretical results. Our results show excellent agreement with *ab-initio* calculations and experimental measurements regarding the energetics, geometry and elastic properties of different PA isomers, indicating that the TBTE can a useful technique in the study of conjugated polymers.

1. A. P. Horsfield, P. D. Godwin, D. G. Pettifor, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **54**, 15773 (1996).

(CNPq, FAPERJ, CLAF and PRONEX-MCT)

ESTUDO DA ISOMERIA CIS E TRANS DE UM COMPLEXO DE CROMO III POR MÉTODOS AB INITIO, SEMI-EMPÍRICO E ANÁLISE VIBRACIONAL

*Alexandre Nelson Martiniano Carauta (PG) e Paulo Corrêa de Mello (PQ).
Centro Técnico e Científico da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Rua Marquês de São Vicente, 225 - 22453-900 - Rio de Janeiro - RJ*

O presente trabalho tem como objetivo estudar os espectros eletrônico e vibracional dos isômeros cis e trans do complexo de cloreto de bis etilenodiamin difluoro cromo(III), através de cálculos ab initio ROHF/MP2, semi-empírico ROHF/INDO1 e AM1. A determinação das origens das transições nos espectros infravermelho e eletrônico, embora diversos estudos já tenham sido realizados em complexos similares, ainda deixam dúvidas, uma vez que os espectros apresentam muitas sobreposições de bandas e acoplamentos de modos vibracionais.

Análises preliminares dos esqueletos dos complexos estudados mostram que o isômero cis tem uma simetria octédrica ligeiramente distorcida, correspondendo ao grupo C_{2v} , com representação vibracional $\Gamma_v = 6A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 4B_2$. O isômero trans apresenta simetria D_{4h} com representação vibracional $\Gamma_v = 2A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$. Diferenças de aproximadamente 50 cm^{-1} entre os estiramentos assimétricos $A_{2u}(\text{Cr-F})$ para o trans e $B_2(\text{Cr-F})$ acoplado para o cis foram encontrados.

Cálculos ROHF/INDO1 apresentam para o cis $E(\text{SCF}) = -112,9935$ hartrees e para o trans $E(\text{SCF}) = -113,2350$ hartrees, mostrando uma maior estabilidade do complexo trans em relação ao cis. Cálculos CI mostram para a primeira transição $d \rightarrow d$ $\nu_1 = 23612 \text{ cm}^{-1}$, para o isômero cis, e $\nu_1 = 25459 \text{ cm}^{-1}$, para o isômero trans, resultados estes que estão em bom acordo com os dados experimentais

Cálculos ab initio ROHF/MP2, semi-empírico ROHF/AM1 e a análise vibracional completa estão em curso.

Referências Bibliográficas:

- O.V. Sizova, V.I. Baranovski and A.I. Panin, *Spectrochimica Acta part A* **54** (1998), 1601-1605.
- B.J. Duke and L. Random, *Journal of Chemical Physics* **109**, (1998), 3352-3359.
- M.W. Schmidt et al, *Journal of Computational Chemistry* **14**, (1993), 1347-1363.
- F. Teixidor, J. Casabó and A. Solans, *Journal of Chemical Education* **64**, (1987), 461-462.

(CNPQ)

**ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS FUROCUMARINAS:
RELAÇÕES ESTRUTURA ATIVIDADE**

Louraine C. Melo (PG); Paulo M. V. B. Barone (PQ)
Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora,
Campus Universitário, 36036-330, Juiz de Fora, MG

As furocumarinas, compostos derivados das cumarinas por adição de um grupo furano, têm muitos efeitos biológicos conhecidos, entre os quais ação como antibióticos, drogas antitumorais e na repigmentação da pele em doenças como vitiligo. Alguns desses compostos são também suspeitos de induzir carcinogênese química. O mecanismo de ação citotóxica das furocumarinas é bastante simples, envolvendo intercalação no DNA, enquanto outras famílias de drogas possuem mecanismo de ação multimodal. Portanto, estes compostos são interessantes para estudos de relações estrutura-atividade antitumoral.

Nesse trabalho, estudamos a geometria molecular, as propriedades eletrônicas no estado fundamental e simulamos o espectro de absorção de uma série de furocumarinas, utilizando os métodos semi-empíricos PM3 e ZINDO/CI com parametrização espectroscópica. Usamos para os cálculos das transições eletrônicas a geometria otimizada com o PM3 e cerca de 200 configurações para excitações simples. Estes espectros são particularmente importantes, uma vez que as furocumarinas podem ser ativadas usando luz ultravioleta (fotoquimioterapia). O estudo inclui 19 moléculas neutras e também seus íons em estados de carga ± 1 e ± 2 , com o objetivo de investigar as mudanças na estabilidade molecular devido à adição/remoção de elétrons, pois os processos de transferência de carga são de grande importância em mecanismos biológicos.

Os resultados indicam que a adição de um grupo metoxi diminui significativamente o valor do calor de formação, o que implica em aumento na estabilidade dos compostos estudados. Uma comparação entre o valor do calor de formação para as moléculas neutras e seus íons indica que estes compostos são bons aceitadores para um elétron. Por outro lado, a adição de um segundo elétron ou a perda de elétrons torna as furocumarinas menos estáveis. Os espectros de absorção mostram que o limiar e o pico de absorção podem ser deslocados para energias menores, em decorrência da adição de grupos laterais e das diferentes posições do anel de furano na molécula. Esse fator pode ser relevante para a atividade biológica, tendo em vista a foto-ativação necessária para a quimioterapia de câncer à base de furocumarinas.

(FAPEMIG, CNPq e CAPES)

**OTIMIZAÇÃO DE POTENCIAIS COMPLEXOS ABSORVENTES EM
DINÂMICA DE NÚCLEOS**

L. S. Costa (PG) e T. M. Rocha Filho (PQ)
Instituto de Física - Universidade de Brasília - DF

Tem sido crescente o interesse e a importância da utilização de potenciais complexos absorventes (PCA) no estudo de espalhamento dependente do tempo desde que este método foi introduzido com o objetivo de se evitar reflexões artificiais de fronteira em malhas finitas. Este método pode ser aplicado tanto em problemas dependentes como independentes do tempo.

No entanto, de vemos observar que a introdução do PCA reduz, embora não elimine completamente, as reflexões nas bordas, pois qualquer gradiente de potencial produz reflexões. Alguns estudos sobre as taxas de transmissão e reflexão dos PCA's já se encontram na literatura para potenciais monomiais.

No presente trabalho, ampliamos o estudo das propriedades de reflexão e transmissão de diferentes tipos de potenciais complexos absorventes. Realizamos este estudo por meio da propagação do pacote de onda usando o método de separação de operadores e da representação pseudo-espectral de operadores para o cálculo da ação do operador de evolução temporal.

(CAPES e CNPq)

CHAVEAMENTO LÓGICO COM USO DE BIPÓLARONS EM POLIPIRROL

*Cleber da Silva Pinheiro (PG), Paulo Hora Acioli (PQ) e Geraldo Magela e Silva (PQ).
Instituto de Física – Campus Universitário Darcy Ribeiro - Caixa Postal 04455
Universidade de Brasília, Asa Norte, Brasília – D.F. – C.E.P. 70910-970 - Brasil*

A dinâmica de bipólarons em polipirrol é estudada numericamente através da combinação do modelo PPP (Parr-Pariser-Pople) com o modelo SSH (Su-Schrieffer-Heeger) estendidos para incluir os efeitos de um campo elétrico externo e os parâmetros de impureza das moléculas de chaveamento. Um termo de quebra de simetria tipo Brazovskii-Kirova (BK) é introduzido. A simulação numérica é feita através da discretização do tempo, resolvendo-se de maneira auto-consistente as equações de movimento acopladas de fônons e das funções de onda dos elétrons π dentro da aproximação Hartree-Fock (HF) irrestrita dependente do tempo. A evolução temporal da carga na cadeia é analisada. A transferência de carga através dos sítios que funcionam como chave lógica é determinada.

(CNPq/CAPES)

INFLUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE CHAVES MOLECULARES

Anderson da Silva Moreira (PG), Sócrates O. Dantas (PQ), Paulo M. V. B. Barone (PQ)
Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora,
Campus Universitário, 36036-330, Juiz de Fora, MG

Nesse trabalho, estudamos a modulação da condutividade de um oligômero de poliacetileno por meio de mudanças conformacionais reversíveis produzidas por campos elétricos variáveis. Para conseguir esse efeito, é necessário adicionar à cadeia do polímero grupos laterais capazes de participar de processos de transferência de cargas, produzindo mudanças na conformação e nas propriedades elétricas do material.

O modelo de chave molecular estudado foi constituído de um oligômero de poliacetileno com grupos doador/aceitador derivados das cumarinas. Os cálculos de estrutura eletrônica e conformacional destes sistemas moleculares foram efetuados usando os métodos semi-empíricos AM1 e PM3, na ausência de campo elétrico externo, e AM1, com campo elétrico. Para construir um modelo de chave baseado na transferência de cargas através da cadeia, o interesse é que um dos grupos laterais seja aceitador e o outro doador de elétrons, ou que ao menos o custo energético para a transferência seja baixo. Assim, estudamos 13 diferentes derivados da cumarina, nos estados neutro e ionizado (carga ± 1) para verificar o caráter aceitador ou doador de elétrons.

Os dispositivos foram contruídos com uma cadeia contendo 14 átomos de carbono e diferentes grupos laterais. A conformação molecular mais estável dos dispositivos estudados não é planar. Estudamos a distribuição espacial dos orbitais HOMO e LUMO do dispositivo na ausência de campo elétrico, com o objetivo de verificar a possibilidade de transferência de carga entre esses orbitais. Utilizando diferentes grupos laterais derivados das cumarinas, foram observados orbitais com localização que permite transferências de carga entre a cadeia de poliacetileno e um dos grupos, assim como entre os dois grupos laterais. Estes resultados sugerem que alguns dos compostos estudados satisfazem aos requisitos necessários para funcionar como dispositivos de chaveamento. O efeito do campo elétrico externo sobre os dispositivos é estudado, mostrando a transferência de carga, as modificações conformacionais e a variação da condutividade da cadeia de poliacetileno.

(FAPEMIG, CNPq e CAPES)

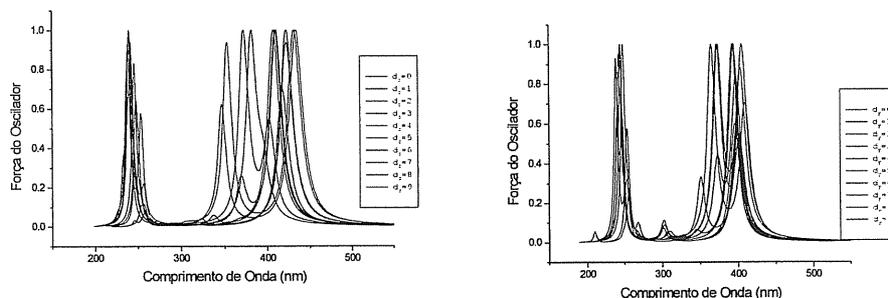
ESTUDO DO DESVIO DO λ_{\max} EM FILMES DE DERIVADOS DE TETRACARBOXIDIIMIDO PERILENO (TCDP)

L. G. Macedo (PG) e Milan Trsic (PQ)

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, C.P. 780, 13560-970, São Carlos, SP

O efeito do empacotamento na cor dos pigmentos é um fenômeno observado em uma vasta classe de compostos. Talvez a sua manifestação mais representativa seja encontrada na classe de compostos derivados do perileno, investigada por Klebe, Graser e Hädicke^{1,2}. Entretanto, a cristalocromia não é o único fenômeno interessante dos perilenos: além desta propriedade óptica, é um fotocondutor na região do visível. A compreensão da origem do deslocamento do λ_{\max} aliada à sua fotocondutibilidade é mister na possível aplicabilidade de filmes de TCDP em novas tecnologias.

O modelo utilizado inicialmente com um dímero de perilenos paralelos entre si tentou reproduzir dados experimentais partindo da idéia de recobrimento de área utilizando-se o programa ZINDO. Observou-se que nos dímeros, o λ_{\max} oscila em cerca de 400 nm (ver figura 1 e 2), contrastando os valores experimentais que encontram em cerca de 600 nm. Com um modelo de trímeros (sendo um perileno pertencente à uma fileira vizinha), não somente se foi possível atingir este comprimento de onda como também, à princípio, superá-lo, sugerindo que a idéia de recobrimento de área é apenas pragmática e insuficiente na explicação do fenômeno. Portanto os perilenos pertencentes à fileiras unidimensionais vicinais são importantes na absorção em comprimentos de onda maiores.



Figuras 1 (esquerda, acima) e 2: Espectros teóricos de um dímero de tetracarboxidiimido perileno cujos anéis perilenicos estão paralelos e distantes entre si 3,5Å com deslocamentos relativos ao eixo menor (esquerda) e maior (direita). Observe a oscilação em torno de 400 nm devido à existência de nodos nos orbitais moleculares dos perilenos.

¹ Klebe, G.; Graser, F.; Hädicke, E.; Berndt, J.; *Acta Crystallogr.* (1989) **B45**, 69-77

² Hädicke, E.; Graser, F.; *Acta Crystallogr.* (1986) **C42**, 189-195

DESENVOLVIMENTO DE ANALISADORES DE ELÉTRONS DO TIPO MÖLLENSTEDT

Leonardo Esteves da Silva¹ (IC), Carlos Alberto Lucas^{1,2} (PG) e Gerardo Gerson Bezerra de Souza¹ (PQ)

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química (mosquitobr@hotmail.com, gerson@iq.ufrj.br)

²Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química (lucas@iq.ufrj.br)

Analísadores de elétrons são componentes essenciais de diversas técnicas espectroscópicas utilizadas no estudo da estrutura eletrônica de gases e sólidos, tais como a Espectroscopia Auger, ESCA e de Perda de Energia de Elétrons. Os analisadores atuam na separação de elétrons (emitidos ou espalhados) segundo a sua energia. O analisador do Tipo Möllenstedt é basicamente uma lente eletrostática (Einzel) composta por duas partes distintas: A “caixa” do analisador, cilíndrica; e os “eletrodos” cilíndricos do analisador. Segundo a aplicação de tensão nestes componentes, definem-se o analisador Möllenstedt de comportamento simétrico, de tensões iguais nos eletrodos (campo elétrico simétrico) e o analisador Möllenstedt de comportamento assimétrico, de tensões diferentes nos eletrodos (campo elétrico assimétrico). O modelo de analisador assimétrico poderá trazer algumas imediatas vantagens operacionais e funcionais em relação ao modelo simétrico. Uma possível vantagem com relação a instrumentação, seria a redução da necessidade de movimentar peças do analisador sob alto-vácuo. Utiliza-se um programa de simulação de “óptica de partículas”: O *SIMION3D-6.0-Idaho National Engineering Laboratory*. Este programa e possui diversos recursos para a realização das modelagens de componentes e do estudo do comportamento dos elétrons imersos em um campo elétrico, permitindo verificar a configuração dos campos elétricos e a visualização das trajetórias dos elétrons. Assim estudos sistemáticos de sistemas complexos são realizados em, relativamente, curto prazo.

O modelo adotado neste experimento, utiliza parâmetros simplificados para as simulações do feixe de elétrons, bem como os da geometria adotada. Os mesmos são atribuídos a uma superfície de corte longitudinal da geometria real do componente simulado e uma tentativa de representação de feixes de elétrons com dimensões finitas. Assim, realizam-se estudos para obtenção de dados de focalização e para separações entre feixes de elétrons que apresentam uma determinada variação de energia (ΔE).

A partir do “know-how” adquirido pelo nosso grupo na utilização de versões antigas do SIMION, para o desenvolvimento de analisadores de elétrons, bem como o de outros tipos de componentes na área de espectroscopia, simulações extensivas são realizadas, modelando-se a geometria do componente a ser estudado em função de sua aplicação. Obtém-se então dados para a realização de simulações de modelos cada vez mais complexos. Os dados obtidos são bastante confiáveis e precisos para avaliação da funcionalidade dos componentes em diversas condições de uso, como demonstrado em modelagens anteriormente realizadas.

O SIMION6.0 permite que a simulação possa ser efetuada com uma ótima variação dos diversos parâmetros de simulação. O desenvolvimento de programas como o SIMION possibilitam uma renovação e inovação dos equipamento e componentes empregados em espectroscopia, e o desenvolvimento das análises e medições realizadas ao mesmo tempo das simulações e posterior utilização de novos equipamentos de alta qualidade, construídos no Laboratório de Impacto de Fótons e Elétrons (LIFE – UFRJ).

**DIFFUSION OF SIMULATED WATER: ANOMALIES IN STRETCHED WATER
AND IN WATER IN POLYMER GELS**

Paulo Augusto Netz (PQ)
Depto. Química da ULBRA
Márcia Barbosa (PQ)
Instituto de Física da UFRGS

Water should be considered a very complex fluid, despite of its very simple chemical structure. It behaves anomalously in several features: water expands on freezing, there is a maximum in the density at the temperature of 4°C, a minimum in the isothermal compressibility at 46°C, among several other features. The complex behavior of water is linked to collective phenomena and therefore a very important subject of investigation in computer simulations. We have used microcanonical (NVE) and canonical (NVT) molecular dynamics simulations of SPC/E water under several conditions of density and temperature and also water interacting with polymer gels (polyacrylamide) in many concentrations. The thermodynamic conditions corresponds to the region of normal temperature and slightly supercooled water and water under tension (negative pressures). The diffusion coefficient has a peculiar behavior with the density: for a normal liquid we expect that the diffusion coefficient, if followed in an isotherm, should increase by decreasing density. Water however as a striking different behavior: we found that the diffusion coefficient decreases with decreasing density. At very low densities, however, it turns to increase again. The minimum of diffusion coefficient along the isotherms depends on the temperature. In the opposite direction (higher densities) the diffusion coefficient was found to show maxima along isotherms. Both extrema in the diffusion seems to be not entirely linked to thermodynamics, but are partially of kinetic nature. The effect of polymer gels (with strongly polar polymer chains) is similar to the effect of stretching, enhancing the local structure and in this way reducing the mobility.

(FAPERGS)

**MODELAGEM MOLECULAR DA ALQUILAÇÃO DESRACEMIZANTE
EM ENAMINAS QUIRAIS***Doriane Sachetto (IC), Eduardo Rolim de Oliveira (PQ)**IQ UFRGS**Paulo Augusto Netz (PQ)**DQ ULBRA*

A alquilação desracemizante foi inicialmente desenvolvida por d'Angelo et al. [1], tendo sido aplicada em várias sínteses de cetonas oticamente puras. A indução assimétrica nestas reações foi inicialmente explicada com a utilização de cálculos ab initio realizados por Sevin et al [2]. Neste estudo foi mostrada que a conformação mais estável ao redor da ligação C*-N apresenta o hidrogênio ligado ao carbono assimétrico no plano da dupla ligação. Devido a efeitos de impedimento estérico, espera-se o ataque eletrofílico na face oposta àquela ocupada pelo grupo fenila. Esta mesma reação foi também estudada por Houk et al [3], o qual, com base em cálculos ab initio e mecânica molecular, mostrou que o produto esperado será aquele resultante do ataque axial ao conformero mais estável. Com base nestes trabalhos, estudamos a reação de alquilação desracemizante de enaminas diastereoisoméricas com metilvinilcetona (Tenius et al. [4]), mediante mecânica molecular e métodos semi-empíricos, visando esclarecer o papel do efeito estérico e a geometria e energia do estado de transição e desta forma explicar o diferenciado excesso diastereoisomérico na alquilação das enaminas. Uma análise conformacional bem como um mapeamento dos orbitais HOMO na superfície de densidade eletrônica (HOMO-Map, o qual permite distinguir as regiões mais propícias ao ataque eletrofílico), foram realizadas nos dois diastereoisômeros relevantes (enaminas RR e SR), mostrando-se que em ambos os casos o conformero mais estável apresenta a isopropenila em posição pseudo-equatorial e que o nitrogênio não apresenta conformação planar. Além disso a posição da fenila no conformero mais estável da enamina SR favorece o ataque axial na face Si e bloqueia o ataque axial na face Re (no conformero menos estável), explicando desta forma o elevado excesso diastereoisomérico. Para o isômero RR os resultados não são tão conclusivos, parecendo indicar uma quase indiferenciação do ataque.

- [1] d'Angelo, J.; Desmaële, D.; Dumas, F.; Guingant, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 459.
- [2] Sevin, A.; Masure, D.; Giessner-Prettre, C.; Pfau, M. *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 552.
- [3] Houk, K. N.; Lucero, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 826-827
- [4] Tenius, B. S. M.; de Oliveira, E. R.; Ferraz, H. M. C. *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 633.

(Propesq-UFRGS, FAPERGS)

ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA DE CROMÓFOROS ORGÂNICOS PARA ÓPTICA NÃO-LINEAR

Francisco Manoel dos S. Garrido (PQ) e Luciana Jansen de O. Figueiredo (PQ)***

** Departamento de Química Inorgânica/Instituto de Química/UFRJ*

*** Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular/Instituto Oswaldo Cruz/FIOCRUZ*

A óptica não-linear vem sendo considerada, nas últimas décadas, como um campo promissor e com importantes aplicações no domínio da opto-eletrônica e da fotônica. Dispositivos eletro-ópticos de alta performance para aplicações em telecomunicações e informação óptica são baseados em materiais com intensas propriedades ópticas não-lineares. Neste campo, cromóforos orgânicos têm se destacado. Para serem utilizados em eletro-óptica ou como duplicadores de frequência, os materiais precisam apresentar boa estabilidade térmica e química e baixa perda óptica além de altas não-linearidades.

Neste trabalho são explorados dados experimentais de estabilidade térmica de 21 cromóforos orgânicos com coeficientes de hiperpolarizabilidade molecular de segunda ordem descritos na literatura. Uma análise detalhada da estabilidade térmica destes cromóforos envolve múltiplos fatores, e por isso utilizou-se análise quimiométrica para relacionar variáveis químicas aos dados experimentais de estabilidade térmica.

As variáveis físico-químicas escolhidas foram: Calor de formação, comprimentos de ligação selecionados, Momento dipolar, carga sobre sítios selecionados e as Energias dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Estas variáveis foram obtidas com cálculos semi-empíricos de orbitais moleculares (AM1-MOPAC7).

A análise quimiométrica foi feita por análise de Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de Clusters (HCA), trabalhando-se com o pacote ARTHUR, e foram utilizados dados autoescalados.

Os resultados obtidos foram muito interessantes, especialmente os de Análise de Componentes Principais (PCA). As variáveis de maior peso na separação em grupos observada em PCA foram: Momento dipolar, Energia do LUMO, comprimento de ligação do grupo doador, Calor de formação, carga sobre o sítio doador e temperatura de decomposição. A segunda componente principal (PC2) mostra claramente uma separação em dois grupos que refletem a diferença na estabilidade térmica e o tipo de grupo doador. A análise hierárquica de clusters (HCA) agrupa cromóforos que são relacionados pelo tipo de grupo doador e também pelo tipo de grupo aceptor de densidade eletrônica.

Em conclusão, essa análise evidencia a relação entre variáveis químicas estruturais e eletrônicas e a estabilidade térmica deste conjunto de cromóforos com propriedades ópticas não-lineares.

(CAPES, CNPq, FUJB, FAPERJ, FIOCRUZ)

**MODELAGEM DA FORMAÇÃO DE CLATRATOS POR MÉTODOS SORPTIVOS
UTILIZANDO DINÂMICA MOLECULAR**

Mauro dos Santos de Carvalho (PG)

*Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras,
Campus da UFLA – Lavras – MG*

*Oswaldo Barcia (PQ), Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ)
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro*

Edwin Weber (PQ)

Technische Universität Freiberg

Joachim Bargon (PQ)

Universität zur Bonn

Clatratos podem ser obtidos em laboratório, através de vários processos, sendo os mais importantes os métodos conhecidos como co-cristalização e sorptivos. Nestes últimos, a interação entre as entidades químicas ocorre na interface sólido – gás. A detecção da formação de clatratos por processos sorptivos permite a construção de sensores químicos específicos e de alta sensibilidade analítica.

Para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas é de grande importância o entendimento do processo operante na formação do clatrato. Além de possibilitar o entendimento do fenômeno, a modelagem permitirá a obtenção de parâmetros qualitativos e quantitativos, que servirão de base analítica para o processo de detecção e caracterização de compostos ou de misturas em fase gasosa.

Um modelo de simulação computacional baseado em mecânica e dinâmica molecular é apresentado, fornecendo uma proposta em nível molecular para o processo. Os resultados obtidos com um campo de força genérico, para compostos orgânicos, mostraram uma forte dependência dos parâmetros cristalográficos da fase sólida e do processo de atribuição de cargas empregado. Os resultados da simulação para compostos onde não ocorre transferência de cargas puderam ser correlacionados à formação de aglomerados localizados em regiões de falhas cristalográficas e da natureza das interações intermoleculares, dependentes da constituição das entidades químicas envolvidas.

(CNPq)

ESTUDO AB INITIO DA DEAMINAÇÃO DA CITOSINA POR ANIDRIDO NITROSO: IMPLICAÇÃO EM MUTAÇÕES GENÉTICAS

J.R. Sambrano^{1*} (PQ), A. R. de Souza² (PQ), J. J. Queral³ (PQ), N. H. Morgon⁴ (PQ)

¹Departamento de Matemática, Universidade Estadual Paulista

C.P. 473, 17030 360 Bauru, SP, Brasil

²Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista,

C.P. 473, 17030 360 Bauru, SP, Brasil

³Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I,

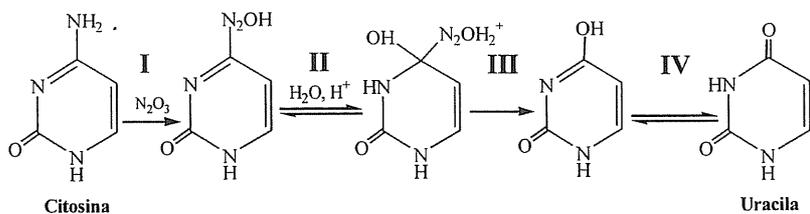
Apartat 224, 12080 Castelló, Spain

⁴Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,

C.P. 6154, Campinas, SP, Brasil

O anidrido nitroso, N_2O_3 , pode participar em reações de nitrosação de aminas primárias e de bases nucleicas presentes no DNA, ocasionando danos ao DNA via deaminação. A deaminação da citosina, adenina, guanina e 5-metilcitosina forma, hipoxantina, xantina e timina, respectivamente. A deaminação nitrosativa ocorre via substituição aromática nucleofílica favorecida pelo grupo de saída: $-N_2OH_2^+$, e pode levar a uma mutação genética, sendo a mais relevante: $G:C \rightarrow A:T$. Esta mutação é potencialmente importante, pois tem sido observada em um grande número de doenças incluindo hemofilia, retinoblastoma, Alzheimer e câncer, e pode ocorrer através da deaminação da guanina ou da citosina. O objetivo do presente trabalho é o de caracterizar teoricamente o processo de deaminação da citosina, o qual não está bem estabelecido. Deste ponto de vista, simulação computacional foi desenvolvida utilizando os programas GAUSSIAN94 e SCRFPAC com o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31++G**. A rotina SCRFPAC, adicionada ao GAUSSIAN94, foi utilizada para incluir os efeitos do solvente (contínuo) representado pela constante dielétrica $\epsilon = 78,4$ (água). O mecanismo da reação pode ser dividido em quatro etapas (Fig 1). Na primeira (I) temos o ataque da molécula de N_2O_3 ao grupo $-NH_2$ da citosina. Na segunda etapa (II) temos o ataque da molécula de água e do íon H^+ ao grupo N_2OH . Na terceira etapa(III), a saída do grupo $N_2OH_2^+$ e H^+ finalizando em um tautomerismo ceto-enólico envolvendo a molécula de uracila (quarta etapa). Em cada etapa do processo foram caracterizados os pontos de mínimo e estados de transição. O mecanismo proposto para a deaminação da citosina está em boa concordância com os resultados obtidos experimentalmente, o qual pode indicar uma possível explicação para a mutação $G:C \rightarrow A:T$.

Fig. 1



(FUNDUNESP/UNESP, FAPESP e “Programa de colaboración científica con Iberoamérica” financiado pelo Ministerio de Educação e Cultura da Espanha; Projeto: 8i051).

**ANÁLISE TEÓRICA DO EFEITO DO SOLVENTE NA TRANSFERÊNCIA
INTRAMOLECULAR DO PRÓTON NA α -ALANINA EM MEIO AQUOSO E
SOLVENTES ORGÂNICOS**

G. F. Nóbrega¹ (IC), J.R. Sambrano^{1*} (PQ), A. R. de Souza² (PQ), J. J. Queral³ (PQ)

¹Departamento de Matemática, Universidade Estadual Paulista,
C.P. 473, 17030 360 Bauru, SP, Brasil

²Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista,
C.P. 473, 17030 360 Bauru, SP, Brasil

³Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I,
Apartat 224, 12080 Castelló, Spain

As proteínas são constituídas por amino-ácidos e formam parte dos componentes estruturais e são elementos ativos das células. O interesse em estudar os aspectos eletrônicos e estruturais destas biomoléculas é devido, principalmente, à correlação entre estes aspectos e sua atividade biológica. Os amino-ácidos são as biomoléculas básicas para a síntese das proteínas e podem existir na forma zwitteriônica, quando no estado cristalino, ou em solução aquosa. Deste ponto de vista, realizou-se um estudo teórico dos efeitos do meio nas propriedades conformacionais, energéticas e do estado de transição entre a forma neutra e a zwitteriônica, para a transferência intramolecular do átomo de hidrogênio no amino-ácido α -alanina ($\text{H}_2\text{NCHCH}_3\text{COOH}$). A análise do efeito solvente sobre as propriedades energéticas e conformacionais de biomoléculas é de fundamental importância, visto que o solvente pode participar ativamente em diversos processos químicos e bioquímicos, como por exemplo, no equilíbrio químico, mecanismos de reações e também nas propriedades moleculares. A análise mecânica quântica foi realizada utilizando o pacote computacional GAUSSIAN94 e SCRFAC adicionado ao GAUSSIAN94. A simulação computacional foi desenvolvida em nível *ab initio* utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (TFD) com o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31++G**. O solvente foi considerado como um contínuo representado pelas constantes dielétricas $\epsilon = 78,4$ (água), 35,9 (acetonitrila), 24,30 (etanol), 2,38 (tetracloreto de carbono).

(FUNDUNESP/UNESP, FAPESP e “Programa de colaboración científica con Iberoamérica” financiado pelo Ministerio de Educação e Cultura da Espanha; Projeto: 8i051).

ELASTIC ELECTRON SCATTERING BY CO₂ AND CH₄ IN THE INTERMEDIATE ENERGY RANGE

I. Iga[†] (PQ), M.G.P Homem[†] (PG), L.E. Machado[†] (PQ) and L.M. Brescansin[#] (PQ)

[†]Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

[†]Departamento de Física, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

[#]Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, 13083-970, Campinas, SP, Brasil

Elastic electron scattering by CO₂ and CH₄ is one of the fundamental processes in planetary atmospheres, gaseous discharge and radiation interaction with matter. Therefore, it is not surprising that a large number of theoretical and experimental studies has been carried out over the last decades. Nevertheless, most of those studies have been carried out at incident energies up to 100 eV. Above this energy, both theoretical and experimental results of elastic differential (DCS), momentum-transfer (MTCS) and integral (ICS) cross sections are scarce. It is well known that absorption effects play important role on elastic electron-molecule scattering in the intermediate energy range (from ionization threshold to a few hundreds eV). Although the main features of these effects are known, taking them into account in an *ab initio* treatment of electron-molecule scattering is a very difficult task. Recently, Lee and Iga [1] have applied a complex optical interaction potential consisting of static, exchange, correlation-polarization plus absorption contributions, derived from a fully molecular near-Hartree-Fock SCF wavefunction, to study the elastic electron scattering by nitrogen molecule in a wide (20 - 800 eV)-energy range. The comparison between the calculated DCS with experimental results available in the literature is very encouraging, so the extension of this method to small polyatomic molecules is clearly of interest. The experimental absolute DCS and ICS in the intermediate energy range will serve as an efficient test of this theoretical model.

In this work, we report a joint theoretical and experimental study on electron scattering by CO₂ and CH₄ in the intermediate energy range. Calculated and measured elastic DCS, ICS and MTCS at electron impact energies ranging from 100 to 500 eV will be presented during the Symposium, alongwith other theoretical and experimental data available in the literature.

Reference

[1] M.-T. Lee and I. Iga; *J. Phys. B:At. Mol. Opt. Phys.* **32** 453 (1999).

(CNPq, FAPESP, FINEP-PADCT and CAPES-PADCT)

NANOTUBOS E FULERENOS DE NITRETO DE BORO: CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Simone S. Alexandre (PG), Mário S. Mazzoni (PG) e Hélio Chacham (PQ)
Departamento de Física, ICEX, UFMG, C. P. 702,30161

Desde a descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima em 1991 [1], intensa pesquisa tem sido feita sobre esta nova classe de materiais, que possuem novas e interessantes propriedades eletrônicas e estruturais. Além dos nanotubos de carbono, outros compostos estão sendo utilizados para produzirem tubos similares. Em especial, foram produzidos nanotubos de BN [2].

Neste trabalho aplicamos cálculos de primeiros princípios [3] ao estudo de propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos e fulerenos de nitreto de boro, em especial investigamos propriedades de um fulereno proposto por nós, o $B_{36}N_{36}$. Os cálculos mostraram que o $B_{36}N_{36}$ é energeticamente menos favorável do que o C_{60} , quando ambos são comparados com os nanotubos. Por outro lado, $B_{36}N_{36}$ apresenta um gap largo indicando sua estabilidade. Apresentamos também estudos sobre a estabilidade de nanotubos abertos e fechados.

Referências:

- [1] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991)
- [2] Chopra et al, *Appl. Phys. Science* 269, 966 (1995)
- [3] Órdejon et al, *Phys. Rev. B* 53, R10441 (1995)
- [4] Golberg et al, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2441 (1998)

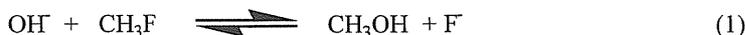
(CNPq, Fapemig)

ESTUDO TEÓRICO DA TERMOQUÍMICA E CINÉTICA DE REAÇÕES S_N2 EM FASE GASOSA

Marcelo Sena (PG) e José M. Riveros (PO)

Departamento de Química Fundamental - Instituto de Química - USP

Diversos aspectos importantes na cinética e termodinâmica de reações S_N2 em fase condensada já foram estudados, como grau de nucleofilicidade e facilidade de partida de diversos grupos, e efeitos de solvente. Entretanto foram estudos experimentais e teóricos destas reações em fase gasosa que revelaram detalhes sobre aspectos intrínsecos do processo, como o tipo de curva de potencial com dois mínimos, sendo cada um destes um complexo íon-dipolo. O estado de transição entre os dois complexos tem energia intrínseca (reações simétricas, termoneutras) mais alta do que os reagentes, mas em processos exotérmicos há a tendência de diminuição da barreira, sendo freqüentemente esta inferior à energia dos reagentes separados¹. Apesar de ser este modelo geral pouco discutido, vários problemas ainda estão abertos na descrição destas reações². Um dos principais pontos é o fato de que mesmo para algumas reações razoavelmente exotérmicas, como a da eq. 1, a eficiência, obtida com a comparação da constante de velocidade, que medimos experimentalmente, com a constante de velocidade colisional, é bastante baixa ($k_{\text{exp}}/k_{\text{col}} = 6 \times 10^{-3}$). A questão aqui é se para esta reação a energia do estado de transição ainda está razoavelmente acima daquela dos reagentes, ou se há algum outro aspecto relevante na dinâmica da reação que explique sua baixa eficiência



Para tratar o problema realizamos cálculo ab-initio em várias etapas. Primeiro foi feito um mapeamento da superfície de potencial com a metodologia HF/3-21+G(d,p), com otimizações da geometria do sistema [F...CH₃...OH], variando-se a cada passo a distância da ligação C-O. Com as geometrias obtidas para as várias espécies de interesse (vide tabela), foram feitos cálculos com o método HF/6-311+G(d,p), e em seguida com o método MP2/6-311++G(3dp,3df). Os resultados, em todas as metodologias empregadas, confirmam o modelo geral para o tipo de reação, exceto em dois aspectos: a energia do estado de transição obtida pelo método HF é apreciavelmente positiva, ao contrário do esperado. Os resultados do método MP2 parecem melhor neste ponto, e mostram um aspecto curioso: a estrutura do complexo [F...CH₃OH] não é aquela normalmente postulada numa reação S_N2, onde os átomos de F, C e O ficam colineares. Assim que é desfeita a ligação F-C, o íon F⁻ forma um complexo através de uma ligação do tipo ponte de hidrogênio (O-H...F⁻). Assumindo como correto os resultados obtidos pelo método MP2, ainda resta explicar a baixa eficiência da reação mesmo com a ausência de uma energia de ativação. A aplicação de método estatístico, como a teoria RRKM, pode mostrar qual a probabilidade de um complexo do tipo [FCH₃...OH] passar pelo estado de transição rígido, em comparação com o processo simples de volta para os reagentes. Sobre o complexo correspondente à saída íon F⁻ também ainda seria interessante confirmar-se não existência de uma estrutura mais convencional, através de uma varredura, bastante dispendiosa, da superfície de potencial com o método MP2/6-311+G(3df,3pd).

Estrutura	HF/6-311+G(3df,3pd) Energia Elet.+ZPE (kJ/mol)	MP2/6-311+G(3df,3pd) Energia Elet.+ZPE (kJ/mol)	Experimental ³ (kJ/mol)
Reagentes, CH ₃ F + OH ⁻	0	0	0
Complexo 1, [HO...CH ₃ F]	-49	-57	?
Est. Trans. , [HO...CH ₃ ...F]	32	-5	-
Complexo 2, , [HOCH ₃ ...F]	-189	-210	-204
Produtos, CH ₃ OH + F ⁻	-79	-74	-78

(CNPq, FAPESP)

ESTUDO ESTRUTURAL DE OLIGÔMEROS POR DINÂMICA MOLECULAR

Maria Aparecida S. Prado (PG) e Elaine Rose Maia (PQ)
Laboratório de Estudos Estruturais Moleculares – IQ/UnB– Brasília DF
(E-mail: maprado@umb.br)

O desenvolvimento de métodos de simulação molecular e programas computacionais têm criado oportunidades para investigar novos materiais poliméricos, descrevê-los a nível molecular e prever suas propriedades. Desde que detalhes dinâmicos sobre esses materiais não são diretamente observáveis, o estudo computacional de seus comportamentos dinâmicos e estruturais, a nível molecular torna-se fundamental. A relação entre propriedades macroscópicas da matéria e a natureza microscópica do movimento é uma questão importante para o desenvolvimento de novos materiais e uma melhor compreensão daqueles já existentes.

Oligômeros de Polietileno foram estudados com o objetivo de se conhecer a aplicabilidade da Dinâmica Molecular Newtoniana ao estudo estrutural de cadeias poliméricas de tamanho crescente e se obter parâmetros que permitam melhor estimar o tempo de simulação realmente necessário ao estudo de um polímero.

A metodologia de cálculo compreendeu as seguintes etapas: as coordenadas atômicas iniciais foram construídas em zig-zag planar, através do módulo *Polymerizer/Polymer 4.0*¹⁴; otimizadas em seqüência, pelos algoritmos *Steepest Descent* e *Conjugate Gradient*, em Discover 3.0¹; com o campo de força PCFF, até uma convergência de 10^{-3} kcal.mol⁻¹. As simulações foram efetuadas a vácuo para segmentos poliméricos constituídos de 12, 24, 48, 100 e 200 unidades de repetição (PE12, PE24, PE 48, PE100 e PE200). Neste trabalho¹⁵, apresentamos as trajetórias de dinâmica a 100 K conduzidas durante um o tempo de simulação variável e estimado segundo o tamanho da cadeia.

A trajetória para o PE12 foi percorrida durante 100 ps. As oscilações entre mínimos e máximos de energia [$E = -11,25$ e $-5,68$ kcal.mol⁻¹] apresentam certa periodicidade e indicam somente ligeira curvatura da molécula, com a distância ponta-a-ponta variando em 2 Å. Observa-se pequena flexibilidade para o oligômero PE24, sob dinâmica durante 100 ps. Há um movimento tipo “abre e fecha”, semelhante àquele observado para o PE12. Entre as formas curvas há conformações com passo de hélice bem caracterizado. As flutuações que ocorrem para o PE48, durante 200 ps, são semelhantes às anteriores. O movimento retira a linearidade da molécula, para devolvê-la em seguida. A formação de estruturas em hélice ocorrem com maior frequência. O PE100 inicia sua trajetória com altos valores de energia, e esta decresce, até atingir estabilidade após 150 ps de simulação, mantendo-a até os 300 ps de simulação. A geometria linear inicial tem 259 Å comprimento. Progressivamente dobras vão se formando a partir do centro da cadeia e, seguida, outras duas dobras conduzem à conformação de cadeias lamelares¹⁶ bem estruturadas. Isto ocorre em torno dos 180 ps de simulação. Esta estrutura não sofre variações significativas durante os 130 ps de restantes. O PE200 descreve uma trajetória semelhante à do PE100, mas somente uma dobra é obtida, aproximadamente no centro da cadeia, em torno de 200 ps. Novamente a estrutura dobrada permanece inalterada até o final dos 400 ps.

A análise dos resultados deste estudo permite dizer que um oligômero de 100 monômeros e uma dinâmica simples de 200 ps são suficientes para detectar estruturas lamelares.

¹⁴ Polymer 4.0; Discover 3.0; Molecular Simulation Inc., 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752.

¹⁵ Prado, M. A. ., Dissertação de Mestrado, LEEM/IQ, Universidade de Brasília, setembro/1999.

¹⁶ Kavassalis, T.A. & Sundararajan, P.R., *Macromolecules*, 26, 4144 (1993).

POTENCIAL INTERMOLECULAR DE PEQUENOS CLUSTERS DE He_n (n=2,3) VIA TEORIA DE PERTURBAÇÃO*Leonardo Oliveira (IC) e Carlos Cunha (PQ)**Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, CP 131, 74001-970, Goiânia – GO.*

Os sistemas de van der Waals (vdW), nos quais o He₂, assim como o He₃, se incluem, apresentam uma pequena energia de interação para um valor grande da separação intermolecular em seu estado de equilíbrio. Os nossos resultados para a distância de equilíbrio $R_e \cong 3,0 \text{ \AA}$, e energia de interação $E_e \cong 0,0000271 \text{ hartree}$, calculados em um nível de teoria de perturbação de Møller-Plesset até segunda ordem, MP2, encontram-se em bom acordo com os citados na literatura, dentre eles o trabalho de Aziz e Slaman [J. Chem. Phys., **94**, 8047 (1991)]. Todavia, em nenhum desses trabalhos há menção da correção da energia de ponto zero para o dímero de hélio. O presente trabalho preocupou-se em descrever a geometria de equilíbrio do dímero de hélio bem como determinar algumas de suas propriedades elétricas, como também eletrônicas. Analisamos também o He₃ com o intuito de determinarmos a contribuição do termo de três corpos à energia de interação (“triple dipole Axilrod-Teller interaction”). Utilizando métodos *ab initio* com uma base 5s3p1d em um nível CCSD(T) obtivemos -2.8158×10^{-05} hartree para a energia de interação a uma separação de 3.0 Å, já considerada a correção de BSSE. Com respeito ao trímero de hélio encontramos uma geometria favorável para o sistema com um átomo de hélio a uma distância perpendicular ao centro de massa do dímero de 2.58 Å e uma energia de interação de -1.119×10^{-04} hartree. Nossas perspectivas voltam-se em tentar melhorar o conjunto de funções base e o nível de cálculo a fim de verificar suas influências no potencial intermolecular de pares desses clusters.

**UM ESTUDO TEÓRICO DO COMPLEXO DE VAN DER WAALS
N₂ ... Al PELO MÉTODO SUPERMOLECULAR***Renato Pontes (IC) e Carlos Cunha (PQ)**Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, CP 131, 74001-970, Goiânia -GO.*

Realizamos um estudo do complexo N₂ ... Al e deduzimos que como nem o alumínio nem o nitrogênio molecular possuem momentos de dipolo permanentes. Dessa forma, o sistema só pode ser ligado pela interação quadrupolar e dos termos induzidos e de dispersão se tratando assim de um complexo de van der Waals que tem como característica possuir uma grande separação e um valor pequeno para energia de interação no seu estado de mínima energia. Neste trabalho utilizamos o método *ab initio*, com algumas considerações a respeito da energia de interação pois basicamente existe dois métodos para calculá-la, o método supermolecular e o método da expansão multipolar que considera as interações entre os constituintes individuais de cada sistema. Antes de analisarmos o complexo proposto nos dedicamos a análise do nitrogênio molecular. Para esta molécula, de ligação covalente, obtivemos uma energia de ligação de 9,4 eV e uma distância de equilíbrio 1,114 Å utilizando um conjunto de funções base AUG-cc-PVTZ e com inclusão de correlação de Møller-Plesset até segunda ordem, MP2. Também calculamos outras propriedades como: dipolo, quadrupolo, frequência vibracional e polarizabilidade. Para o complexo N₂ ... Al determinamos a energia de ligação, distância de equilíbrio e estabelecemos qual a geometria mais favorável no estado de mínima energia.

(CNPq)

ESTUDO DOS EFEITOS DE MASSA E DE CARGA NA DEFINIÇÃO DO EIXO MOLECULAR NOS COMPLEXOS HÉLIO MUÔNICO E HÉLIO ANTI-PROTÔNICO

Cristina P. Gonçalves (PG), Flávia Rolim (PG), José R. Mohallem (PQ)
Departamento de Física, ICEx, UFMG, C. P. 702, 30161-900 Belo Horizonte, Brasil

Em 1986, Feagin e Briggs (FB) [*Phys. Rev. A* **37**, 4599] desenvolveram uma teoria de orbitais moleculares para átomos de dois elétrons, na qual propõem que o eixo intereletrônico seja usado como eixo “molecular”. A rigidez desse eixo seria devida à repulsão de cargas de mesmo sinal, como em moléculas típicas (por exemplo, p-p). Nessas últimas, no entanto, as grandes massas nucleares é que normalmente justificam a separação dos movimentos, como na famosa aproximação Born-Oppenheimer (BO). Sistemas do tipo $\text{He}^{++} e^- x^-$, onde x^- pode ser um múon ou antipróton são úteis para confrontar os dois modelos, pois as partículas He^{++} e x^- têm cargas contrárias mas, sendo massivas, têm justificado a sua escolha como “núcleos”, para abordagens baseadas na aproximação BO. Note-se que nesse modelo o sistema se dissociaria erradamente em $\text{He}^+ + x^-$. Utilizamos a idéia de FB para tomar o eixo $x^- - e^-$ como eixo molecular, e uma aproximação adiabática introduzida recentemente [J. R. Mohallem, *J. Phys. B.* **32** (1999)] para obtermos a curva de potencial que leva à dissociação correta do sistema, $\text{He}^{++} x^- + e^-$. Autovalores de energias vibracionais estão sendo calculados, para os dois modelos, o que permitirá a comparação dos mesmos.

(CNPq, Fapemig)

ESTABILIDADE DO MODO DE LIGAÇÃO DOS INIBIDORES DA TRANSCRIPTASE REVERSA DO VÍRUS HIV-1 DERIVADOS DA 6-FENIL-TIOTIMINA

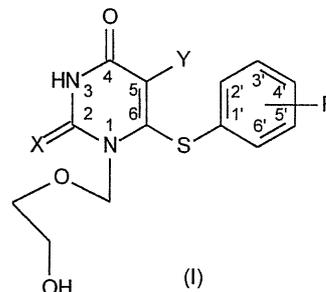
Anderson Coser Gaudio (PQ)

Depto. de Física - Centro de Ciências Exatas - Universidade Federal do Espírito Santo -
Campus de Goiabeiras, Vitória, ES, 29.060-900

Palavras-chave: transcriptase reversa, QSAR, modo de ligação, feniltiotimina, AIDS

A Síndrome da Imuno-Deficiência Adquirida (AIDS) é uma doença infecto-contagiosa causada pelo retrovírus HIV-1. Os principais esforços no combate à AIDS consistem na busca de substâncias capazes de inibir as enzimas virais transcriptase reversa (RT), protease e integrase, que são essenciais ao ciclo replicativo do HIV.

Tanaka e colaboradores¹ descreveram nova série de inibidores da RT derivados da 6-fenil-tiotimina - RXY-PTT – representada pela estrutura (I). Garg e colaboradores² utilizaram os valores da atividade inibitória de Tanaka (IC_{50}) e produziram um estudo de relações estrutura-atividade, em que várias propriedades do modo de ligação desses compostos foram propostas. Ren e colaboradores³ determinaram a estrutura cristalográfica da RT, em complexo com o derivado não substituído (H-PTT - X = O e Y = CH₃) da estrutura (I).



O objetivo do presente trabalho é investigar a estabilidade relativa do modo de ligação de alguns compostos derivados de (I) ($R \neq H$, X = O e Y = CH₃), através de cálculos semiempírico (AM1) e de mecânica molecular (MM+). Os resultados foram comparados aos valores experimentais das respectivas atividades biológicas dos inibidores utilizados, medidos por Tanaka¹. Utilizou-se o software HyperChem versão 4.0 para executar os cálculos necessários.

Quatro derivados das PTTs ($R = 4'$ -Me; $3'$ -OMe; $3'$ -Br e $3',5'$ -Me₂ - X = O e Y = CH₃) foram escolhidos para a determinação da estabilidade dos modos de ligação. A escolha desses derivados foi baseada nos valores da atividade inibitória apresentada por cada um: $R = 4'$ -Me > $3'$ -OMe > $3'$ -Br > $3',5'$ -Me₂, sendo que, numericamente, a diferença de atividade entre estes derivados é de cerca de 1,5 unidades $1/IC_{50}$, em escala logarítmica. A estimativa da estabilidade do modo de ligação de cada composto foi feita através do cálculo da energia das interações intermoleculares entre cada inibidor e os resíduos de aminoácido mais próximos, no sítio ativo da RT. Utilizou-se o modo de ligação do derivado não substituído³ como referência para o posicionamento dos inibidores testados.

Os cálculos realizados indicaram haver boa concordância entre a ordem de estabilidade relativa dos complexos estudados e os valores experimentais da atividade inibitória. Essa tendência foi verificada por ambos os métodos testados, AM1 e MM+. Se essa tendência for confirmada após o estudo de série mais extensa, será possível a elaboração de hipótese acerca do nível de atividade de inibidores ainda não testados.

[1] Tanaka, H., et al. *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 337-45.

[2] Garg, R., et al. *Quant. Struct.-Act. Relat.* **1997**, 16, 20-4.

[3] Ren, J. S., et al. *Nature Struct. Biol.* **1995**, 2, 293-302.

A IMPORTÂNCIA DA OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA NOS CÁLCULOS CORRELACIONADOS DE BIOMOLÉCULAS. O AMINOÁCIDO GLICINA

João Bosco P. da Silva (PQ)¹, Rogério Custódio (PQ)², Heitor A. de Abreu (PG)³
e Wagner B. de Almeida (PQ)³

¹ Departamento de Química Fundamental – UFPE – Recife - PE - 50740.250 – Brasil

² Departamento de Química – UFMG – Belo Horizonte - MG - 31270.901 – Brasil

³ Instituto de Química – UNICAMP – Campinas - SP - 13081.970 – C.P. 6154 – Brasil

O sucesso de métodos como Monte Carlo e Dinâmica Molecular para o estudo de biomoléculas depende, criticamente, da qualidade da exploração do espaço de fase e do campo de força (C.F.) utilizado. Quando dados experimentais são escassos ou inexistentes, o C.F. é elaborado, e as vezes modificado, com base em resultados *ab initio* de “alta qualidade”. Isto é o que ocorre, por exemplo, para alguns compostos modelos de biomoléculas como os aminoácidos glicina e alanina e dímeros destes aminoácidos.

Para a glicina e a alanina, os trabalhos na literatura, geralmente, versam sobre mudanças em parâmetros energéticos e geométricos entre os vários conformeros de acordo com o tipo de funções de base e do nível de cálculo empregados. Para este último aspecto, recentemente, Császár destacou a validade de realizar cálculos correlacionados, com geometrias otimizadas a nível Hartree-Fock¹. Este procedimento é, em geral, advogado como uma alternativa viável para realizar cálculos pós-HF em sistemas moleculares grandes.

Com o objetivo de avaliar as consequências deste procedimento, neste trabalho realizamos cálculos de estrutura eletrônica através do programa Gaussian-94 nos níveis de teoria RHF, CISD, MP2, MP3, MP4(SDQ) e CCD, usando o conjunto de base 6-31G**, para as três conformações de menor energia da glicina em fase gasosa. Para cada nível de teoria, duas situações foram investigadas com respeito a geometria: a) com otimização completa no correspondente nível de teoria e b) com a geometria otimizada a nível RHF/6-31G**.

Os resultados indicam que propriedades como a distribuição de cargas atômicas, o momento de dipolo elétrico, $\langle R^2 \rangle$ e ΔE mudam de formas distintas com o aumento do valor da energia de correlação (aqui definida como: $E(\text{pós-RHF}) - E(\text{RHF})$) para as situações (a) e (b) supracitadas. Assim, esses resultados colocam em risco o procedimento, geralmente aceito, de realizar cálculos *single points* sofisticados, com geometrias otimizadas com outro tipo de cálculo, em geral, de menor custo computacional.

1- A. G. Császár, *J. Mol. Struct.*, **346**, 141-152 (1995).

TEÓRIA ADIABÁTICA DE COMPLEXOS DE POSITRÔNIO E DE BIÉXITONS

Flávia Rolim A. (PG), Cristina P. Gonçalves (PG), José R. Mohallem (PQ).
Departamento de Física/ICEx/UFMG, C.P. 702,30161-900 Belo Horizonte, Brasil.

Complexos de positrônio de quatro corpos, como PsH e PS_2 ($\text{PS}=\text{e}+\text{e}^-$) e biéxitons (dois pares elétron-buraco ligados) são estudados, utilizando-se uma abordagem molecular (adiabática), com dois objetivos principais: i) investigar como o positrônio se liga à matéria e ii) ligar os estados quânticos desses sistemas aos de seus isotopômeros moleculares, como o H_2 . O segundo objetivo será perseguido através de um *scaling* de massa [J.R.Mohallem, *J.Phys.B* **30** L349 (1997)] em um ou dois núcleos. A correção adiabática à curva de potencial Born-Oppenheimer corresponde a uma aproximação recente, desenvolvida para três corpos [J.R.Mohallem, *J.Phys.B* **32** (1999), no prelo], a qual leva a resultados exatos nos limites UA ($R=0$) e SA ($R\rightarrow\infty$), e de boa precisão para distâncias nucleares (R) finitas. Para entendermos a aproximação a quatro corpos, estamos calculando o termo extra, não-diagonal, de polarização de massa.

(CNPq , Fapemig, CAPES)

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE POLÍMEROS HETEROCÍCLICOS HELICOIDAIS

Cristiano F. de Melo (PG) e Paulo M. V. B. Barone (PQ)
Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora

Moléculas dotadas de helicidade têm despertado grande interesse devido às suas características geométricas quirais, potencialmente interessantes para aplicações em ótica não linear e em dispositivos moleculares, e à ocorrência em biologia, a exemplo das α -hélices em proteínas e das hélices duplas em ácidos nucleicos. Recentemente, têm sido sintetizados e estudados dispositivos moleculares em que transições conformacionais, acompanhadas de inversão da helicidade, podem ser sistematicamente controladas por meio de pulsos de luz [1]. As propriedades moleculares são amplificadas ao nível macroscópico inserindo os dispositivos em matrizes supramoleculares, como cristais líquidos e cadeias de polímeros. Têm sido também estudados polímeros opticamente ativos, intrinsecamente quirais devido à conformação helicoidal nas cadeias [2].

A formação espontânea de compostos com formas helicoidais cíclicas obtidas por um processo de auto-organização molecular pode ser conseguida a partir de uma seqüência linear de poliheterociclos baseados, por exemplo, na ordenação de unidades de piridina (py), bipiridina (bpy) e pirimidina (pym) ligadas de maneira apropriada (bpy-pym-py-pym-bpy) [3], que resulta numa conformação de hélice circular. Tais cadeias e outras análogas apresentam características interessantes como interconversão dinâmica entre os enantiômeros de forma helicoidal e fluorescência *excimer* da piridina [4].

Nós estudamos a estrutura geométrica e eletrônica de uma série de cadeias poliheterocíclicas baseadas na piridina e na pirimidina, com o objetivo de descrever as propriedades que levam à produção espontânea de sua forma helicoidal a partir de unidades não quirais. Utilizando os métodos semi-empíricos PM3, AM1, e ZINDO/S-CI, estudamos as propriedades do estado fundamental, as transições do espectro de absorção e as barreiras de torção entre os monômeros. Os resultados são comparados com os dados experimentais disponíveis na literatura. Variando os monômeros, a seqüência e a posição da ligação, descrevemos as características gerais para curvar uma cadeia linear não quiral em forma de hélice.

Referências:

1. N. P. Huck, W. F. Jager, B. de Lange e B. L. Feringa, *Science* **273**, 1686 (1996).
2. Man-Kit Ng, Hak-Fun Chow, Tze-Lock Chan e T. C. W. Mak, *Tetrahedron Letters* **37**, 2979 (1996).
3. G. S. Hanan, J.-M. Lehn, N. Kyritsakas e J. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 765 (1995).
4. D. M. Bassani e J. M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. France* **134**, 897 (1997).

(FAPEMIG, CNPq e CAPES)

O EFEITO ISOTÓPICO EM SISTEMAS ATÔMICOS E MOLECULARES DE TRÊS E QUATRO CORPOS

José Rachid Molhallem (PQ), Cristina P. Gonçalves (PG), Flávia Rolim (PG)
Departamento de Física, ICEx, UFMG, C. P. 702, 30161-900 Belo Horizonte, Brasil.

Handy e Lee argumentaram recentemente [*Chem.Phys.Lett.* **252**, 425 (1996)] que a correção adiabática (diagonal) às curvas de potencial Born-Oppenheimer (BO) é essencialmente um efeito de massa reduzida. Desenvolvemos uma teoria para sistemas coulombianos de três corpos [J. R. Mohallem, *J. Phys. B* **32** (1999)] onde introduzimos o conceito de massa reduzida efetiva dependente da distância internuclear. Em consequência, o hamiltoniano assume uma forma BO, na qual o termo correspondente à energia cinética eletrônica contém uma parte substancial da correção adiabática. Mostramos, na seqüência, ser possível realizar uma dinâmica molecular adiabática, [C. P. Gonçalves e J. R. Mohallem, submetido] na qual variedades isotópicas moleculares (“isotopômeros”) podem ser distinguidas. Atualmente, trabalhamos na extensão da teoria a sistemas de quatro corpos: H₂ e seus isotopômeros, HPs, Ps₂ (PS: positrônio) e biéxitons (dois pares elétron-buraco ligados). Pretendemos realizar um *scaling* de massa de modo a ligar os estados quânticos desses sistemas. Para n corpos, desenvolvemos uma teoria SCF.

(CNPq, Fapemig)

**SEMIEMPIRICAL CALCULATIONS ON THE REDOX POTENTIALS
AND UV-VISIBLE SPECTRUM OF TETRAAZAANNULENES**

Joaquim D. Da Motta Neto (PQ), Shirley Nakagaki (PQ) and Geraldo R. Friedermann (PG)
Department of Chemistry, UFPR, P.O. Box 19081, Centro Politécnico, Curitiba, PR
81531-990, Brazil

Tetraazaannulenes are molecules that exhibit a cyclic structure built around a transition metal (Ni^{++} , Cu^{++} , Fe^{++} etc.). When the metal is removed from the complex, the macrocyclic structure assumes an almost planar conformation [1-2]. The interest on these compounds arises from their relationship with the naturally occurring macrocycles such as metalloporphyrins. Electropolymerized films of nickel complexes on electrode surfaces are used to promote the reduction of CO_2 to HCOO^- [3]. The facility to introduce variations on the structure of these compounds allows for the exploration of structure-function relationships that cannot be easily examined in the natural compounds. Tetraazaannulene ligands also present particular interest to chemists because they are *not* aromatic: in spite of their high degree of conjugation along the central ring, they have insufficient electrons for satisfying the $(4n+2)$ rule concerning Hückel systems.

In this work, we have initially performed simple Hückel MO calculations on four tetraazaannulene compounds, and obtained the well known correlation between the HOMO and LUMO energies and the reduction potentials as described in Bock & Heilbronner [4]. Our results suggest that the reduction potential for 17,21-dichloro-5,7,12,14-tetramethyl-dibenzo[*b,i*] [1,4,8,11] tetraaza [14] annulene (HCT) is 1.74 V.

Another piece of experimental information available was the UV-visible spectra of some of these compounds. Among them, the Fe complex is unusual due to its ($S=1$) spin state [5], exhibiting extreme air sensitivity. We have carried out SCF calculations on the Fe and Ni complexes, and obtained the absorption electronic spectra using the INDO/S technique as parametrized by Zerner and coworkers [6,7]. Most of the calculated spectra is associated with $\pi \rightarrow \pi^*$ excitations on the macrocyclic ligand, along with a minor contribution of CT bands from the 3d manifold.

- [1] S.T. Purrington, B.W. Knight and R.D. Bereman, *Inorg. Chim. Acta* **223**, 187 (1994).
- [2] K.M. Kadish, D. Schaeper and L.A. Bottomley, *Inorg. Chem.* **42**, 469-474 (1994).
- [3] A. Deronzier and M.J. Marques, *J. Electroanal. Chem.* **265**, 341-353 (1989).
- [4] Edgar Heilbronner and Klaus Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1970. See volume II, chapter 12, pp. 369-385.
- [5] V.L. Goedken, J.J. Pluth and S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **98**(25), 8014-20 (1976).
- [6] J.E. Ridley and M.C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **32**, 111-134 (1973).
- [7] Michael C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner and U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **102**(2), 589-599 (1980).

(CNPq-PIBIC)

CÁLCULO DE PROPRIEDADES ELETROSTÁTICAS DE PROTEÍNAS ATRAVÉS DO MÉTODO DE REASSOCIAÇÃO DE FRAGMENTOS UTILIZANDO EXPANSÕES MULTIPOLARES MULTICENTRADAS : UM ESTUDO DO TRATAMENTO DA JUNÇÃO PEPTÍDICA

Laurent E. Dardenne (PG)*, Araken S. Werneck (PQ)⁺, Marçal de O. Neto (PQ)⁺
e Paulo M. Bisch (PQ)*

*Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho – UFRJ

⁺Instituto de Química – UnB

O cálculo de propriedades eletrostáticas de macromoléculas biológicas assim como o de moléculas menores é uma fonte importante de informação para o estudo destes sistemas. Tanto o perfil do potencial eletrostático quanto o de campo elétrico são importantes na determinação de propriedades moleculares e estudo da função biológica, além de terem um papel central no desenho de drogas, na simulação de interações intermoleculares, nos estudos de similaridade molecular, nos estudos envolvendo modelos de solvatação e na determinação de cargas parciais atômicas para uso em campos de força clássicos. Entretanto o grande número de átomos envolvidos nestes sistemas praticamente inviabiliza a determinação destas propriedades via cálculos quânticos *ab initio* na molécula inteira. Uma abordagem utilizada para superar este problema envolve a divisão da molécula em subunidades menores. Cálculos quânticos são realizados nos fragmentos e o perfil de potencial e/ou campo elétrico da molécula como um todo é obtido como o somatório da contribuição individual de cada subunidade. Uma das principais fontes de erro desta abordagem está associada ao tratamento dado à região de junção entre fragmentos que originalmente estão ligados quimicamente.

Neste trabalho fazemos um estudo comparativo de três tratamentos específicos para a região de junção peptídica entre fragmentos associados a aminoácidos individuais de uma cadeia polipeptídica. Para cada subunidade é realizado um cálculo *ab initio* dentro da aproximação Hartree-Fock, utilizando-se a base LCAO 6-31G*. A contribuição de cada fragmento para o potencial eletrostático e campo elétrico é obtida a partir de uma expansão multipolar multicentrada, envolvendo termos até quadrupolos, derivada diretamente da distribuição densidade eletrônica obtida do respectivo cálculo *ab initio*. Os dois primeiros tratamentos envolvem a quebra da ligação peptídica em regiões diferentes ($O=C\cdots N-H$ e $O=C\cdots C\alpha-R$) e a posterior saturação com hidrogênios.

No terceiro tipo de tratamento cada fragmento é estendido de tal modo a conter todos os átomos das ligações peptídicas vizinhas. Fragmentos vizinhos compartilham os átomos de toda a junção peptídica. Numa primeira etapa para cada fragmento é obtida uma expansão multipolar multicentrada além de ser obtida uma outra expansão derivada de um cálculo envolvendo apenas os átomos da região compartilhada. Numa segunda etapa para cada ponto de expansão compartilhado entre dois fragmentos somam-se as componentes multipolares advindas dos cálculos dos fragmentos e subtrai-se as componentes advindas do cálculo da região compartilhada isolada.

Os resultados para cada tipo de tratamento são comparados com resultados de cálculos *ab initio* para o sistema como um todo. São analisadas as diferenças nos valores de potencial, intensidade de campo elétrico e direção do campo elétrico. Os resultados mostram que apesar de um pouco mais custoso computacionalmente o terceiro tipo de tratamento é superior aos dois primeiros sendo uma boa alternativa para cálculos mais acurados envolvendo proteínas e inibidores peptídicos.

(CNPq)

WHAT IS SO MISTERIOUS ABOUT THE ELECTRONIC STATES OF SCl ?

Stella Maris Resende (PQ) and Fernando R. Ornellas (PQ)
Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental,
Universidade de São Paulo, CP 26077, São Paulo, SP, CEP 05599-970, Brasil

Despite the apparently simple nature of the SCl molecule, very little is known spectroscopically about this species. The ground state ($X^2\Pi$) is basically represented by the electronic configuration $\dots 9\sigma^2 3\pi^4 4\pi^3$, and is the only state for which experimental data is available, although very scarce. Recently, however, a resonance-enhanced multiphoton ionization spectroscopy experiment revealed the first observation of any excited electronic state of the SCl radical [1]. This new state has been tentatively assigned as a Rydberg $^2\Pi$ state, with T_0 equal to 58220 cm^{-1} , but still very little is known about its nature and vibrational levels involved in the transitions.

In this work, a comprehensive and global description of the thirteen lowest-lying electronic states of the radical SCl at a high level of correlation treatment is reported with the main purpose of understanding the surprisingly lack of experimental data, and of providing reliable evidence for an unambiguous assignment of the observed transitions.

This investigation was carried out at the internally contracted multireference configuration interaction level as implemented in the MOLPRO suite of programs. The molecular orbitals used in the CI expansion were the natural orbitals generated by diagonalizing a state-averaged density matrix computed in a CASSCF calculation which basically included the valence orbitals plus three additional correlating orbitals of symmetries a_1 , b_1 , and b_2 . The atomic basis sets employed were basically the cc-pVQZ sets of Dunning and collaborators [2], with the exclusion of the g-orbitals, plus two sets of s and p type diffuse functions with exponents 0.0141 and 0.0104 for the S atom, and 0.0168 and 0.0127 for Cl.

The overall picture of the manifold of states reveals a series of avoided crossings for different ranges of the internuclear distance which makes the theoretical description of these states very demanding computationally. Most of these states turn out to be repulsive, but a few Rydberg Π and Δ states are clearly identifiable.

1. J. D. Howe, M. N. R. Ashfold, R. A. Morgan, C. M. Western, W. J. Buma, J. B. Milan, and C. A. de Lange, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 773 (1995).
2. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989); D. E. Woon and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1358 (1993).

(CNPq/FAPESP/LCCA-USP)

CÁLCULO DE PROPRIEDADES ELETROSTÁTICAS NA REGIÃO DO SÍTIO ATIVO DE PROTEÍNAS HOMÓLOGAS : UM ESTUDO COMPARATIVO ENVOLVENDO CISTEÍNO PROTEINASES DA SUPERFAMÍLIA DA PAPAÍNA

Laurent E. Dardenne (PG), Araken S. Werneck (PQ)⁺, Marçal de O. Neto (PQ)⁺ e Paulo M. Bisch (PQ)**

**Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho – UFRJ*

⁺Instituto de Química – UnB

A Papaína é uma cisteíno protease que possui uma grande similaridade, tanto do ponto de vista estrutural quanto funcional, com outras proteases encontradas em parasitas e que são reconhecidas como alvos moleculares promissores para o desenho de drogas contra a o Mal de Chagas e Malária.

Neste trabalho apresentamos um estudo comparativo de propriedades eletrostáticas na região do sítio ativo de três cisteíno proteinases pertencentes à superfamília da Papaína: a própria Papaína (cisteíno proteinase do mamão); a Cruzipaina (cisteíno proteinase do *Trypanosoma cruzi*, parasita causador do Mal de Chagas) e a Falcipaina (cisteíno proteinase do *Plasmodium falciparum*, parasita causador da Malária).

Tanto a Papaína quanto a Cruzipaina têm suas estruturas tridimensionais determinadas por cristalografia de Raios-X e disponíveis no PDB (Protein Data Bank). Devido à ausência de dados experimentais para a Falcipaina foi utilizado um modelo construído através da técnica de modelagem por homologia. Para o cálculo do perfil do potencial eletrostático e campo elétrico nas regiões dos sítios ativos foi utilizado o procedimento baseado em expansões multipolares multicentradas^[1], envolvendo termos até quadrupolos, derivadas diretamente da densidade eletrônica obtida de cálculos *ab initio* dentro da aproximação Hartree-Fock (base LCAO 6-31G*). Neste procedimento a enzima e subdividida em fragmentos menores e as propriedades eletrostáticas globais são obtidas da soma das contribuições de todos os fragmentos. Para tratamento das regiões de junções peptídicas entre fragmentos utilizou-se uma abordagem baseada na metodologia proposta por Vigné-Maeder^[2]. O campo de reação devido a presença do solvente foi calculado utilizando-se um procedimento baseado no descrito por Langlet et al^[3]. Para a geração da superfície acessível ao solvente^[4] utilizou-se o algoritmo de Connolly^[5].

Apresentamos análises comparativas do perfil de potencial na região da tríade (Cys25, His159 e Asn175, numeração da Papaína) envolvida na ação catalítica destas enzimas. São analisadas também contribuições individuais, tanto para o potencial eletrostático quanto para o campo elétrico, de aminoácidos localizados em posições específicas do sítio ativo.

[1] F. Vigné-Maeder and Pierre Claverie *J. Phys. Chem.* **92**,1617 (1988)

[2] F. Vigné-Maeder *Chem. Phys. Letters* **133**,337 (1987)

[3] J. Langlet et al *J. Chem. Phys.* **88**(8),4934 (1988)

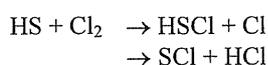
[4] B.Lee and F.M.Richards *J. Mol. Biol.* **55**,379 (1971)

[5] Michael L. Connolly *Science* **221**, 709 (1983)

ATMOSPHERIC REACTION BETWEEN THE HS RADICAL AND CHLORINE

Stella Maris Resende (PQ) and Fernando R. Ornellas (PQ)
Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental,
Universidade de São Paulo, Caixa Postal 26077, São Paulo, SP, 05599-970, Brasil.

Sulfur compounds play a very important role in atmospheric processes. In the case of hydrogen sulfide, H₂S, it is released into the atmosphere from natural sources through both aerobic and anaerobic organic decomposition. The major atmospheric process that removes H₂S is the reaction with OH, producing HS and H₂O. Besides other possibilities, the radical HS can react with chlorine, as shown below:



The kinetic study of this reaction and others where the HS radical is present is very complicated experimentally, due the fact that the methods used are susceptible to errors associated with secondary processes which can lead to regeneration of HS [1].

In the present work, this reaction was studied theoretically at the UCCSD(T)/cc-pVTZ//UQCISD/6-31G(d,p) level of calculation. We have obtained the transition state leading to the formation of HSCl and Cl, and calculated the respective activation Gibbs free energy and the rate constant. Our prediction for the rate constant is $2.8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, while the experimental one was measured to be $1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [2]. This discrepancy in rate constants corresponds to a difference of 3 kcal/mol in the activation free energy. However, due to the fact that we are using a high level of theory, and this reaction is isogyric, we are inclined to think that the experimental data is likely to be in error. In order to have a more accurate and definite value, additional calculations with extended basis sets should be performed, and new experiments should be carried out in order to re-evaluate the influence of secondary reactions on this rate constant. The reaction enthalpy and Gibbs free energy are, respectively, -6.56 and -6.17 kcal/mol.

1. G. S. Tyndall, A. R. Ravishankara, *Int. J. Chem. Kinet.* (1991) **23**, 483.
2. D. J. Nesbitt, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.* (1980) **72**, 1722.

(FAPESP, CNPq, LCCA/USP)

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DAS FURANOCUMARINAS

Ary de Oliveira Cavalcante (IC), Sócrates de Oliveira Dantas (PQ) e

Paulo Monteiro Vieira Braga Barone (PQ)

Departamento de Física – Instituto de Ciências Exatas

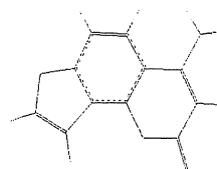
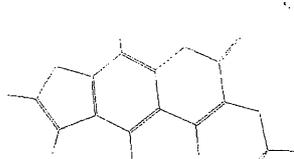
Universidade Federal de Juiz de Fora – CEP:36036-330 – Juiz de Fora - MG

Furanocumarinas são compostos heterocíclicos derivados da cumarina pela adição de um anel de furano na posição 6,7 (psoralenos) ou 7,8 (angelicinas) – vide figuras. Muitas delas são agentes fotoquímicos na presença de luz ultravioleta (300-380nm) podendo ser fototóxica, fotomutagênica e fotocarcinogênica. Por ingestão oral, furanocumarinas são absorvidas no trato digestivo, alcançando níveis de pico no sangue e em outros tecidos dentro de uma a quatro horas, sendo excretadas quase que inteiramente em 24 horas.

Atuando como drogas intercaladoras no DNA elas se ligam covalentemente à macromolécula por meio de uma reação ativada por luz ultravioleta, interrompendo a replicação do DNA, causando sérios danos às células que sem a ação das furanocumarinas se dividiriam rapidamente.

Dados experimentais de caracterização de monoadutos droga-timina mostram dois sítios fotorreativos nas furanocumarinas envolvidas na C₄-fotocicloadição: as duplas ligações 4',5' e 3,4. Dentre os resultados reportados está uma correlação entre a reatividade de várias moléculas derivadas de angelicinas desses sítios e constantes de associação ao DNA medidas experimentalmente, excluindo-se casos onde a atividade é determinada essencialmente por efeitos estéricos.

No presente trabalho utilizamos métodos semiempíricos tradicionais, AM1 e PM3, para um estudo sistemático das furanocumarinas (uma família que compreende aproximadamente três dezenas de moléculas) e obtemos uma importante correlação entre propriedades estruturais e eletrônicas com a estrutura/atividade das furanocumarinas. Em particular, podemos ressaltar que a densidade local de estados (LDOS) eletrônicos em determinadas regiões da estrutura molecular, aquelas envolvidas no processo de fotocicloadição descrito acima, exhibe um comportamento que segue o das constantes de associação experimentais. das constantes de associação experimentais. das constantes de associação experimentais.



(UFJF, CNPq, CAPES e FAPEMIG)

A MULTICONFIGURATIONAL PERTURBATION THEORY STUDY OF 7-AZAINDOLE

Antonio Carlos Borin (PQ)

Instituto de Química, USP, Caixa Postal 26077, 05599-970, São Paulo, S.P.

Luis Serrano-Andrés (PQ)

*Departamento de Química Física, Universitat de València,
Dr. Moliner 50, Burjassot, E-46100, Valencia, Spain.*

The 7-azaindole possesses two low-lying $\pi\pi^*$ excited states, named 1L_a and 1L_b , with the latter being the lowest state in gas phase. Some experimental results^[1] suggest that the excitation spectra exhibit transitions with $n\pi^*$ character, indicating that the S_1 excited state would mix with the $n\pi^*$ one. However, other experiments^[2] suggest that the S_1 state would really mix, but with the 1L_a . In order to better understand the interaction among these excited states, we have decided to study theoretically the electronic spectrum of 7-azaindole.

In this work, the complete active space (CAS) SCF and multiconfigurational second-order perturbation theory (CASPT2) methods have been used to calculate vertical excitation energies. The one-particle basis sets employed were constructed using general contractions based on atomic natural orbitals (C[4s3p1d] and H[2s]) supplemented with a 1s1p1d set of Rydberg function, specially designed for this work. Dipole moments, transition moments and directions were obtained at the CASSI level of theory. The lowest valence singlet (nine states) and triplet states (three states) necessary to describe the most important $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions were studied. The 1L_b state is located at 4.22 eV (exp.: 4.29 eV) above the ground state, whereas the 1L_a is 4.49 eV (exp.: 4.49 eV) higher than the ground state. The first $^1A''$ ($n\pi^*$) state is located at 5.27 eV (exp.: 4.54 eV) above the ground state. To complete this study, comparisons with other compounds, such as indol and benzimidazole, are made.

References

- [1] S. K. Kim and E. R. Bernstein. *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 3531.
- [2] Y. Huang, S. Arnold, and M. Sulkes. *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 4734.

(FAPESP, CNPq, CENAPAD-S.P., LCCA-USP-S.P.)

A ESTRUTURA MOLECULAR E ELETRÔNICA DO $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$

Marcelo Z. Hernandez (PG)¹, Fabrício R. Sensato (PG)², Ricardo L. Longo (PQ)¹

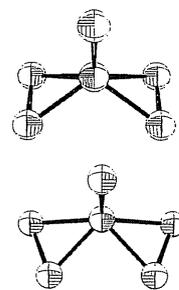
¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco

²Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

Complexos oxo-diperóxido de metais de transição, $\text{MO}(\text{O}_2)_2$, onde em geral, $\text{M} = \text{Mo}$, W ou Re , formam a estrutura molecular básica de catalisadores para reações de oxidação. A adição de ligantes à esta estrutura básica fornece complexos, $\text{MO}(\text{O}_2)_2\text{L}_1\text{L}_2$, que apresentam alta seletividade, cujo controle é exercido pela natureza dos ligantes L_1 e L_2 . Sendo assim, a determinação da estrutura molecular e eletrônica da unidade básica $\text{MO}(\text{O}_2)_2$ pode fornecer informações importantes sobre a ação catalítica destes complexos. O complexo oxo-diperóxido de molibdênio, $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$ foi estudado com métodos *ab initio* Hartree-Fock (RHF) e MP2 (teoria de perturbação de 2a. ordem) e o método híbrido de funcional da densidade B3LYP, com os seguintes conjuntos de bases: (I) 3-21G e (II) Mo/LanL2DZ+GCM e O/GCM. A base LanL2DZ+GCM para o Mo consiste do potencial efetivo de caroço do tipo LanL duplo-zeta acrescida do conjunto não contraído (8s6p7d), e GCM para os átomos de oxigênio consiste do conjunto não contraído (11s5p). As bases GCM foram obtidas através do método da coordenada geradora.

Dois estruturas principais foram estudadas: C_{2v} e C_s . Cabe ressaltar que a estrutura C_s pode apresentar ligações entre Mo e os átomos de oxigênio dos grupos peróxido iguais, $\text{C}_s(\text{sim})$, ou diferentes, $\text{C}_s(\text{assim})$. Para o conjunto de base (I), 3-21G, a estrutura $\text{C}_s(\text{assim})$ foi a mais estável para todos os métodos testados, a saber, RHF (40,2), B3LYP (76,6), e MP2 (84,2), sendo que os números entre parênteses são as energias relativas entre as duas estruturas C_{2v} e C_s , em kJ/mol. Para o conjunto de base (II) a estrutura C_s continuou sendo a mais estável, mas o método RHF fornece uma estrutura assimétrica, em contraste com o método MP2 que fornece uma estrutura simétrica. A energias relativas são: 21,1 e 49,4 kJ/mol para os métodos RHF e MP2, respectivamente. É interessante notar, que a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica torna a estrutura C_s bem mais estável que a C_{2v} , mas para o conjunto de base (II), a estrutura C_s simétrica é mais estável que a estrutura C_s assimétrica, em contraste com os resultados com a base (I). A assimetria da estrutura C_s de acordo com o método RHF é de 5 pm ($\text{Mo}-\text{O} = 189$ vs. 194 pm). O aprimoramento do conjunto de base, em geral, causa uma melhora na descrição da ligação levando a uma diminuição das distâncias de ligação. Isto é verificado nos resultados RHF, onde as distâncias de ligação $\text{Mo}-\text{O}$ são sempre menores para a base (II) do que para a base (I). Contudo, para as distâncias de ligação $\text{O}-\text{O}$ a base (I) fornece valores de até 10 pm menores que a base (II). Estas observação são válidas as duas estruturas C_{2v} e C_s . Desde que a inclusão de correlação eletrônica traz contribuições dos orbitais virtuais, que em geral, são anti-ligantes, é de se esperar que as distâncias de ligação calculadas com o método MP2 sejam maiores que as obtidas com o método RHF para um mesmo conjunto de base. Este resultado é observado para ambas as estruturas e ambos conjuntos de base, sendo que o menor aumento é de 9 pm nas distâncias de ligação $\text{Mo}-\text{O}$ (peróxido) e o maior é de 15 pm para as distâncias de ligação $\text{O}-\text{O}$, quando se compara os métodos RHF e MP2. Foi testada a estabilidade da função de onda, onde foram realizados cálculos UHF para a estrutura C_{2v} com os auto-vetores iniciais oriundos da estrutura C_s . Utilizando-se critérios de convergência do SCF de 10^{-4} no RMS da densidade, verificou-se a quebra da simetria da função de onda, mas com o aumento dos critérios de convergência para 10^{-8} no RMS da densidade, a função de onda voltou a apresentar simetria C_{2v} .

(CAPES, CNPq, FACEPE, FINEP, PADCT)



UMA NOVA METODOLOGIA PARA A OBTENÇÃO DE POTENCIAIS *AB INITIO* PARA A SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE MATERIAIS AMORFOS

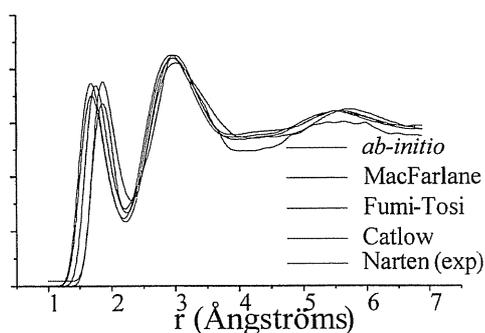
Gustavo de M. Seabra (PG) e Ricardo L. Longo (PQ)

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco

Simulações computacionais de materiais amorfos são, em geral, baseadas em métodos estatísticos, em particular Monte Carlo (MC) e a Dinâmica Molecular (MD). Tais métodos pressupõem o conhecimento prévio da energia de interação entre as partículas do sistema, bem como do gradiente de energia com relação à distância entre as partículas. De modo geral, essa energia potencial é representada por uma função analítica com parâmetros ajustáveis para reproduzir as propriedades do sistema. Os procedimentos empíricos para a determinação destes parâmetros baseados em dados experimentais são muito complicados, o que incentiva a busca por novas metodologias puramente teóricas para esta determinação.

Nosso objetivo neste trabalho foi o desenvolvimento de uma nova metodologia, totalmente baseada em cálculos *ab initio*, para a obtenção dos parâmetros do potencial de interação do tipo $exp-6-8 + Coulomb$ (Buckingham), o qual é amplamente utilizado na simulação de materiais iônicos. A metodologia desenvolvida foi então aplicada na obtenção dos parâmetros do sistema fluoreto de lítio (LiF). Estes, por sua vez, foram utilizados em simulações de MD para o LiF fundido, e os resultados comparados com os disponíveis na literatura, tanto experimentais (quando disponíveis) quanto teóricos, e por cálculos semelhantes utilizando conjuntos de parâmetros já estabelecidos na literatura.

Os resultados obtidos são animadores, uma vez que o potencial determinado apresentou, para as propriedades calculadas, precisão melhor ou igual à obtida com os potenciais existentes na literatura, obtidos a partir de dados experimentais. Para certas propriedades, como por exemplo as funções de distribuição radial de pares e a função de distribuição radial total (figura), os potenciais por obtidos neste trabalho reproduzem os dados experimentais com exatidão maior que os demais.



(CNPq)

SOLVENT EFFECT ON PHENOL BLUE: STRUCTURAL CHANGE AND HYDROGEN BONDING EFFECTS

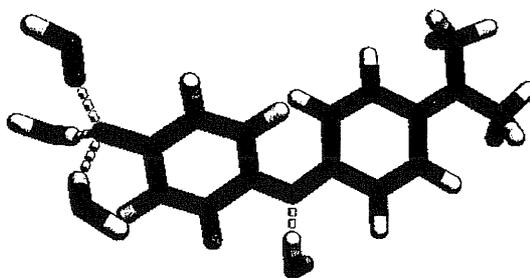
Agostinho Serrano^{1,2} (PQ) (serrano@if.usp.br) e Sylvio Canuto¹ (PQ) (canuto@if.usp.br).
¹ Instituto de Física da USP, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP.

² CCET/Universidade de Mogi das Cruzes, CP 411, 08701-970, Mogi das Cruzes, SP.

Phenol Blue (4-[(4-dimethylamino)phenyl]imino]-2,5-cyclohexadien-1-one) is a merocyanine dye with promising optical properties which depend on the solvent used for the measurement. This molecule exists in resonance between the two extreme conformations of a keto (neutral) and an eno (charge-separated) form. The keto form is more stable in gas phase and the eno form is believed to be more stable in solution. We study the properties of these two forms theoretically in gas phase and with the addition of solvent molecules.

Analysis is made of the solvent effects in the low-lying absorption transition and its consequence in the first dipole hyperpolarisability. The solvent effects are included by a Monte Carlo simulation of the solute surrounded by a number of solvent molecules (water, chloroform, benzene and carbon tetrachloride). After the simulation, analysis of the Radial Distribution Function and hydrogen bonding is performed. Phenol Blue has basically three hydrogen bonding acceptors centres, and each of these centres is analysed in separate when forming hydrogen bonds in the MC simulation.

A selection of noncorrelated configurations that includes both the solute molecule and the nearest neighbours is made. The result is used as input for the quantum mechanics calculation. The specific contribution of the hydrogen bonds in each of the centres is calculated for the low-lying absorption transition and the first dipole hyperpolarisability. The total contribution is also calculated and compared to experimental results.



An example of the Monte Carlo simulation showing the solute (charge-separated form) with its nearest water molecules.

(FAPESP, CNPq, LCCA/USP).

MODELAGEM MOLECULAR DE PEPTÍDEOS DE LEISHMANIA COM ATIVIDADE IMUNOLÓGICA

Luciana Jansen de Oliveira Figueiredo (PQ), Carlos Roberto Alves (PQ), Felipe Saraiva (IC) e Salvatore Giovanni DeSimone (PQ)
Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Instituto Oswaldo Cruz / FIOCRUZ

O conhecimento das relações entre estrutura e atividade biológica de peptídeos ou proteínas com atividades biológicas interessantes tem atraído muito o interesse da comunidade científica em geral, e especialmente da comunidade ligada à bioquímica de proteínas e peptídeos. Dentre os métodos de modelagem molecular apropriados para macromoléculas deste porte a modelagem por homologia e cálculos de dinâmica molecular têm sido os preferidos por apresentarem resultados satisfatórios para o entendimento das relações entre estrutura e atividade.

Nosso laboratório vem se dedicando ao estudo de proteases de *Leishmania*, *T. cruzi* e HIV além de trabalhar com peptídeos sintéticos, e dentre as várias patologias de interesse da FIOCRUZ e de órgãos ligados à saúde pública no país a Leishmaniose tem se mostrado um desafio na busca por tratamentos que possam de alguma forma minimizar o avanço desta endemia.

Neste trabalho peptídeos obtidos em nosso laboratório foram modelados por homologia (programa SPDBViewer) e tiveram suas estruturas finais equilibradas por dinâmica molecular (campo de força GROMOS).

Os resultados obtidos se mostraram animadores, tendo sido montada uma quimera de proteína madura mais C-terminal de *Leishmania* por homologia, a região C-terminal desta proteína contém os peptídeos estudados neste trabalho. Uma análise detalhada do sítio de interação entre o peptídeo de *Leishmania* P1 e dois complexos de histocompatibilidade (MHCs - H2KB e H2DB) com estruturas cristalográficas depositadas no banco de dados Protein Data Bank (PDB) tornou mais claras e evidentes as características que fazem este peptídeo de *Leishmania* P1 um peptídeo com atividade imunológica interessante.

(CNPq, FAPERJ, FIOCRUZ)

AB INITIO INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC STATES AND SPECTROSCOPY OF THE SiS MOLECULE

*Kaher Sadique Adi (PG) and Fernando R. Ornellas (PQ)
Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental,
Universidade de São Paulo, CP 26077, São Paulo, SP, CEP 05599-970, Brasil*

Interest on the molecule SiS ranges from understanding its multiple bond character, to reliably describing its potential energy curves and the role played by perturbing states in the assignment of electronic transitions, to its participation in the chemistry in interstellar gas clouds. Experimental knowledge on this system has been accumulated only for seven states ($X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, $D^1\Pi$, $e^3\Sigma^-$, $C^1\Delta$, $I^1\Sigma^-$, $E^1\Sigma^+$), and are very limited for some of them. These states are part of a manifold of twelve states (singlets and triplets) correlating with the first dissociation channel ($\text{Si}(^3P) + \text{S}(^3P)$) of SiS. Theoretical studies, on the other hand, are even more scarce and, to present standards, of low quality, except for the ground state.

In this study, we report a state-of-the-art description of all singlet and triplet states of SiS correlating with the first dissociation channel. Our approach basically involved, in a first step, a state-averaged CASSCF calculation including three, two, and two states, respectively, of A_1 , B_1 , B_2 , and A_2 symmetries, with an (11,5,5,0) active space, followed by a single and double excitations configuration interaction calculation taking as reference space all the configurations generated in the CASSCF step with coefficients greater than 0.05 in absolute magnitude. The size of the CI wavefunction has been made fixed in the whole interval of internuclear distances by including all reference functions of relevance to this interval; the atomic functions were the aug-cc-pVQZ basis of Dunning and collaborators.

Our potential energy curves, covering an interval between 2.8 to 15 a.u., represents an unique global description of these states, and clearly disclose the bound nature of the still experimentally unknown triplet states, as well the perturbing effect that the $^3\Pi$ state can cause on the $^3\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, $^3\Delta$ states, and also the triplet perturbations on the singlet states. Spectroscopic constants and dipole moment functions for all states, and transition moment functions for the allowed transitions, and radiative lifetimes are also reported and complement the theoretical characterization of these states.

(CNPq, FAPESP, LCCA/USP)

MÉTODOS CLÁSSICOS E QUÂNTICOS NO ESTUDO DE PROPRIEDADES DE MOLÉCULAS ISOLADAS E EM SOLUÇÃO

Sylvio Canuto(PQ)

Instituto de Física da USP, CP 66318, 05315-970 São Paulo, SP

canuto@if.usp.br

O progresso ocorrido nas últimas décadas em desenvolvimento de métodos, técnicas e algoritmos aliados a um progresso ainda mais marcante na tecnologia de hardware e software tem permitido a ambição de se estudar sistemas moleculares interagindo com um meio. Há poucos anos, muito da química quântica era concentrada em sistemas isolados e em temperatura 0K. Ainda que isto seja de grande importância, e reflita situações especiais, não corresponde à maioria dos experimentos que, de fato, são realizados em solução. Ainda mais longe, se encontram os grandes problemas moleculares na área de biofísica, onde moléculas se comportam diferentemente em água, o solvente natural.

O estudo de sistemas moleculares em fase líquida apresenta grandes desafios. Ainda que fosse possível resolver a equação de Schrödinger para um número muito grande de moléculas em interação, ainda restaria um problema fundamental: lidar com o fato que um líquido não tem uma estrutura, mas um grande número de estruturas possíveis. Temperatura, sem dúvida, desempenha um papel fundamental e precisa ser considerada. É nesta perspectiva que nosso grupo tem trabalhado para estudar propriedades estruturais e espectroscópicas de moléculas isoladas e em solução.

Em nossa apresentação, discutiremos o papel das forças intermoleculares na interação cromóforo-solvente, em particular os efeitos de indução e da força de dispersão de London, a necessidade de teorias extensivas, que não se deterioram à medida que cresce o número de moléculas, a necessidade de tratamentos mais cuidadosos para descrever ligações de hidrogênio em solução, efeitos hidrofóbicos, etc. Nossa metodologia envolve um tratamento sequencial Monte Carlo-Mecânica Quântica para se estudar as modificações moleculares induzidas pela interação com um solvente explicitamente incluído (modelo discreto). Propriedades elétricas, ópticas, estruturais e espectroscópicas são estudadas. Dentre os exemplos a serem considerados, incluímos biomoléculas, interação de dispersão em clusters moleculares, o solvatocromismo de diversas bandas de absorção e alguns importantes problemas estruturais. Analizamos em detalhe, e de forma sistemática, a influência de ligações de hidrogênio em propriedade ópticas, como a primeira hiperpolarizabilidade β_{VEC} da piridina em água. Finalmente, mostraremos como a transição $n-\pi^*$ do formaldeído se modifica pela inclusão explícita de moléculas de água desde a ligação de hidrogênio até o *bulk*.

(CNPq e FAPESP)

CARACTERIZAÇÃO DA ADSORÇÃO DE O₂ PARA UM VARISTOR DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM Cr E Co

Vasconcellos, L.A.S (PQ)¹, Sambrano, J.R.¹ (PQ), Sensato, F.R.² (PG),
Longo, E.² (PQ), Treu F., O.² (PQ).

1- UNESP – Câmpus de Bauru – Fac. Ciências – Depto de Matemática
CP 473 – CEP 17033-360 - Bauru – SP

E-mail plav@power.ufscar.br

2 – LIEC - Depto de Química - Universidade Federal de São Carlos
Rod. Washington Luis, Km 234, CP 676, CEP 13565-905 - São Carlos- SP

A degradação do varistor está associada com o decréscimo da barreira de voltagem no contorno do grão que é relatada pela aniquilação dos defeitos. Vários mecanismos tem sido propostos para explorar o fenômeno da degradação de varistores de ZnO tal como migração de ions e perda de oxigênios.

Utilizando métodos RHF *ab-initio* simulamos tipos mais frequentes de defeitos que ocorrem na superfície de um cluster de (ZnO)₁₉. O modelo proposto representa bem a natureza semicondutora e os defeitos do *bulk* ZnO na superfície. O modelo também mostra que as principais espécies que proporcionam estabilidade ao ZnO são O⁻, O₂⁻ e O²⁻, bem como exhibe as propriedades eletrônicas deste óxido quando dopamos com Cr, Co.

O objetivo deste trabalho é apresentar um estudo utilizando método químico-quântico Hartree-fock-Roothann *ab-initio* sobre a caracterização de cargas de oxigênio na superfície de um varistor de ZnO e uma análise sobre as espécies de oxigênio que influem na estabilidade e na formação da barreira para este varistor, bem como uma análise do efeito que este óxido sofre quando é dopado com Cr e Co diante da interação.

Tabela : Modelo (ZnO)₁₇(XO)₂ O₂, onde X = Co, Cr com relação a distribuição de cargas

MOLECULA		CARGA		GAP (eV)	ENERGIA (h)
(ZnO) ₁₇ (CoO) ₂	Zn (2 lig)	0,993995	Co	0,940305	3,66 -36130,4045
	Zn (3 lig)	1,325066	Co	0,937684	
(ZnO) ₁₇ (CrO) ₂	Zn (2lig)	1,482321	Cr	0,214116	3,18 -35462,3773
	Zn (3lig)	1,085859	Cr	0,192924	
(ZnO) ₁₇ (CoO) ₂ O ₂	Zn (2 lig)		O (41)	-0,515960	2,13 -36279,0334
	Zn (3 lig)	1,339074	Co(42)	-0,934076	
	O (40)	-0,515975	Co(43)	0,934085	
(ZnO) ₁₇ (CrO) ₂ O ₂	Zn (2 lig)	1,396965	O (41)	-0,495923	2,59 -35610,9903
	Zn (3 lig)	0,977945	Cr(42)	0,531522	
	O (40)	-0,495893	Cr(43)	0,531583	

(CNPq, FAPESP, PICD/CAPES, FINEP/PRONEX)

SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THE Al(III)-5a,6-ANHYDROTETRACYCLINE (AHTC) COMPLEXATION PROCESS

Hélio F. Dos Santos(PQ)¹, Éder S. Xavier (IC)², Wagner B. De Almeida(PQ)²
¹Depto. Química, ICE, UFJF(helius@quimica.ufjf.br); ²LQC-MM, Depto. Química, ICEx, UFMG

The complexation of AHTC with Al(III) was experimentally investigated in aqueous solution at pH 4¹, where the ligand is ionized at the O₃ position yielding the zwitterionic species (LH₂[±], fig. 1). The coordination site was assigned as O₁₁-O₁₂ (II) based on the VIS red shift from 428nm (free ligand) to 470nm (complex)¹. The theoretical investigation of the potential energy surface (PES) for the Al(III)-AHTC interaction² showed that the O₃-O_{am} (V) structure is the most favorable in aqueous solution. That result was attributed to the high value of the dipole moment calculated for the complexed form V ($\mu=42.6D$), which determines the solvation energy in the framework of the solvent continuum models.

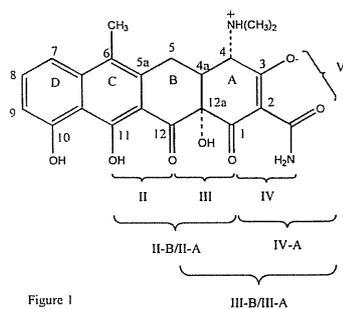


Figure 1

In the present work the UV/VIS electronic spectra were calculated for different complexed structures reported in reference². The calculations were carried out using the spectroscopic INDO/S approach as implemented by Zerner and co-workers. The solvent polarization effect was included using the SCRF formulation with the dipole and quadrupole terms included in the electrostatic potential expansion. A total of 257 configurations were generated in the CI procedure.

The calculated transitions in the VIS region are reported in table 1. The results showed a blue shift, relative to the free ligand ($\lambda = 428nm$), for the complexed structures involving only the A ring (IV, IV-A and V). For the complexes with the metal coordinated to A and B rings (III, III-A and III-B), it was observed a large red shift to $\lambda \sim 500nm$. For the structures with stoichiometry $[AlLH(H_2O)_n]^{2+}$, where the ion is coordinated to the A/B/C ring system, a red shift is observed, being more pronounced for the geometry involving the tridentate mode of coordination (II-B). Considering the experimental data for the complex ($\lambda=470nm$), it can be observed that the structure II (O₁₁-O₁₂) is more likely to be present in the medium ($\lambda=489nm$), in agreement with the experimental proposal¹.

Table 1. Calculated VIS transitions for the Al(III)-AHTC complexes.

	$[AlLH(H_2O)_n]^{2+}$			$[AlLH_2(H_2O)_n]^{3+}$					
	II(n=2)	II-A(n=2)	II-B(n=1)	III(n=2)	III-A(n=2)	III-B(n=1)	IV(n=2)	IV-A(n=2)	V(n=2)
$\lambda(nm)$	489.5	493.9	549.8	510.7	500.7	517.1	427.7	411.3	416.7

Analyzing the electronic spectrum for the free ligand (LH₂[±]), the calculated values of the lowest energy transition was 336nm, in disagreement with the experimental observation ($\lambda=428nm$). However in our previous study³, it was showed that the ionized species LH(O₁₁) present an absorption band centered at 429nm, that is an evidence of the ionization process $LH_2^{\pm} + H_2O \rightarrow LH(O_{11}) + H_3O^+$ in the medium. Considering that the coordination involving the O₁₁ site is possible only after the ionization of H₁₁, the complexation reaction that should be considered is $[Al(H_2O)_6]^{3+} + LH^- \rightarrow [AlLH(H_2O)_n]^{2+} + (6-n)H_2O$. This theoretical result can be used to explain the experimental observation of complexation at site II.

- [1] F. C. Machado, C. Domicheli, A. Garnier-Suillerot, H. Beraldo, *J. Inorg. Biochem.*, **60** (1995) 163. [2] W. B. De Almeida, H. F. Dos Santos e M. C. Zerner, *J. Pharm. Sci.*, **87** (1998) 1101. [3] H. F. Dos Santos, W. B. De Almeida e M. C. Zerner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1998) 2519

THE CONFORMATIONAL EQUILIBRIUM OF 5a,6-ANHYDROTETRACYCLINE IN AQUEOUS SOLUTION AT PH 7

Hélio F. Dos Santos (PQ)¹, Paulo Belletato (PQ)², Wagner B. De Almeida (PQ)³
¹Depto. Química, ICE, UFJF (helius@quimica.ufjf.br), ²Depto. Física, ICE, UFJF
³LQC-MM, Depto. Química, ICEx, UFMG

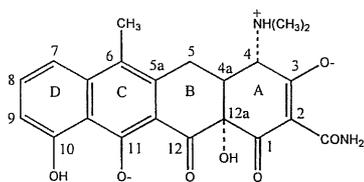


Figure 1. AHTC (LH(O₁₁))

anhydrotetracycline (AHTC) was investigated in gas phase and water solution at pH 7.

At that pH, the molecule is ionized at the O₃ and O₁₁ positions (fig. 1), yielding the so called LH(O₁₁) species. Three conformations were considered according to our previous study¹, named *extended*, *twisted* and *folded*. The main difference between them are related to the position of the dimethylammonium group at C₄ (*extended*→*twisted*) and the relative position of the A and B rings (*twisted*→*folded*). The LH(O₁₁) species is the ligand for the complexation processes with Zn(II) and Mg(II), being the coordination mode dependent on the conformations present in the medium.

The structures were fully optimized at the Hartree-Fock *ab initio* level of theory with the following basis-set: C and H (3-21G); O and N (6-31G*). The stationary points were characterized as minima according to the harmonic frequencies analysis and the gas phase thermodynamic properties calculated. The solvation energies were evaluated using the standard Onsager SCRF continuum model and the statistical Monte Carlo (MC) method. The Gibbs free energies for the conformational interconversion in aqueous solution were calculated from the thermodynamic cycle as

$$\Delta G_{\text{aq}} = \Delta G_{\text{g}} + (E_i^{\text{solv}} - E_j^{\text{solv}})$$

where ΔG_{g} is the Gibbs free energy change obtained from the gas phase calculation and E^{solv} are the solvation energies for the conformers i and j.

The results obtained showed that the *extended* and *folded* forms are present in equilibrium on a ratio close to 1:1 in gas phase, being the *twisted* conformer unfavorable by 3.8 kcal/mol relative to the *extended* one. In aqueous solution, the equilibrium is shifted toward the *twisted* and *folded* conformers with $\Delta G_{\text{aq}} (=G_{\text{aq}}^i - G_{\text{aq}}^{\text{extended}})$ calculated to be (in kcal/mol): 1.1 (i = *twisted*) and -3.6 (i = *folded*) (SCRF) and -6.2 (i = *twisted*) and +2.3 (i = *folded*) (MC). The SCRF solvation energies are proportional to the dipole moments, showing a higher value for the most polar *folded* form ($\mu=16.1$ D). The MC results predicted the greater solvation energy for the *twisted* conformation. That result is in agreement with the experimental proposal for the conformation present in aqueous solution at pH 7².

[1] H. F. Dos Santos, W. B. De Almeida e M. C. Zerner, *J. Pharm. Sci.*, **87** (1998) 190.

[2] F. C. Machado, C. Domiceli, A. Garnier-Suillerot e H. Beraldo, *J. Inorg. Biochem.*, **60** (1995) 163.

COMPARAÇÃO ENTRE CÁLCULOS TEÓRICOS AB INITIO E FUNCIONAL DE DENSIDADE PARA AFINIDADE POR PRÓTON

Ataualpa A. C. Braga (PG), Nelson H. Morgon (PQ)
IQ-Unicamp, Caixa Postal 6150, Barão Geraldo, Campinas, SP 13083-970

Propriedades termodinâmicas, tais como afinidade protônica, compreendem um dos maiores campos de investigação da química teórica. Atualmente, além dos métodos *ab initio* tradicionais, tem sido muito usado métodos relacionados à Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Além da demanda computacional ser sempre menor, os funcionais disponíveis hoje em dia (B3PW91, por exemplo), possibilitam ao DFT competir com os melhores cálculos *ab initio*.

O objetivo do presente trabalho é, a partir de conjuntos de funções de base gerados pelo Método da Coordenada Geradora (MCG) e adaptados ao pseudopotencial (PP) (*Effective Core Potential, ECP*), comparar a eficiência e viabilidade de metodologias alternativas do tipo *ab initio* e DFT (B3PW91), no cálculo da PA das formas cetônica e enólica do tipo: $H_3CC(=O)CH_2-X$ & $H_3CC(OH)=CH-X$, sendo $X = CH_3, F$ ou H .

As energias usadas para o cálculo *ab initio* da PA podem ser obtidas de forma precisa a nível QCISD(T)/(PP/MCG+), entretanto, pelo custo computacional exigido, optou-se pela seguinte metodologia alternativa: $E(QCISD(T)/(PP/MCG+)) \approx E(QCISD(T)/(PP/MCG)) + [E(MP2/(PP/MCG)) - E(MP2/(PP/MCG+))]$. Onde a otimização das geometrias moleculares, as análises vibracionais e a correção ZPE são feitas a nível HF/(PP/MCG).

A DFT também vem sendo aplicada na obtenção de PA tão precisas quanto aquelas resultantes de métodos *ab initio* convencionais. Como comparação à metodologia citada, obteve-se afinidades protônicas, a partir de novos conjuntos de funções de base gerados pelo MCG, com funcional de troca-correlação B3PW91. As otimizações de geometria e cálculo das frequências vibracionais, são obtidas com o cálculo DFT(B3PW91)/(PP/MCG), em seguida na geometria de equilíbrio, é feito um cálculo de energia do tipo DFT(B3PW91)/(PP/MCG+).

As afinidades por próton, dos equilíbrios tautoméricos, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação entre os métodos *ab initio* e DFT para cálculo de PA (em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

-X	<i>ab initio</i>		DFT(B3PW91)		Exp.
	Ceto	Enol	Ceto	Enol	
-H	1542	1491	1544	1495	$1544 \pm 8,8$
-CH ₃	1532	1480	1540	1491	$1536 \pm 12,0$
-F	1523	1483	1536	1486	$1532 \pm 17,0$

As afinidades por próton obtidas estiveram com seus erros sempre abaixo de $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, em relação aos dados experimentais. Comparando-se os resultados entre si, observa-se uma proximidade grande entre os resultados *ab initio* e DFT. A equivalência entre as metodologias é apresentada pela diferença não superior a $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ das PA's calculadas, excetuando-se as formas enólicas do -CH₃ ($11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e cetônica do -F ($13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

(FAPESP, CENAPAD/SP)

A MOLECULAR DYNAMICS DESCRIPTION OF THE VOLUME CHANGES DURING PRESSURE-INDUCED UNFOLDING OF PROTEINS

Wely B. Floriano (PQ),¹ Marco A. C. Nascimento (PQ),² Gilberto B. Domont (PQ),³

¹Materials and Process Simulation Center (MSC), Beckman Institute (139-74), Division of Chemistry and Chemical Engineering, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125

²Departamento de Fisico-Química and ³Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

We report and analyze predicted volumes obtained from a series of Molecular Dynamics (MD) simulations at constant temperature (300K) and pressure (from 0.1 MPa to 1 GPa) (NPT). The simulated systems are the holo and apo forms of Myoglobin (Mb), the Retinol-binding protein (rbp), and a 16 residue Alanine-rich peptide (AK helix). The MD NPT simulations for holoMb, apoMb, and rbp were performed using an implicit solvent approach. The AK helix simulations used both implicit and explicit solvent (water) descriptions. The negative changes in the predicted volumes, ΔV , are consistent with experimental data for pressure-induced unfolding. Hydrogen bonds (HB) and secondary structure (SS) analysis were used to characterize the folding state of the molecules at different pressures. We discuss the role of solvent/protein interactions on volume change and unfolding during compression by comparing the predicted changes in ΔV , HB, SS and electrostatic properties of the simulated systems. We also discuss the reasons why unfolding is not normally observed in MD simulations with explicit solvent.

**ESTADOS ELETRÔNICOS INDUZIDOS NO GAP DE BANDA DO SnO₂
ORIUNDOS DA PRESENÇA DE VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO E DOS
DOPANTES Co, Cu e Zn**

*Fabício R. Sensato*¹ (PG), *Júlio R. Sambrano*² (PQ), *Juan Andrés*³ (PQ)
e *Elson Longo*¹ (PQ)

¹*Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química,
C.P. 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.*

**e-mail: fabricio@dq.ufscar.br*

²*Universidade Estadual Paulista, Departamento de Matemática,
C.P. 473, 17030, Bauru, SP, Brasil.*

³*Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I,
Apartat 224, 12080 Castelló, Espanha.*

Estados eletrônicos associados às bandas de valência e condução do SnO₂ estão localizados nos centros de O e Sn do *bulk*, respectivamente. A parte superior do banda de valência é constituída pelos orbitais *2p* (par eletrônico isolado direcionado perpendicularmente ao eixo da ligação Sn-O) do oxigênio e a banda de condução é constituída quase que integralmente pelos orbitais *5s* do Sn. O uso combinado da aproximação CLOA (combinação linear de orbitais atômicos) com um conjunto de base mínima, permitiu a determinação dos extremos do *gap* de banda mediante projeção dos níveis monoelétrônicos sobre as primitivas que descrevem os orbitais *2p* e *5s* dos átomos de O e Sn do *bulk*, respectivamente. Estados eletrônicos que surgem na região do *gap* de banda, oriundos de efeitos da superfície ou da presença vacâncias de oxigênio ou de dopantes divalentes (Co, Cu e Zn) foram investigados mediante mesmo procedimento.

Cálculos foram feitos com o programa GAUSSIAN98, dentro da aproximação de “modelos moleculares” (clusters) e combinação híbrida do funcional B3LYP com o emprego de conjuntos de base mínima desenvolvidos por Huzinaga: O (6s3p)/[2s1p], Sn (15s12p6d)/[5s4p2d], Co (11s6p3d)/[4s2p1d], Cu (13s7p4d)/[4s2p1d] e Zn (11s6p3d)/[4s2p1d]. Modelos para o SnO₂ puro ou dopado foram construídos a partir de um aglomerado genérico (*cluster*) Sn₁₅O₃₀, derivado de dados cristalográficos.

O *gap* de banda para o *bulk* do SnO₂ calculado é de 3,0 eV (exp. 3,6 eV). Nenhum estado eletrônico é induzido na região do *gap* de banda do *bulk* pela superfície (110) estequiométrica (oxidada). Entretanto, a formação de vacâncias de oxigênio, conduz ao surgimento de estados eletrônicos no interior do *gap* de banda, originados pelos orbitais *5s* e *5p* dos Sn tetracoordenados presentes na superfície reduzida. Co induz estados eletrônicos que se distribuem por toda região do *gap* de banda do SnO₂, enquanto as contribuições de Cu e Zn são significativamente menores. As energias calculadas de formação de uma e duas (segunda) vacâncias de oxigênio são de 3,0 e 3,9 eV, respectivamente. Dopagem de SnO₂ com Co é energeticamente favorável, enquanto com Cu e Zn, não o é.

(FAPESP; FINEP/PRONEX; Ministerio de Educación y Ciencia de España, projeto 8i051)

ÍNDICE PARA LIGAÇÕES MULTI-CENTRADAS COMO MEDIDA DE AROMATICIDADE

*Mario Giambiagi (PQ), Myriam S. de Giambiagi (PQ), Cássia D. dos Santos Silva (IC),
Aloysio Paiva de Figueiredo (IC)
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Dr. Xavier Sigaud 150,
22290-180 Rio de Janeiro, RJ*

Propomos adotar um índice para ligações multi-centradas [1,2] como medida da aromaticidade de um anel. O índice está relacionado com o critério energético e com o critério magnético para a aromaticidade, medindo-a para os anéis individuais. Neste trabalho, aplicamos o índice a hidrocarbonetos policíclicos lineares e angulares com anéis benzênicos, a hidrocarbonetos com anéis não benzênicos, azinas monocíclicas, benzoazinas e outras moléculas com anéis pentagonais envolvendo heteroátomos. Encontramos uma boa concordância com outros índices de aromaticidade energéticos, magnéticos e estruturais, e com propriedades experimentais.

[1] M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi e K.C. Mundim, *Struct. Chem.* **1**, 423 (1990).

[2] M.S. de Giambiagi, M. Giambiagi e M.S. Fortes, *J. Struct. Chem. (Theochem)* **391**, 141 (1997).

(CNPq)

APLICAÇÃO DO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA EM CÁLCULOS MOLECULARES COM FLUTUAÇÃO DO CENTRO DAS FUNÇÕES DE BASE

Sayuri Okamoto^a (PG), Rogério Custódio^a (PQ), Milan Trsic^b (PQ)

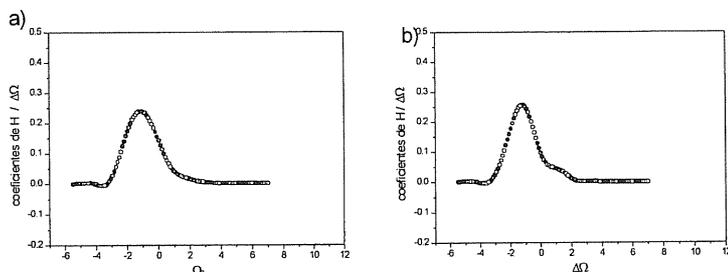
a. Dep^{to} de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP

b. Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP

Um dos fatores importantes para se obter bons resultados em cálculo *ab initio* é a escolha de uma boa função de base. O método da coordenada geradora permite desenvolver e avaliar a qualidade das funções de bases descontraídas a partir da representação das funções monoelétrônicas pela transformada:

$$\psi_i(l) = \int \phi_i(l, \alpha) f_i(\alpha) d\alpha \quad i=1,2,\dots,n$$

onde α é a coordenada geradora, $\phi_i(l, \alpha)$ corresponde as funções geradoras e $f_i(\alpha)$ são funções peso. Usualmente, as funções geradoras são localizadas nos núcleos atômicos. Neste trabalho procurou-se avaliar a possibilidade de usar-se o centro das funções de base como coordenada geradora e os efeitos que este deslocamento teriam sobre as funções peso. Testes iniciais, considerando a discretização da transformada integral em termos de expoentes das funções de base sem centro, sugerem que esta última variável não pode ser utilizada como coordenada geradora. Mantendo-se uma única malha de expoentes e realizando-se o deslocamento do centro da função geradora, permitiu a observação de alguns efeitos interessantes. Os deslocamentos do centro das funções produzem alterações significativas no comportamento da função peso como mostram as figuras **a** e **b**. A figura **a** mostra a função peso associada ao orbital $1\sigma_g$ para funções gaussianas do tipo \underline{s} para um dos átomos de hidrogênio. A figura **b** mostra a mesma função peso com gaussianas \underline{s} deslocadas dos núcleos a uma distância de 0,2 bohr. Independente do deslocamento das funções \underline{s} , verifica-se que o ombro que aparece na figura **b** mantém o seu máximo na mesma posição. O máximo principal destas funções peso está muito próximo do máximo da função peso do orbital $1s$ do átomo de H isolado. Os outros máximos que aparecem pelo deslocamento das funções de base sugerem que o ajuste variacional das funções peso procura compensar deficiências causadas na distribuição eletrônica pelo deslocamento do centro das funções de base. Uma análise mais profunda da natureza destas deficiências estão sendo analisadas em sistemas mais complexos. Porém, ao analisar comparativamente os gráficos da função peso daqueles com funções de base situadas nos núcleos, podemos observar que o máximo principal da molécula de H_2 se encontra entre os máximos obtidos para os átomos de H e He. Uma possível explicação para este fenômeno está sendo testada empregando-se a teoria do átomo unido.



(CNPq, FAPESP, FAEP, CENAPAD-SP)

UTILIZAÇÃO DA MATRIZ DENSIDADE NO MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO

José Roberto dos Santos Politi (PG)* e Rogério Custódio (PQ)

Unicamp IQ, Caixa Postal 6150, Barão Geraldo, Campinas, SP 13083-970

*Endereço permanente: Universidade de Brasília IQ, CP 04478, Brasília, DF 79.910-900

A aplicação do método de Monte Carlo (MC) na simulação de sistemas quânticos é denominado Monte Carlo Quântico (MCQ), sendo este um dos mais recentes avanços no cálculo de propriedades eletrônicas.

O MC é um técnica estocástica que permite o cálculo de integrais; particularmente eficiente para funções com múltiplas variáveis. Metropolis *et al.* [1] desenvolveram um algoritmo fundamentado no MC, para simular sistemas físicos. Através deste algoritmo e do princípio variacional (eq. 1), pode-se calcular o valor esperado da energia (E) e outras propriedades de uma função de onda Ψ . Esta metodologia é conhecida como Monte Carlo Variacional (MCV) [2], a mais simples dentro do MCQ.

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (1)$$

A maneira eficiente de calcular esta integral, pelo algoritmo de Metropolis, é através de uma média ponderada, onde o peso estatístico é dado pela função densidade de probabilidade de elétrons ($\Psi^2 / \int \Psi^2 d\tau$). Desta forma:

$$\langle E \rangle = \langle E_L \rangle_{\Psi^2} \quad (2)$$

sendo E_L a energia local, definida por $E_L = H\Psi/\Psi$. O subscripto Ψ^2 indica que a média é calculada segundo a distribuição dada pela função densidade de probabilidade.

A vantagem do MCV frente aos métodos mais tradicionais em estrutura eletrônica, é a fácil inclusão de funções de correlação; por exemplo do tipo Padé-Jastrow. Entretanto, o MCV (em geral o MCQ) apresenta um tratamento da função de onda não convencional para possibilitar a implantação do método. Contrariamente aos métodos mecânico-quânticos tradicionais, o termo mais complexo a ser calculado no MCV corresponde a energia cinética local (T_L). A obtenção deste termo exige que a função de onda eletrônica seja fatorada em termos de dois determinantes de Slater contendo elétrons com spin α e β , respectivamente. Esta é uma técnica artificial, que em princípio não altera as propriedades nodais da função de onda total.

Neste trabalho, verificamos que o uso da teoria de matriz densidade no MCV permite uma descrição rigorosa do termo de energia cinética local, possibilitando a obtenção formal desta propriedade, eliminando a etapa de fatoração da função de onda. Neste trabalho estão sendo apresentados resultados da simulação para sistemas atômicos com 2, 3 e 4 elétrons.

[1] N. Metropolis, A.W. Rosebluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller; *J.Chem.Phys.* 21(6), 1028 (1953).

[2] B.L. Hammond, W.A. Lester and P.J. Reynolds – Monte Carlo Methods in *Ab Initio* Quantum Chemistry.

(CNPq, FAPESP, FAEP, CENAPAD-SP)

EFEITOS DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA SOBRE AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE CIANOS

Ednalva D. R. da Silva Duarte (PG)¹ e Rogério Custodio (PQ)²

¹ Centro de Ciências e Tecnologia – Depto. de Química, UFRR

² Instituto de Química – Depto. de Físico-Química, UNICAMP

Palavras-chave: Propriedades Elétricas, Correlação Eletrônica, Cianos

O estudo de propriedades elétricas moleculares fornece informações que ajudam na compreensão de processos de eletropolimerização, forças de interações moleculares e óptica não-linear entre outros [1]. A determinação destas propriedades é de grande interesse, tanto para os químicos teóricos, como para os químicos experimentais.

Este trabalho apresenta um estudo *ab initio* do momento de dipolo (μ), polarizabilidade (α) e hiperpolarizabilidade de primeira ordem (β) para as moléculas HCN, CH₃CN, C₂H₃CN e C₂H₃CCH. Para isso, foram empregados os métodos que incluem efeitos de correlação eletrônica MP2, QCISD e DFT(B3LYP), nos diferentes conjuntos de bases STO-3G, 3-21G, 3-21G**, 6-31G, 6-31G* e 6-31G**, complementando o trabalho realizado em nível Hartree-Fock apresentado no Livro de Resumos, p.58 do IX SBQT, Caxambú-MG, 1997.

Os resultados obtidos para o momento de dipolo, para as moléculas estudadas dentro de um mesmo método, apresentam um aumento de magnitude com a qualidade do conjunto de base. Porém, percebe-se que esta propriedade é pouco influenciada pela adição de funções de polarização. Outro fator importante, é a transferência de carga que aumenta em 31% o valor de μ para a molécula de CH₃CN em relação à molécula de HCN, devido a presença do grupo metil, por este grupo ser mais polar que o H. Para as moléculas isoeletrônicas C₂H₃CN e C₂H₃CCH, o μ diminui aproximadamente em 99%. No estudo desta propriedade, os melhores valores foram obtidos com os métodos QCISD/6-31G*, DFT/6-31G e DFT/6-31G* para HCN, CH₃CN e C₂H₃CN, respectivamente. Quanto à polarizabilidade, os resultados mostram que esta propriedade, também, aumenta com a qualidade do conjunto de base e com a adição de funções de polarização. Observa-se ainda que α aumenta com o tamanho da cadeia. Porém, esse aumento é mais significativo com a presença da dupla ligação, fato este, observado entre as moléculas de CH₃CN e C₂H₃CN. E, os melhores resultados foram obtidos com DFT/6-31G* para as moléculas HCN e CH₃CN. Para a hiperpolarizabilidade de primeira ordem, os resultados qualitativos evidenciam que esta propriedade é melhor descrita pelo método DFT, no qual verifica-se a forte influência da transferência de carga, pois β diminui com a substituição do grupo aceptor CN, da molécula C₂H₃CN, pelo grupo CH do C₂H₃CCH. Esta diminuição, está associada à ausência do par de elétrons livres do átomo de nitrogênio.

[1] Maroulis, G. and Thakkar, A. J.; *J. Chem. Phys.* (1988), **88**, 7629.

**AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO GAMESS/98 EM ARQUITETURAS
INTEL IA32**

Ataulpa A. C. Braga (PG)
atabraga@iqm.unicamp.br

André S. P. Gomes (PG)
haileris@iqm.unicamp.br

Pedro A. M. Vazquez (PQ)
vazquez@iqm.unicamp.br

IQ - Unicamp, Caixa Postal 6150, Barão Geraldo, Campinas, SP 13083--970

Ao longo da década de 90 a utilização de arquiteturas abertas de hardware como a Intel IA32 e de software como os sistemas FreeBSD e Linux e o pacote **ab initio** GAMESS tem proporcionado uma boa relação entre qualidade, custo e desempenho em diversas aplicações de química computacional. Ao contrário dos sistemas proprietários, nestes ambientes utiliza-se basicamente dois compiladores Fortran77 também de arquitetura aberta: o GNU Fortran **g77** e o AT&T **f2c** converter associado ao GNU C compiler (**f2c/gcc**). As medidas de desempenho do GAMESS realizadas com estes compiladores nestas arquiteturas de hardware e software tem focado suas análises exclusivamente em dois índices: **Wall time** e **CPU time**. É sabido, no entanto, que **g77** e **f2c/gcc** possuem capacidades diferentes de otimização de código fonte Fortran77 sendo, portanto, extremamente importante analisar os perfis de execução das diferentes rotinas e funções que compõem o GAMESS, localizando e caracterizando o desempenho de cada uma frente a cada compilador. Ao mesmo tempo, ambos compiladores possuem diversas diretivas de otimização utilizadas de forma oculta com a diretiva genérica **-O** nos vários níveis disponíveis (1, 2, 3, ...), sendo que nem sempre a otimização é voltada para maximizar o desempenho computacional de ponto flutuante.

O objetivo deste trabalho foi avaliar detalhadamente a variação de desempenho do GAMESS ao variarmos (a) diretivas de compilação; (b) compilador; e (c) bibliotecas de álgebra linear utilizadas (**BLAS**). Testou-se, para cada compilador, 30 conjuntos de diretivas frente a quatro tipos de cálculos: otimizações de geometria Hartree--Fock, MP2, frequências vibracionais e estados de transição. Para cada um dos testes foram gerados perfis de execução utilizando a ferramenta **gprof**, num total de aproximadamente 240 perfis, que foram analisados individualmente por scripts em **Perl**.

Dos resultados conclui-se que níveis crescentes de otimização não implicam maior eficiência de execução. Por exemplo, o nível **O3** apresentou os piores resultados para a maioria das rotinas/funções, enquanto melhorias de desempenho significativas são observadas para o nível **O1**. É também visível a diferença de desempenho dos compiladores, com o conjunto **f2c/gcc** apresentando melhor desempenho geral. Em cálculos que façam uso intensivo da biblioteca de álgebra linear **BLAS**, a biblioteca já presente no sistema revela-se superior, sendo ambas intercambiáveis para cálculos menos exigentes. A escolha adequada das diretivas resulta em ganhos expressivos no tempo de execução, usualmente da ordem de **20%**.

A partir da marcante diferença de desempenho observada com a escolha do compilador e de diretivas adequadas, propõe-se que sejam revistas as opções padrão de compilação do GAMESS. Além disso, o trabalho introduz, de forma clara, uma metodologia eficaz para estudos de desempenho que, por sua praticidade e abrangência, pode ser empregada na avaliação de outros pacotes.

(FAPESP (PG's))

REPRESENTAÇÕES DE FUNÇÕES DE SLATER POR TRANSFORMADAS INTEGRAIS

André S. P. Gomes (PG) Rogério Custódio (PQ)
 haileris@iqm.unicamp.br roger@iqm.unicamp.br

IQ - Unicamp, Caixa Postal 6150, Barão Geraldo, Campinas, SP 13083--970

Transformadas Integrais são o cerne do Método da Coordenada Geradora (MCG). Um passo importante na direção de ampliar a aplicabilidade deste método foi a descrição de uma representação analítica da transformada de funções hidrogenóides em termos de funções gaussianas¹. Seguindo este desenvolvimento, expressões analíticas para a transformada de funções de slater em termos de funções gaussianas são discutidas neste trabalho.

A representação analítica da transformada de funções radiais de slater em gaussianas pode ser dada como:

$$R_n^S(\zeta, r) = \int_0^\infty f_n(\zeta, \alpha) R_n^G(\alpha, r) \frac{d\alpha}{\alpha} = \int_{-\infty}^\infty f_n(\zeta, \alpha) R_n^G(\alpha, r) d \ln \alpha$$

onde $f_n(\zeta, \alpha)$ corresponde a uma função peso, e $R_n^S(\zeta, r), R_n^G(\alpha, r)$ são, respectivamente, as funções radiais de slater e gaussiana. Através da transformada genérica²:

$$r^{n-1} \exp(-\zeta r) = \frac{1}{2n\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \alpha^{-(n+1)/2} H_n\left(\frac{\zeta}{2\sqrt{\alpha}}\right) \exp\left(-\frac{\zeta^2}{4\alpha}\right) \exp(-\alpha r^2) d\alpha$$

pode-se obter pelo menos três representações distintas de funções de slater como transformadas de funções gaussianas. As três representações distintas obtidas neste trabalho correspondem a: a) funções de slater obtidas a partir de gaussianas com os mesmos números quânticos (e.g. obtém-se uma função de slater 2s em termos de uma gaussiana 2s); b) funções de slater geradas a partir de uma função gaussiana do tipo 1s (e.g. uma função de slater 3s em termos de uma gaussiana 1s); e c) funções de slater obtidas de gaussianas de mesmo número quântico para cada simetria.

Estas três transformadas foram submetidas a um processo de discretização com o intuito de gerar funções do tipo STO-nG. A discretização, utilizada para definir um espaço de expoentes adequado, foi efetuada utilizando progressões geométricas³ e diversos métodos de integração numérica. A boa qualidade dos conjuntos de expoentes discretizados foi avaliada através do método de mínimos quadrados. Desta análise também percebe-se que os métodos de discretização baseados em progressões geométricas de expoentes fornecem resultados melhores que aqueles utilizando quadraturas numéricas. Nota-se, ainda, uma grande economia computacional ao se utilizar as funções peso como geradoras de coeficientes de combinação linear.

- [1] H. F. M. da Costa, M. Trsic, A. M. Simas, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 143-150 (1997).
 [2] J. P. Wright, Quarterly Progress Report, Solid State and Molecular Theory Group, MIT, Oct. 1963, p.35
 [3] M. Klobukowski, *Chem. Phys. Lett* **214** (2), 166.

(FAPESP)

**ESTUDO DA MISTURA BINÁRIA ÁGUA-TETRAMETILURÉIA
VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

Belletato, P (PQ)[‡]; Freitas, L.C.G. (PQ)^{}; Arêas, E.P.G. (PQ)[†]; Santos, P.S. (PQ)[†];
Garbujo, F.L.L. (PG)^{*} (in memorian)*

[‡] Departamento de Física - Universidade Federal de Juiz de Fora. – Juiz de Fora - MG

^{*} Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos – São Carlos – SP.

[†] Instituto de Química – Universidade de São Paulo – São Paulo – SP.

Estudos do líquido puro TMU e da mistura binária água-TMU em função da fração molar ($x_m=0,125, 0,250, 0,500, 0,750$ e $0,875$) foram realizados com o método de Monte Carlo no ensemble NpT ($T=300K$ e $p=1,0atm$) utilizando o programa Diadorim. O modelo Tip4p foi escolhido para a água e para a TMU foi desenvolvido um modelo molecular com 8 sítios, não polarizável, no qual cada um dos grupos metila da TMU é representados por um único sítio. Propriedades termodinâmicas (energia livre de solvatação, densidade, entalpia de vaporização, entalpia de mistura, energias de interação água-água, água-TMU e TMU-TMU) e estruturais (correlação de pares, correlação dipolo-dipolo, geometrias de dímeros mais estáveis) foram calculadas. Resultados para o líquido TMU puro (densidade $\rho=0,961g/cm^3$ e calor de vaporização $\Delta H=10,63kcal/mol$) comparam-se muito bem com os dados experimentais (0,962 e 10,88, respectivamente). Análise da correlação de pares na mistura binária mostra a formação ligações de hidrogênio fortes entre sítios H(água) e O(carbonila, TMU). Nossos resultados não confirmam previsões de cálculos ab initio sobre a formação de ligações de hidrogênio com o grupo amina da TMU. Estes resultados indicam também uma grande interferência da TMU na rede de ligações de hidrogênio entre moléculas de água. Conclui-se que estes fatores (entálpicos e entrópicos) explicam a grande solubilidade da TMU em água. Investigações da correlação dipolo-dipolo indica alinhamento anti-paralelo de dipolos no líquido TMU puro, em acordo com considerações eletrostáticas. Análises destas correlações na mistura binária mostram diminuição do alinhamento anti-paralelo com o aumento da concentração de água. As correlações dipolo-dipolo para a interação água-TMU e água-água mostram alinhamento preferencial dos vetores momento de dipolo a ângulos $\theta \approx 60^\circ$. Este alinhamento anti-paralelo pode ser explicado pela formação de dímeros estabilizados por ligações de hidrogênio, pois em geral, a geometria destes dímeros não é compatível com um alinhamento anti-paralelo dos vetores momento de dipolo. Estes dados sobre a correlação dipolo-dipolo na mistura água-TMU estão de acordo com o comportamento 'anômalo' encontrado nos resultados experimentais para a constante dielétrica deste sistema em função da fração molar de mistura.

(FAPESP, FAPEMIG, CAPES)

COMPREENDENDO ESTRUTURAS DE TUBERCULOSTÁTICOS

Elaine Fonte Ferreira Cunha¹ (IC), André Luís Gemal² (PQ), Elaine Rose Maia¹ (PQ)
¹IQ-UnB (elaine e emai@unb.br); ²IQ-UFRJ; INCQS (agemal@alpha.incqs.fiocruz.br)

Em 1944, a descoberta da estreptomicina enriqueceu a quimioterapia para o *Mycobacterium tuberculosis* e para uma variedade de bactérias Gram-negativas⁽¹⁾. Após a Segunda Guerra, esforços continuados para a descoberta de novos antibióticos foram bem sucedidos e, progressivamente, a tuberculose foi sendo controlada. No entanto, seu tratamento é longo, um coquetel de drogas é necessário, os efeitos colaterais são numerosos e, se administrados isoladamente aos pacientes, formas resistentes de Micobactérias surgem. Em associação à epidemia de Aids, a recrudescência da tuberculose colocou-a novamente entre os estudos prioritários para o desenvolvimento de novos agentes terapêuticos.

Neste trabalho, apresentamos o estudo estrutural de seis tuberculostáticos, isoniazida; pirazinamida, um derivado sulfurado e um análogo morfólico; iproniazida e a tibiona, com o objetivo de, conhecendo-se suas estruturas preferenciais determinar-se grupos farmacofóricos potenciais que, a seguir constituirão uma hipótese para o mapeamento do receptor².

Os espaços de fase foram percorridos por dinâmica Newtoniana³ a 300 e 600 K, durante 60 ps, após termalização de 1ps (DISCOVER 3.0, com CFF91). As famílias conformacionais foram triadas por *clusters* e seus representantes de menores derivadas e valores energéticos tiveram suas geometrias otimizadas, até convergência de 10^{-3} kcal.mol⁻¹, por BFGS. MOPAC 6.0/PM3 foi utilizado para a distribuição de cargas parciais e, como interface gráfica, InsightII.

Todos os compostos estudados apresentam similitude de resultados em relação às cadeias laterais, cujas ligações amídicas ou sulfuradas têm isomeria largamente preferencial *trans*. As conformações destas ligações com os ciclos aromáticos nitrogenados são perfeitamente planares. A isoniazida, com 1369 conformações permitidas, apresenta dois conformeros preferenciais ($E_{trans}=10,324$ e $E_{cis}=20,626$ kcal.mol⁻¹); os dois da pirazinamida, conduzem aos valores de 5,822 (*trans*) e 9,871 kcal.mol⁻¹ (*cis*). Já o derivado sulfurado só apresenta um conformero perfeitamente estável, devido à diferença de posição do nitrogênio aromático no ciclo ($E=18,659$ kcal.mol⁻¹). O análogo morfólico, muito mais flexível, mantém uma coincidência de resultados com a pirazinamida, mas possui quatro famílias conformacionais, que conduzem a três conformeros estáveis em posição *all-trans* ($E=4,001$; 4,016 e 5,054 kcal.mol⁻¹). A ligação amida de sua cadeia lateral, quando em *all-cis*, eleva sua energia a 19,653 kcal.mol⁻¹. A iproniazida tem 3500 conformações permitidas, que se distribuem em seis famílias conformacionais. Destas, cinco apresentam a cadeia lateral (uma amida isopropílica) em conformação preferencial *trans* (1,886; 1,942, 2,111, 4,218 e 4,872 kcal.mol⁻¹), enquanto que o conformero mais estável da sexta família, mas *cis*, tem $E=13,936$ kcal.mol⁻¹. A tibiona, com duas cadeias laterais contendo vários heteroátomos, apresenta 9 famílias, cujos representantes preferenciais têm energias entre -9,642 a -2,548 kcal.mol⁻¹.

O trabalho permitiu uma excelente triagem de estruturas e caracterização das relações espaciais entre as cadeias laterais e os ciclos, aromáticos ou não. As informações obtidas servirão para a redução do espaço conformacional de tuberculostáticos mais flexíveis, e para a caracterização dos contornos eletrostáticos necessários à proposta de novos modelos.

1. Patrick, G.L., (1995) "An Introduction to Medicinal Chemistry", 1ª ed., Oxford Univ. Press.
2. E.R.Maia, R.F.Santos & A.L.Gemal, *Int. Symp. on Theoretical & Experimental Aspects of Protein Folding*, 17-21/07, 1996, San Luis, Argentina
3. A.S.Werneck, M.O.Neto & E.R.Maia, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **427**, 15-23, (1998)

(PRONEX, PET)

ESTUDO DAS INTERAÇÕES ENTRE UMA SÉRIE DE DERIVADOS PERILÊNICOS MONO E DIIMIDAS E UMA CAMADA DE ÁGUA

Cíntia Beatriz de Oliveira (PG), Ignez Caracelli (PQ)** e Milan Trsic (PQ)**

**Inst. de Química de S. Carlos, Universidade de S. Paulo, Cx. Postal 780,*

CEP 13560-970 - S. Carlos - SP e-mails: cintia@iqsc.sc.usp.br, milan@iqsc.sc.usp.br

***Laboratório de Cristalografia, Estereodinâmica e Modelagem Molecular (LaCrEMM) -*

DQ - UFSCar, Cx. Postal 676, CEP 13565-905 - S. Carlos - SP

e-mail: ignez@power.ufscar.br

Foi feito o estudo das interações entre uma série de derivados perilênicos mono e diimidados e uma camada de água, utilizando-se o método de docking rígido. Este estudo possibilitou-nos saber se a emissão de hexímero era possível, pois forneceu várias orientações favoráveis dos perilenos, que serviram como ligantes, com relação a uma caixa de água de dimensões 40x20x30 Å, composta de 800 moléculas de água, gerada por simulação e usada como receptor. Para o receptor foram consideradas cargas para os átomos de hidrogênio e oxigênio e foi escolhido um sítio arbitrário de ligação de 17 Å de diâmetro. Os ligantes, as moléculas de perileno, foram preparadas utilizando-se um editor gráfico para gerar as coordenadas, sendo posteriormente minimizadas para regularizar a sua geometria. Para os cálculos de docking foram consideradas apenas as interações de campo de força entre receptor e ligante. Os derivados perilênicos estudados são mostrados na Figura 1.

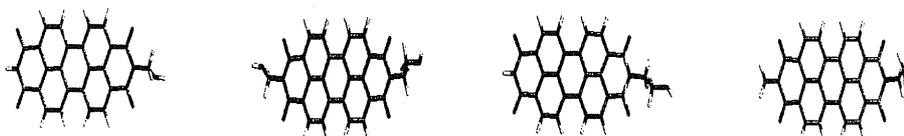


Fig. 1- Estruturas químicas dos perilenos mono e diimidados usados como ligantes. Os carbonos estão representados em cinza, os hidrogênios, em branco, os oxigênios, em vermelho e os nitrogênios, em azul.

O trabalho foi realizado em duas partes. Na primeira, o derivado perilênico foi aproximado da camada de água, estabelecendo-se a melhor orientação do ligante com relação ao receptor. Na segunda parte, considerou-se como receptor a camada de água mais o derivado perilênico já posicionado com a orientação obtida na primeira parte. Foi então feito um estudo tentando-se obter uma orientação para a segunda molécula do ligante.

O método de docking mostrou-se bastante eficiente ao prever o comportamento dos diferentes derivados perilênicos ao aproximarem-se da camada de água. Na segunda parte do trabalho foi possível a previsão dos casos em que há formação de hexímero, ou seja, quando o ligante está orientado paralelamente à molécula que já havia se posicionado na primeira etapa, permitindo a interação entre suas nuvens π , como mostra a Figura 2.



Fig. 2-Duas visualizações diferentes (GRASP) da orientação de um dos derivados perilênicos com relação ao receptor formado por água mais orientação obtida na 1ª etapa.

(FAPESP, CNPq & FINEP)

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESCALARES DE COLISÕES REATIVAS DE SISTEMAS TRIATÔMICOS VIA MÉTODO DEPENDENTE DO TEMPO

*Fábio Menezes de Souza Lima (PG), Ricardo Gargano (PQ) e
Tarcísio Marciano Rocha Filho (PQ)
Instituto de Física – UnB*

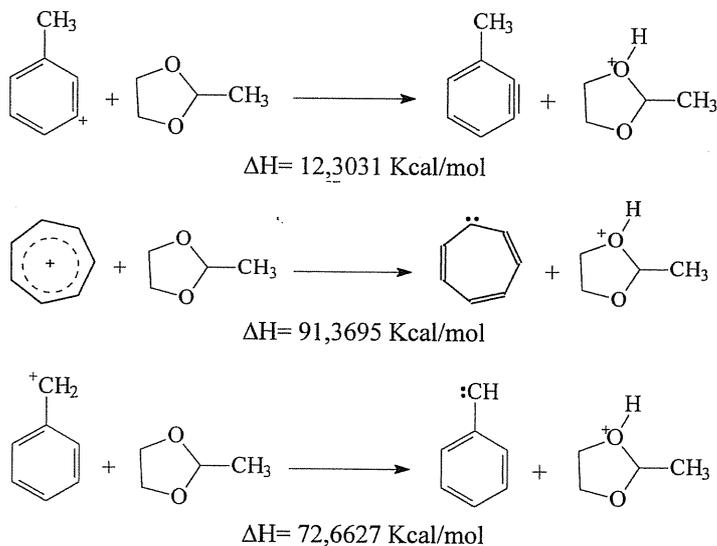
O estudo de colisões entre átomos e moléculas constitui a essência da dinâmica química de reação e é atualmente um dos campos em maior desenvolvimento na cinemática química. Os primeiros estudos teóricos de dinâmica química de reação foram realizados em 1928, aplicando-se o formalismo da mecânica quântica ao problema reativo, o que permitiu o conhecimento detalhado do rearranjo microscópico entre átomos e moléculas. A partir daí, a idéia fundamental que predominou em dinâmica de reação foi descrever as colisões reativas considerando o movimento das partículas (átomos e moléculas) sobre a própria superfície de energia potencial. O estudo quântico exato (tridimensional) das reações químicas elementares teve um lento desenvolvimento devido a dois grandes problemas: i) O grande número de estados rovibracionais que se acoplam na região de forte interação, produzindo um grande número de equações diferenciais acopladas a serem resolvidas; ii) A falta de um sistema de coordenadas que descrevesse de forma simultânea todos os canais do sistema reagente. Estes dois obstáculos foram superados recentemente graças ao uso de novos sistemas de coordenadas, tais como as de Jacobi e as hiperesféricas. Desta forma, tem sido observados notáveis avanços tanto na parte teórica como nos métodos computacionais para a descrição exata dos processos de colisões reativas elementares. Neste trabalho, a equação de Schrödinger dependente do tempo, que descreve a dinâmica dos núcleos de sistemas triatômicos, foi resolvida utilizando-se as coordenadas de Jacobi e um método baseado no esquema de separação de operadores. Seguindo esta abordagem, conseguimos calcular as propriedades escalares para o sistema reativo colinear $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ obtendo ótimos resultados.

(CAPES.)

ISÔMEROS GASOSOS $[C_7H_7]^+$: DISTINÇÃO BASEADA NA DIFERENÇA DE ACIDEZ E REAÇÃO DE ANELAÇÃO

Maria Anita Mendes (PG) e Marcos N. Eberlin (PQ)
 Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP,
 CP 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brasil

Reações íon/molécula dos íons $[C_7H_7]^+$ isômeros, em um espectrômetro de massas pentaquadrupolar, com o reagente 2-metil-1,3-dioxolano, foram realizadas com o objetivo de se diferenciar estes isômeros. Os três isômeros investigados (cátions 3-toluil, benzil e tropilium) foram gerados na fonte de íons, através da ionização do 3-nitrotolueno (15 eV), brometo de benzila (15 eV) e tolueno (70 eV), respectivamente. A distinção destes três isômeros ocorreu devido a suas diferenças marcantes de acidez. A acidez de cada um foi caracterizada através de reações de transferência de próton e avaliada por cálculos ab initio. As geometrias foram otimizadas e as energias calculadas utilizando cálculos ab initio MP2/6-311+G(2df,2p)//MP2/6-311+G(d,p). Os valores de ΔH para as reações de desprotonação dos íons por 2-metil-1,3-dioxolano estão mostrados no esquema abaixo. De acordo com os valores de ΔH foi possível verificar que o cátion 3-toluil é o isômeros de mais alta acidez dentre os três estudados, e esta previsão teórica está de acordo com os resultados observados nas reações íon/molécula.



DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL DE IONIZAÇÃO POR IMPACTO ELETRÔNICO PARA A MOLÉCULA DE CHF₃

Ivana P. Sanches (PG) e Ione Iga (PQ)

*Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676,
CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.*

PALAVRAS CHAVES: SEÇÃO DE CHOQUE, IONIZAÇÃO, FLUOROFÓRMIO

A demanda por valores absolutos de seções de choque de ionização de moléculas poliatômicas por impacto eletrônico vem crescendo devido aos avanços tecnológicos recentes, como na indústria de semicondutores. Essas grandezas são usadas para cálculos de modelamento de plasmas em reatores empregados em processamento de materiais.

Devido à importância e escassez de medidas de seção de choque total de ionização (SCTI) na literatura para a molécula de CHF₃, estudos de ionização por impacto eletrônico foram realizados em um arranjo experimental de feixes cruzados, utilizando um canhão de elétrons pulsado com colimação magnética e espectrômetro de massas por tempo de voo.

Os valores absolutos de SCTI serão apresentados e discutidos na conferência.

(CNPq, FAPESP, FINEP-PADCT e CAPES-PADCT)

ESTUDO AM1 DAS SUPERFÍCIES ISOENERGÉTICAS DOS COMPOSTOS OXAMNIQUINAS

Karina Beltrão Cambuim(IC)¹, Olga Soares do Rêgo Barros(PG)¹, Antonio Gouveia de Souza(PQ)¹, Elson Longo(PQ)² e João Bosco Lucena de Oliveira(PQ)¹.
Departamento de Química - CCEN - Universidade Federal da Paraíba - João Pessoa - PB
Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC - DQ - UFSCar.

Introdução: A esquistossomíase apresenta-se como uma das mais graves infecções endêmicas parasitária da espécie humana e a sua incidência tem aumentado drasticamente na região nordeste, produzida pelo helminto do gênero *Schistosoma*. Essa situação torna-se mais agravante devido aos períodos de seca a que estamos vivendo, some-se a isso a falta de saneamento básico e águas tratadas em toda a região. Hillman e col¹ obtiveram dados experimentais da esquistossomicida hicatona que resulta no bloqueio do sítio receptor da acetilcolina no esquistossomo. Considerando esta hipótese, Gonnert e Andrews² encontraram uma série de compostos com atividade esquistossomicida derivados e homólogos ao mirasano (DHM), estes deveriam se basear na possibilidade de seus grupos funcionais adotarem estrutura conformacional e eletrônica semelhante ao da acetilcolina, os DHM's poderiam interagir eficazmente com o mesmo sítio receptor. O farmacóforo da acetilcolina é constituído de três partes: grupo acetato, cadeia intermediária, $-O-CH_2-CH_2-N^+≡$ e grupo amônio quaternário, enquanto que os DHM apresentam em comum o grupo amônio quaternário e a cadeia $-N-CH_2-CH_2-N^+≡$. Por outro lado, os DHM possuem características estruturais próprias, que são o anel benzênico substituído em *para* por um grupo hidroximetil e em *meta* por um grupo receptor de elétrons. O conjunto das oxamniquinas, que é constituída pela estrutura de base 6-hidroximetil-2-aminometil-1,2,3,4 tetraldroquinolina (HMAMTQ) homólogas ao DHM possuem em comum um núcleo benzênico, um substituinte aminoetilamino, um grupo hidroximetil na posição *para* e um grupo receptor na posição *meta* com relação ao mesmo grupo.

Cálculos: Foram realizados cálculos a nível semi-empíricos usando o hamiltoniano³ AM1 na otimização completa da geometria molecular para a obtenção das diversas energias do grupo molecular oxamniquinas. Para a obtenção das superfícies de isotopotencial obtivemos as barreiras de rotações internas que revelam as variações de energias de acordo com a variação dos ângulos diedrais, existentes dos determinados compostos.

Resultados e Discussão: A partir de uma variação de 15° nos ângulos diedrais (C₁₀-C₁-N₂-C₃) (C₁-N₂-C₃-C₄) e (N₂-C₃-C₄-N₅) obtivemos as barreiras de rotação com as menores energias para construir as superfícies isoenergéticas do conjunto da oxamniquina. Os resultados das barreiras de rotação internas variam em 2,5 a 4,5 Kcal.mol⁻¹, que são similares aos resultados experimentais. Os valores de energia interna dos sistemas variam de 7,0 a -53 kcal.mol⁻¹. As análises das barreiras de rotação interna comprova que os compostos preferem posições perpendiculares ao plano diedral escolhido. A atividade da família oxamniquina cresce em função da natureza do grupo receptor dos elétrons em meta na ordem seguinte: -Cl > CN > NO₂. A acilação do hidrogênio conduz à uma perda total na atividade.

Bibliografia:

- 1- G.R. Hillman, A.W. Senft e W.B. Gibler, *J. Parasitol.*, **64**, 754 (1978).
- 2- R. Gonnert e P. Andrews, *Z. Parasitenkd.*, **52**, 117 (1977).
- 3- J.J.P. Stewart, *Quantum Chem. Prog. Exch. Bull.*, **3**, 43 (1983).

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS DE ENERGIA INTERMEDIÁRIA (100-1000 eV) POR MOLÉCULAS DE CHF₃

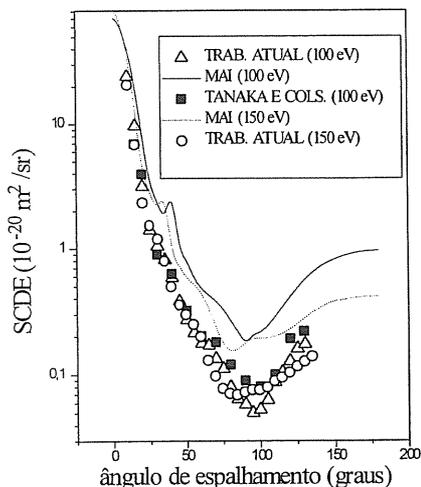
M. G. P. Homem[#] (PG) e I. Igo[‡] (PQ)

[‡]Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil

[#]Departamento de Física, UFSCar, 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil

e-mail: pmanoel@iris.ufscar.br

Trifluormetano (CHF₃) é um gás de nova geração para plasmas de processamento de materiais (plasma etching) devido ao fato de não ser ofensivo à camada de ozônio e por contribuir muito menos para o efeito de aquecimento global quando comparado com o gás CF₄. Entretanto processos de interação e⁻-CHF₃ tem sido pouco estudado. Por outro lado, devido ao crescente progresso no desenvolvimento de novos métodos teóricos para o estudo de colisões elétron-molécula, existe a necessidade de resultados experimentais para testes de validade desses modelos. Tendo isso em vista, neste trabalho apresentamos uma investigação experimental do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de CHF₃ para elétrons com energias de impacto entre 100 e 1000 eV. Mais especificamente, foram realizadas medidas da distribuição angular das seções de choque diferenciais elásticas (SCDE) dentro do intervalo de 10⁰ a 135⁰. A partir desses resultados, as seções de choque integrais e de transferência de momento foram determinadas. O espectrômetro utilizado consiste basicamente em um arranjo de feixes cruzados com um feixe de elétrons incidente de intensidade típica de 1μA. Os elétrons espalhados são coletados e filtrados por um analisador de velocidades de elétrons do tipo campo retardador com uma resolução de 1,5 eV para elétrons de 500 eV. Os valores absolutos das SCDE foram determinados usando a técnica de fluxo relativo¹ onde as intensidades espalhadas pelo CHF₃ foram comparadas com aquelas obtidas pelo gás N₂ sendo que as SCDE absolutas obtidas por Jansen e cols.² para esse gás foram usadas como referência.



Na figura 1, mostramos nossos resultados para elétrons de 100 e 150 eV comparados com resultados da literatura para elétrons de 100 eV e com cálculos obtidos através do modelo dos átomos independentes (MAI). Com exceção da energia de 100 eV não há nenhum outro resultado teórico ou experimental disponível na literatura para comparação no intervalo de energia estudado. Observa-se um bom acordo de nossos resultados a 100 eV com os resultados de Tanaka e cols.³ Pode-se observar também um acordo qualitativo com os resultados teóricos obtidos através do MAI embora quantitativamente esse modelo superestime os resultados experimentais. Os demais resultados obtidos e uma discussão mais detalhada serão apresentados durante o simpósio.

Figura 1. SCDE para o espalhamento e⁻-CHF₃ para energias de 100 e 150 eV.

[1] S. K. Srisvastava, A. Chutjian, and S. Trajmar; *Chem. Phys.* **63** 2659 (1975);

[2] R. H. Jansen et al.; *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **9** 185 (1976);

[3] H. Tanaka et al.; *Physical Review A* **56** (5) R3338 (1997).

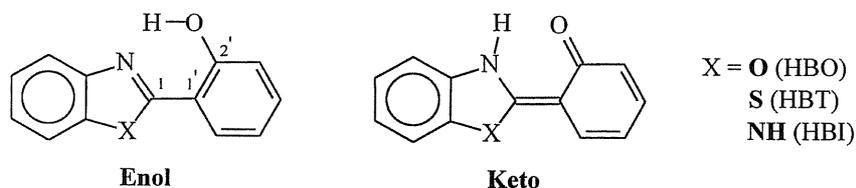
(FAPESP, CNPq, FINEP-PADCT, CAPES-PADCT)

A SEMI-EMPIRICAL STUDY INCLUDING THE POLARIZABLE CONTINUUM SOLVATION MODEL OF A SET OF ORGANIC LASER DYES FEATURING EXCITED STATE PROTON TRANSFER

Rodrigo S. Iglesias (PG), Paulo F. B. Gonçalves (PG), Paolo R. Livotto (PQ)
 Departamento de Físico Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP 91509-900, Porto Alegre, RS

Keywords: ESIPT, AM1, PCM

A set of organic laser dye molecules – 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO), (2-2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT) and 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole (HBI) – which exhibits excited state intramolecular proton transfer (ESIPT), was studied using the Polarizable Continuum Model (PCM) in low dielectric constant solvents - chloroform and carbon tetrachloride.



This series of molecules is known to exhibit enol-keto tautomerization in the excited singlet state, followed by decay (radiative or non-radiative) and back keto-enol tautomerization in the ground state, closing a photochemical cycle.

Calculations were performed using AM1 semi-empirical molecular orbital method in both gaseous and condensed phase, on the ground (S_0) and excited singlet (S_1) and triplet (T_1) states. Optimized geometries in the gaseous phase were used as input for the condensed phase calculations. Heats of formation, free energies of solvation and dipole moments were analyzed. Results for the heat of formation show a coherent behavior in all the electronic states and conformations, decreasing from the gaseous phase to chloroform solvated species, as expected. The free energies of solvation are lower in the keto conformations, due to a higher dipole moment.

We believe that the PCM is a good choice for the solvation study of this system, when the solvents used are non-protic. For protic solvents, it would be more advisable to use a discrete solvation models, due to strong influences on the intramolecular hydrogen bond.

(CNPq/CAPES)

MNDO/d CALCULATIONS ON THE INTERACTION BETWEEN ARTEMISININ AND HEME

A. G. Taranto (PG)¹, J. W. de M. Carneiro (PQ)², F. G. Oliveira (IC)³
¹Pós-Graduação em Química Orgânica ²Dept. de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, ³Faculdade de Farmácia - Universidade Federal Fluminense

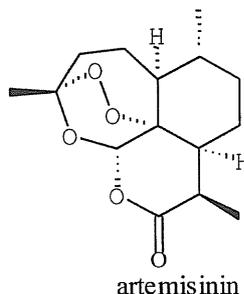
KEYWORDS: artemisinin, heme, antimalarial, MNDO/D

Artemisinin is a promising new antimalarial agent that is effective against drug-resistant strains of malaria. Its antimalarial activity appears to be mediated by interaction of the drug's endoperoxide bridge with intraparasitic hemo. ¹ Electrostatic potential maps and molecular mechanical calculations of artemisinin show that there are two regions with negative potential which can interact with heme iron, one covering the endoperoxide oxygens and the other one including the carboxyl oxygens. ²

In the present study we report MNDO/d³ calculations for the interaction between artemisinin and heme considering the two regions of artemisinin with negative potential. Geometries were fully optimized for complex 1, with the heme iron near to the peroxide bridge, and complex 2, with the iron atom near to the carbonyl oxygen. All the calculations were done with the Unichem package installed in the Cray – NACAD – UFRJ.

There are three possible electronic states for iron(II): singlet, triplet and quintet, the energetic of which depending on the nature of axial ligands. Therefore we calculated the complex heme-artemisinin with heme in the three electronic configurations. Absolute heats of formation (kcal/mol) are given below. The quintet state is the most stable. However, the two arrangements (complexes 1 and 2) have essentially the same energy, suggesting that the carbonyl oxygen can compete with the peroxide group for the interaction with heme.

States	Complex 1 (kcal/mol)	Complex 2 (kcal/mol)
Singlet	-141.76	
Triplet	-152.13	-153.13
Quintet	-176.44	-176.99



References:

- [1] Cumming, J. N.; Ploypradith, P.; Posner, G. H., *Adv. Pharmacology*, **1997**, 37, 253-297.
- [2] Shukla, K. L., Gund, T. M., Meshnick, S. R., *J. Mol. Graphics* **1995**, 13, 215-222.
- [3] Thiel, W., Voityuk, A. A., *Theor. Chim. Acta* **1992**, 81, 391-404.

(CAPES, CNPq, NACAD-UFRJ)

INTERAÇÃO SUBSTRATO-CINCHONIDINA: RELEVÂNCIA PARA A HIDROGENAÇÃO ENANTIOSELETIVA

J.W.M. Carneiro (PQ)¹, F.B. Passos (PQ)², C.S.B. Oliveira (PG)³, D.A.G. Aranda (PQ)⁴, P.R.N. Souza (PG)⁴, O.C.V. Antunes (PQ)⁵

¹*Depto. de Química Geral e Inorgânica, UFF*

²*Departamento de Engenharia Química, UFF*

³*Depto. Química Orgânica, UFF*

⁴*Escola de Química, UFRJ*

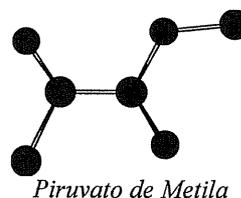
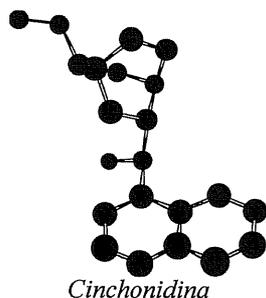
⁵*Depto. de Química Inorgânica, UFRJ*

PALAVRAS-CHAVE: Piruvato, Cinchonidina, Hidrogenação Enantioselectiva

Os alcalóides de cinchona possuem grande habilidade em induzir enantioselectividade, sendo largamente utilizados em síntese assimétrica e catálise heterogênea. Essa enantioselectividade, provavelmente, tem sua origem em interações específicas entre o modificador quiral (alcalóide) e o substrato, favorecendo energeticamente a formação de um dos complexos diastereoisoméricos sobre o outro. O presente trabalho discute o papel da interação substrato-modificador na hidrogenação enantioselectiva de α -cetoésteres usando o modificador quiral cinchonidina.

Os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 foram empregados para análise conformacional da cinchonidina. Em concordância com resultados citados na literatura¹ foram localizados nove conformações em mínimo de energia. Em três destes mínimos, o nitrogênio quinuclidínico aponta na direção do anel quinolínico; enquanto que nas demais conformações, o nitrogênio quinuclidínico aponta para longe do anel quinolínico.

As estruturas dos nove conformêmeros foram otimizadas em conjunto com o piruvato de metila, levando a valores de energia de complexação menores do que 7 kcal/mol, similares à energia de complexação calculada [MP2/6-311++G(d,p)] para o sistema piruvato de metila-NH₃. Cálculo da energia de complexação entre a cinchonidina e o 2-etil,3-metil-butadieno leva a um valor de 5,65 kcal/mol, indicando que a energia de complexação piruvato-cinchonidina é devida apenas à interações de Van der Waals não polares.



Referências Bibliográficas:

1. Margitfalvi, ; Tfirst, E, *J. Mol. Catal. A* **1999**, 139, 81-95

(CAPES, CNPq, PADCT)

**CONJUNTOS DE BASE GAUSSIANOS PELO MÉTODO DA COORDENADA
GERADORA HARTREE-FOCK PARA CÁLCULOS DE AFINIDADES
ELETRÔNICAS DE ENOLATOS**

R. M. L. Savedra (IC)¹, O. Treu Filho (PQ)², R. T. Kondo (PQ)³, J. C. Pinheiro (PQ)

¹LabQuímComput, DQ, UFPA, 66075-110, Belém, Pará

²IQ – UNESP, 14801-970 Araraquara, São Paulo

³Seção de Suporte, CISC, USP, 13560-970 São Carlos, São Paulo

A afinidade eletrônica é uma propriedade de grande interesse e caracteriza a estabilidade relativa do ânion com respeito ao sistema neutro^{1,2}.

Enolatos, ou ânions oxialil são reagentes versáteis para a formação de compostos carbonílicos α -substituídos e são, por conseguinte, importantes intermediários para a síntese de moléculas complexas³.

Conjuntos de bases, construídos com o critério do Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCGHF), têm demonstrado excelente performance na descrição de estruturas eletrônicas e vibacionais de sistemas moleculares⁴. Neste trabalho, apresentamos conjuntos de base gaussianos desenvolvidos com a estratégia do MCGHF para cálculos correlacionados MP2, MP3 e MP4 de afinidades eletrônicas (AsEs) de uma série de enolatos. Os mesmos têm as dimensões 15s e 18s12p para os átomos de H, C e O, respectivamente, e foram contraídos para 3s/4s e 6s5p, segundo a proposta de Dunning. Após a suplementação adequada dos conjuntos com funções difusas e de polarização os resultados nos níveis MP2, MP3 e MP4, quando comparados com valores obtidos com bases standard, evidenciaram a superioridade dos nossos conjuntos de base na descrição das AsEs, e apresentaram-se muito próximos dos dados experimentais da literatura².

-
1. J. Simons, K. D. Jordan, *Chem. Rev.* **8**, 1987, 535.
 2. P. S. Drzaic, J. Marks, J. I. Brauman, in *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 3. Academic Press, New York, 1984.
 3. D. A. Evans, in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3. Academic Press, New York, 1984.
 4. I. N. Jardim, O. Treu Filho, M. A. U. Martines, M. R. Davolos, M. Jafelicci Jr, J. C. Pinheiro, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **464** (1999) 15.

(CNPq/UFPA/UNESP/USP)

ESTUDO TEÓRICO DE FILMES DE LANGMUIR DE DERIVADOS DE TETRACARBOXIDIIMIDOPERILENO SOBRE CAMADA AQUOSA

L. G. Macedo (PG), A. B. F. da Silva (PQ) e Milan Trsic (PQ)
 Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos,
 Universidade de São Paulo, C.P. 780, 13560-970, São Carlos, SP

O estudo teórico das interações de filmes derivados de tetracarboxidiimido perileno (TCDP) e a camada aquosa subjacente se insere no contexto da demanda de novos materiais. Já que a orientação influi decisivamente nas propriedades ópticas e condutoras destes filmes, o conhecimento da atuação das forças intermoleculares que governam sua formação bem como um modelo simples capaz de predizer as orientações se torna interessante.

A subcamada aquosa foi gerada utilizando-se o programa Hyperchem 4.5 e a orientação foi obtida com o pacote Ampac 5.0, sendo que o potencial foi incrementando utilizando-se de uma malha de cargas incorporada abaixo da subcamada aquosa congelada. Os resultados (ver tabela 1) insinuam que as forças eletrostáticas são as mais decisivas na formação do filme, sugerindo que a o aumento da atividade na solução ou inclusão de íons incrementará os ângulos e as distâncias intermoleculares entre os perilenos.

Ainda, há a possibilidade de se tratar o fenômeno utilizando-se um modo clássico, desde que a interface não possua um campo elétrico intenso (os perilenos são bem polarizáveis) ou mesmo de expandi-lo à fenômenos como a formação de polímeros por automontagem.

Molécula	α /graus	β /graus
PPTCDM	36	82
Experimental	40	75
HPTCO	12	66
Experimental	36	64
HPTCDNH	37	78
Experimental	56	65
HPTCDM	42	55
HPTCDNOH	33	83
HPTCDNMOH	39	84
HPTCDNCOH	55	32

Tabela1: Resultados dos ângulos relativos aos eixo maior (α) e menor (β) de filmes de Langmuir derivados de tetracarboxidiimido (dímeros) em relação à normal da subcamada aquosa, com o modelo de malha de cargas. Os dados experimentais se encontram hachurados.

(CNPq)

BASE GAUSSIANA ADAPTADA PARA LÍTIU ATÉ ARGÔNIO BASEADA NO MÉTODO COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK. APLICAÇÃO EM CÁLCULOS CORRELACIONADOS DO PRIMEIRO POTENCIAL DE IONIZAÇÃO DE ÁTOMOS DO PRIMEIRO E SEGUNDO PERÍODOS

*J. P. da Costa (IC)¹, R. M. L. Savedra (IC)¹, K. C. V. de Lima (IC)¹, J. C. Pinheiro (PQ)¹,
B. F. da Silva (PQ)², M. Trsic (PQ)²*

¹*LabQuímComput, DQ, UFPA, 66075-110 Belém, Pará*

²*DQF, IQSC, USP, 13560-970 São Carlos, São Paulo*

O método Coordenada Geradora Hartree-Fock (CGHF) foi utilizado na geração de uma base gaussiana adaptada (18s12p) para os átomos Li – Ar. A importância das funções peso na definição do intervalo de integração numérica das equações CGHF para as espécies atômicas estudadas é mostrada. O conjunto 18s12p foi contraído através do esquema segmentado para 7s4p, e esta base foi enriquecida com funções de polarização escolhidas segundo critério anteriormente desenvolvido¹ para atender as exigências do método CGHF. Finalmente a base obtida foi usada em cálculos de valores acurados do primeiro potencial de ionização de Li-Ar nos níveis HF, MP2, MP3, MP4 e CISD. Para os átomos estudados, os resultados obtidos ficaram muito próximos dos valores experimentais e superaram dados de outros autores reportados na literatura.

1. J. C. Pinheiro, F. E. Jorge, E. V. R. de Castro, *J. Mol. Struct (Theochem)*, no prelo.

(CNPq/UFPA)

ESTUDO SEMI-EMPÍRICO DE COMPLEXOS ELETROLUMINESCENTES

Eduardo F. Laschuk (IC) e Paolo R. Livotto (PQ)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química - Departamento de Físico-Química
Av. Bento Gonçalves, 9500 – Porto Alegre - RS

Recentemente tem havido grande interesse científico e industrial em materiais orgânicos eletroluminescentes [1]. Tais materiais podem ser utilizados para a fabricação de diversos dispositivos emissores de luz, tais como monitores delgados para computador, mostradores alfanuméricos e painéis luminosos flexíveis. Existem materiais eletroluminescentes à base de polímeros e de moléculas pequenas (geralmente complexos), os quais podem ou não ser dopados com corantes.

A possibilidade de prever teoricamente as propriedades de eletroluminescência de materiais apresenta interesse, oferece uma indicação sobre quais os mais promissores para a síntese. Portanto, faz-se relevante um estudo sobre a qualidade das previsões que se podem obter pelo emprego de métodos semi-empíricos a complexos eletroluminescentes.

O presente trabalho enfoca um conjunto de complexos que representa uma importante família de substâncias eletroluminescentes [2-5]. Mais especificamente, estudaram-se complexos de metais dos grupos 2, 12 e 13 com quelantes como: 8-hidroxiquinolina (q), 2-estiril-8-hidroxiquinolina (sq), 8-mercaptoquinolina (mq), 10-hidroxibenzo[h]quinolina (bq), 2-(o-hidroxifenil)benzoxazola (hbo) e as benzimidazolas e benzotiazolas correspondentes (hbi e hbt respectivamente). Foram realizados estudos utilizando métodos semi-empíricos (AM1, PM3 e ZINDO/s) para determinar as geometrias de complexos eletroluminescentes ou potencialmente eletroluminescentes no estado fundamental, no primeiro estado excitado singlete e no primeiro estado excitado triplete, bem como para o cálculo de energias de transições eletrônicas (excitação e decaimento), que fornecem o espectro eletrônico.

Os dados experimentais disponíveis na literatura para as transições eletrônicas foram comparados com os valores calculados correspondentes, notando-se uma boa concordância. Observaram-se ainda diferenças substanciais nas estruturas de estado excitado e fundamental de complexos. Em particular, observou-se que modificações estruturais significativas ocorrem em apenas um dos ligantes de cada complexo, e que tais modificações são características do tipo de ligante e do tipo de estado excitado em que se encontra. Observa-se ainda que no estado excitado o nitrogênio presente nos complexos tende a adquirir caráter mais ácido, havendo aproximação do átomo metálico, ao passo que com o oxigênio ou com o enxofre ocorre o contrário.

- [1] R. W. Gymer, *Endeavour* **20**, 115-20 (1996)
- [2] C. W. Tang e S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913-5 (1987)
- [3] J. Kido e J. Endo, *Chem. Lett.* (1997), 633-4
- [4] N. Nakamura, S. Wakabayashi, K. Miyairi e T. Fuji, *Chem. Lett.* (1994), 1741-2
- [5] Y. Hamada, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio e K. Shibata, *Chem. Lett.* (1993), 905-6

(CNPq-PIBIC/UFRGS)

VISUALIZAÇÃO DE ARQUIVOS DE SAÍDA GERADOS PELO GAUSSIAN94, GAMESS E MOPAC PELO DATA EXPLORER

*Eduardo C. Meurer (PG), Edilson Borges (PG), Sérgio M. Vecchi (PG),
Marcos N. Eberlin (PQ) e Pedro A. M. Vazquez (PQ)*
*meurer@iqm.unicamp.br; eborges@iqm.unicamp.br; smv@iqm.unicamp.br;
eberlin@iqm.unicamp.br; vazquez@iqm.unicamp.br*
IQ-Unicamp, Caixa Postal 6150, Barão Geraldo, Campinas, SP 13083-970

O software Data Explorer (DX), disponibilizado gratuitamente pela IBM, emprega fluxo de dados dirigido pelo modelo cliente-servidor disponibilizando um editor visual de programas que permite que o usuário crie imagens utilizando interface de ponto e cliques. O DX é muito útil em visualização de dados e usado amplamente em ciência, com destaque para Física, Arqueologia, Medicina, Biologia e Química. Em Química, o DX é aplicado, por exemplo, na visualização de moléculas, suas cargas totais, distâncias interatômicas, e podemos comparar sua utilidade com a do Molden. Porém, o DX tem mais ferramentas, além de uma interface gráfica superior. Os cálculos computacionais são ferramentas fundamentais em química, e tem aumentado a procura por programas visuais de alto desempenho. Este trabalho teve como objetivo a construção de programas em linguagem Perl, Bash ou Fortran que utilizem os arquivos de saída de programas de cálculos, e construam arquivos de entrada para o DX. O DX aceita vários formatos para os dados de entrada, como o pdb, cdf, netcdf, e o dx. Escolhemos o formato do próprio DX (dx), por este ter características compatíveis com o uso em Química.

Os arquivos gerados pelo Gaussian-94, Gamess e Mopac, tem diferentes características, e para se extrair os dados de interesse e codificá-los em dx, necessita-se de diferentes programas. Assim procuramos escrever programas (filtros) em linguagem Perl para extração de dados de um arquivo. A linguagem Perl foi utilizada, pois esta é bem estruturada (muito semelhante com à linguagem C), além de permitir o uso muito simples de expressões regulares. Como controle dos programas em Perl utilizou-se a linguagem Bash, que é um script-shell. Dessa forma, utilizando as duas linguagens atreladas, foi possível produzir os arquivos de “input” no formato dx.

Um segundo objetivo do trabalho consistiu em fazer programas visuais em DX, que permitissem a leitura dos arquivos gerados pelos programas em Perl e Bash. Esses programas em DX permitem que os dados sejam convertidos em imagens que contém informações úteis como cargas totais, distâncias interatômicas e o número atômico do átomo. O uso do DX em visualizações de dados tem muitas vantagens sendo algumas descritas acima, entre essas não se pode deixar de citar a disponibilidade em versões que vão do Windows ao Unix, aproximando todo tipo de usuário ao programa.

Portanto, as suas vantagens em visualizações mais resolvidas graficamente bem como a facilidade de produzir programas visuais no mesmo, fazem com que o DX seja eficaz para adaptações diversas além do fácil uso. Assim, cada grupo pode direcionar funções do DX, ao seu cotidiano, escrevendo programas em Perl e Bash para a disponibilização de dados extraídos de arquivos de “output” de programas de cálculo.

Por fim, percebeu-se que é viável criar arquivos de input para o DX a partir de arquivos de saída de programas de cálculos como Gaussian-94, usando programas em Perl-Bash, e visualizar os dados utilizando programas feitos visualmente para o DX, com ótima qualidade gráfica.

(CNPq, FAPESP)

MODELO DE REDE APLICADO A CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO

Charles R. A. Abreu (PG), Marcelo Castier (PQ) e Frederico W. Tavares (PQ)

Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Caixa Postal 68542, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

E-mail: tavares@h2o.eq.ufrj.br

No presente trabalho, utilizou-se um modelo de rede para a descrição de cinética de reações de polimerização. Tal modelo é baseado no processo de *random walk*, ou seja, o crescimento da cadeia ocorre em direções aleatórias a partir de determinados pontos ativos. Neste modelo, cada segmento da cadeia polimérica pode ocupar apenas pontos específicos do espaço, que são denominados de sítios da rede. Cada sítio pode conter apenas um segmento de molécula e, além disto, dois segmentos vizinhos de uma mesma molécula ocupam, necessariamente, sítios vizinhos da rede. A partir de um ponto ativo inicial, que será chamado de semente, escolhe-se um ou dois sítios vizinhos para serem ocupados por monômeros, promovendo assim o crescimento da cadeia. O sítio original é, então, desativado. Este processo se repete para os novos sítios ativos gerados. Quando todos os sítios vizinhos a um deles estiverem ocupados, tal sítio é desativado sem dar origem a nenhum outro. A probabilidade de que um segmento ativo origine outros dois, ocasionando uma bifurcação, é igual a um parâmetro b , sendo $(1-b)$ a probabilidade de se originar apenas um novo sítio ativo. Neste trabalho, estudou-se a cinética de crescimento de várias moléculas de polímero numa mesma rede. Assim, pôde-se determinar distribuições de pesos moleculares (números de segmentos) resultantes de várias combinações de parâmetros, como a probabilidade de bifurcação (b), a concentração inicial de sementes e a probabilidade de geração de novas sementes ao longo do processo. Além disto, verificou-se diferenças no comportamento e formas de crescimento das cadeias para estas diferentes combinações de parâmetros.

(CNPq e CAPES)

OBSERVAÇÃO EXPERIMENTAL E CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DO PRIMEIRO ÍON DISTÔNICO NÃO-CLÁSSICO

Fábio C. Gozzo (PG), Luiz Alberto B. Moraes (PG), Kenneth Laali (PQ)¹,
Marcos N. Eberlin (PQ)

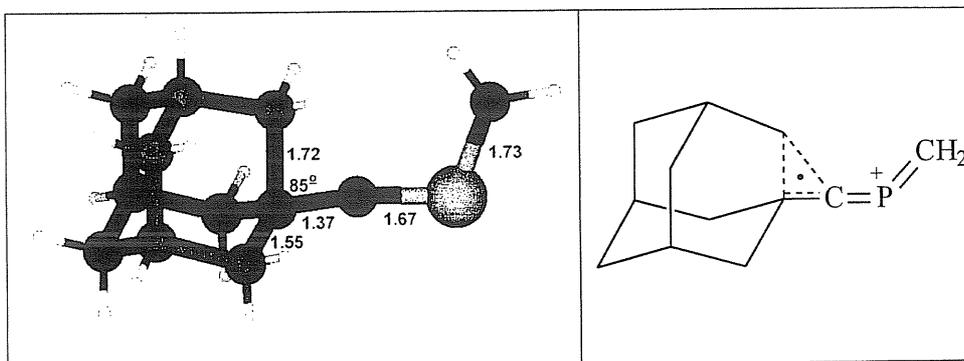
Instituto de Química – UNICAMP – CP 6154 Campinas – SP 13083970

¹Department of Chemistry, Kent State University, Kent, OH 44242 USA

O estudo de reações entre íons e moléculas na fase gasosa é uma ferramenta importante na investigação da reatividade intrínseca de moléculas neutras e ions. A ausência do solvente e dos contra-íons faz com que a reação seja regida somente pelos efeitos eletrônicos das espécies envolvidas.

Uma reação bastante estudada é a transferência de metileno ionizado (CH_2^+) do íon distônico $\text{CH}_2\text{-O}^+\text{-CH}_2$ (**1**) para moléculas neutras. Os produtos formados nestas reações também são cátions radiculares distônicos, ou seja, espécies que possuem a carga e o radical localizados formalmente em átomos distintos. Nitrilas reagem facilmente com **1** levando à formação de R-C=N-CH_2^+ . Fosfoalcoinos ($\text{R-C}\equiv\text{P}$) têm sido sintetizados como blocos de construção de substâncias mais complexas. Por se tratar de um análogo de fósforo das nitrilas, a reatividade desses compostos foram estudados frente à reação de transferência de metileno ionizado. Dos compostos utilizados ($\text{R} = 2,4,6\text{-trimetilfenil}$, $t\text{-butil}$ e adamantil), somente o composto contendo o grupo adamantil formou o produto esperado, isto é, Ad-C=P-CH_2^+ .

Cálculos DFT Becke3LYP/6-311g(d,p) foram realizados a fim de explicar as reatividades observadas. Essas reações são endotérmicas para os grupos $\text{R} = 2,4,6\text{-trimetilfenil}$ e $t\text{-butil}$ e exotérmicas para o grupo adamantil . Esta diferença é devido a estrutura eletrônica do produto formado; Analisando-se sua geometria, pode-se observar um ângulo muito pequeno entre o grupo adamantil e a cadeia lateral (85°). Pode-se observar também que uma das ligações C-C do grupo adamantil possui um comprimento maior (1.72 Å) que as demais ligações C-C do grupo adamantil (1.55 Å). Essas informações mostram que o produto de transferência de metileno ionizado se constitui, na realidade, de um cátion radicalar não-clássico e este possui uma estabilização adicional por hiperconjugação que torna a reação exotérmica. Como tal estabilização não ocorre para os grupos $2,4,6\text{-trimetilfenil}$ e $t\text{-butil}$, a reação passa a ser endotérmica, desfavorecendo a formação dos respectivos produtos de transferência de metileno ionizado.



SHEAR VISCOSITY CORRELATION FUNCTIONS IN LIQUID METHANE

M. Castro de Pereira (IC) and H. Stassen (PQ)
 Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
 Av. Bento Gonçalves, 9500, 91540-000 Porto Alegre-RS

Molecular dynamics computer simulations on liquid methane at 131 K and a density of 25.3 mol/l have been performed in order to calculate the Green-Kubo (GK) time correlation function (tcf) for the shear viscosity coefficient. The liquid state interactions were described by three different site-site potential models that previously have been shown to reproduce the experimental equilibrium properties of liquid methane [1]: the (12/6) Lennard-Jones potential (our model A) of Murad and Gubbins [2], the (12/6) Lennard-Jones part (our model B) of the OPLS force field [3], and the exp-6 potential (our model C) established by Williams [4]. The GK tcf corresponding to the shear viscosity has been evaluated up to 4 ps.

The total GK tcf has been separated into auto correlations for kinetic (kk) and potential (pp) parts of the microscopic stress tensor as well as the cross tcf (kp) between the two. The table summarizes the obtained shear viscosities η (in $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$) and shear moduli G (in MPa) at infinite frequency for these contributions:

MODEL	G	G^{KK}	G^{KP}	G^{PP}	η	η^{KK}	η^{KP}	η^{PP}
A	1440	49	2	1389	79	1.7	0.3	77
B	1184	49	3	1132	84	7.0	0.1	77
C	849	46	3	800	108	9.3	1.1	98

The shear viscosity calculated from the simulations using potential model B agrees well with experimental findings (94 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$, [5]). As expected for liquid state densities, the correlations of the potential contribution to the microscopic stress tensor dominates both, the shear viscosity and the shear moduli.

In a more detailed analysis of the dynamical features in the GK tcf, its potential term has been broken down into contributions stemming from the repulsive and attractive branches of the interaction models. The additional separation into partial 2-, 3-, and 4-body tcfs reveals partially destructive interferences of large 2- and 4-body amplitudes by negative 3-body correlations. This cancellation effects becomes almost complete along the time axis. As a consequence, the collective tcfs decorrelate significantly faster than its constituent n-body terms as it has been observed in other collective tcfs describing interaction-induced phenomena in liquids [6].

[1] H. Stassen, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **464** (1999), 107.

[2] S. Murad and K.E. Gubbins, *ACS Symp. Ser.* **86** (1978), 62.

[3] W.L. Jorgensen, private communication.

[4] D.E. Williams, *J. Chem. Phys.* **47** (1967), 4680.

[5] T. Ree, T. Ree, and H. Eyring, *J. Phys. Chem.* **68** (1964), 3262.

[6] H. Stassen and W.A. Steele, *Mol. Phys.* **96** (1999), 1269.

(PADCT, CNPq, FAPERGS)

CÁLCULOS TEÓRICOS PARA ANÁLISE DO ESPÉTRIO AUGER RESONANTE DA MOLÉCULA H₂S

A. B. Machado (PG)¹, R. R. Marinho (PG)¹, T. M. Rocha Filho (PQ)¹, I. Hjelt³ (PG), O. Björneholm³ (PQ), S. Sundin³ (PG), A. Ausmees³ (PQ), S. Svensson³ (PQ), A. Naves de Brito (PQ)^{1,2}

¹*Instituto de Física – Campus Universitário Darcy Ribeiro - Caixa Postal 04455 – Universidade de Brasília, Asa Norte, Brasília – D.F. – C.E.P. 70910-970, Brasil*

²*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192 CEP 13083-970 Campinas SP, Brasil*

³*Department of Physics, Uppsala University, Box 530 S-751 21, Uppsala, Sweden*

Com o surgimento de um novo tipo de espectroscopia Auger, chamada espectroscopia Auger ressonante, devido aos avanços conseguidos no uso de radiação síncrotron, foram obtidos espéctros de moléculas como HCl, HBr e H₂S entre outras, onde algumas mostraram uma dissociação anterior ao decaimento eletrônico.

Para o estudo da dinâmica molecular que se dará numa escala de tempo de femto segundo, foi elaborado um espéctro teórico para ser comparado ao experimental da molécula H₂S objetivando explicar variações anômalas na intensidade do estado ¹Σ⁺. Este estado só é observado quando ocorre o decaimento no fragmento HS* (onde * indica o estado do caroço excitado).

Para a elaboração do espéctro teórico foram geradas curvas de energia potencial eletrônica para os estados de interesse, via método *ab-initio* com cálculos MCSCF (do inglês: MultiConfigurational Self Consistent Field). Um método semi-clássico foi utilizado para gerar tal espéctro.

Foi, também, elaborado um programa de dinâmica nuclear para o cálculo do tempo de dissociação da molécula para ser comparado ao obtido no programa semi-clássico e, por fim, mostrar que este tempo é menor que o tempo de decaimento eletrônico.

A QUANTUM MODEL SIMULATION FOR THE PREPARATION OF ENANTIOMERS OF H₂POSH BY ELLIPTICAL POLARIZED LASER PULSES

L. González (PQ)¹, D. Kroener (PG)², A.S. Leal (PG)³, J. Manz (PQ)⁴ and Y. Ohtsuki (PQ)⁵

^{1,2,4}*Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin, Takustraße 3, D – 14195, Germany*

³*Depto. de Química – ICEX/UFMG – 31270-901 Belo Horizonte/MG – Brazil*

⁵*Theoretical Chemistry, Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai - 980-8578, Japan*

The employ of linear polarized laser pulses for the selective preparation of chiral chemical products was first suggested by Brumer and Shapiro[1]. In this work, we present the first quantum model simulation of the selective preparation of enantiomers by means of elliptical polarized laser pulses. The laser-driven molecular dynamics is demonstrated by the time evolution of the representative wavepacket, from the initial state which corresponds to a 50%:50% racemate of two equivalent enantiomers with opposite chiralities, towards the nearly 100%:0% preparation of a single enantiomer. The results have been obtained for the model system H₂POSH which has been chosen according to four criteria: small enough to apply quantum chemical ab initio and quantum dynamical techniques, sufficiently high potential energy barrier separating the two enantiomers, substantial variations of the relevant molecular dipole components and chemical relevance. The optimal field is a sequence of two elliptical analytical polarized laser pulses. The underlying mechanism, based on preliminary results obtained by optimal control[2], involves sequential transitions between the two lowest doublets of delocalized eigenstates with different + and - symmetry.

[1] M. Shapiro and P. Brumer, *J.Chem.Phys.* **95** (1991) 8638.

[2] Y. Fujimura, L. Gonzalez, K. Hoki, J. Manz and Y. Ohtsuki, *Chem. Phys. Lett.* **306** (1999) 1.

^{1,2,4}(Deutsche Forschungsgemeinschaft - DFG), ³(CNPq)

ESTUDO DO EFEITO DO CONFINAMENTO ESPACIAL SOBRE OS ESTADOS DE ÁTOMOS "QUANTUM DOT"

L. S. Costa (PG) e Frederico V. Prudente (PG)
Instituto de Física - Universidade de Brasília - DF

J. David M. Vianna (PQ)
Instituto de Física - Universidade de Brasília - DF
Instituto de Física - Universidade Federal da Bahia - BA

O estudo de sistemas confinados é um domínio de pesquisa de interesse tanto em física atômica e molecular como em estado sólido. Reações de átomos e moléculas dentro de cavidades e em meios solventes, confinamentos de fônons e de plásmos e o estudo de elétrons em "quantum dots" são exemplos.

Os "quantum dots" são objetos-modelos para pesquisa básica que podem ser vistos como átomos artificiais gigantes com parâmetros controláveis experimentalmente (forma do potencial confinante, número de partículas, e tamanho da região de localização). Recentemente o problema de uma impureza no centro de um "quantum dot" foi estudada usando o método variacional onde a questão central foi a escolha da função de onda teste.

Há alguns métodos na literatura para o tratamento de sistemas confinados, que em particular se aplicam ao estudo dos "quantum dots". Entre estes métodos existe o uso do potencial de Woods-Saxon (WS) como potencial de confinamento, recentemente proposto pelos autores [1]. Este procedimento permite a utilização de técnicas variacionais de expansão da função de estado em funções de base e tem como características: (i) a flexibilidade que permite simular diferentes tipos de confinamento simplesmente variando os dois parâmetros que aparecem na definição do potencial WS; (ii) a universalidade uma vez que o mesmo procedimento pode ser aplicado a diferentes sistemas físicos; (iii) a eficiência que possibilita a obtenção tanto do estado fundamental como de estados excitados a partir de um mesmo cálculo.

Na presente comunicação exploramos o aspecto de eficiência do método proposto aplicando-o na determinação dos estados fundamental e excitados de átomos "quantum dot" na presença e ausência de impurezas. Neste desenvolvimento usamos os parâmetros do potencial WS obtidos na referência [1] e o método de representação da variável discreta (DVR). Apresentamos, como resultados, as funções de estado e respectivas energias, analisando a influência do confinamento sobre cada um dos estados na presença e na ausência de impurezas.

[1] *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 2461 (1999)

A MODEL TO STUDY DEFECTS ON THE INTERFACE SILICON/SILICON DIOXIDE

Rogério J. Baierle (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria,
97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

Marília J. Caldas (PQ)

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CxP 66318, 05315-970, São Paulo, SP,
Brazil.

There is a great interest in the properties of the Si/SiO₂ interface, because it is the basis for Metal Oxide Semiconductor (MOS) technologies. However, there is very little fundamental understanding of the real interface morphology, since the oxide is amorphous, interfaces with crystalline SiO₂ would introduce too much strain, either tensile or compressive, on the Si layer. It would be very interesting to study the interface in detail, from the microscopic atomistic point of view, and to probe the defect states created at the interface. They are known to be mostly of two types: P_b defects (dangling bonds at Si interface atoms) and oxygen vacancies. Recently [1] a model was proposed to study interface simulations, relying on sticking of spherosiloxanes to the surface.

Here we apply Quantum-Chemistry methods to study structural and electronic properties of no conventional structures compounds of Si, O and H. We have studied siloxenics (O₃Si₆H₁₂) and spherosiloxanes structures (O₁₂Si₈H₈), (O₁₅Si₁₀H₁₀), (O₁₈Si₁₂H₁₂) and (O₂₁Si₁₄H₁₄). Results from *ab initio* Hartree-Fock calculations, using GAMESS, are compared with AM1/Crystal calculations, a version of AM1 specially parameterized to study semiconductor structures. To do that, we have developed a periodic Bloch version of the AM1 code, and included in the parameterization ensemble crystalline properties such as crystal phonon energies and bulk modulus [2]. The method can be applied to study the Si surface, as well as small spherosiloxane molecules.

For the molecules, we find very good agreement between *ab initio* and AM1/Crystal results. With differences less than 3 % for the distance Si-O and less than 2% for bond angles center in O atoms.

Our results show a preference for the Si-O-Si conformation, instead of Si-Si-OH for the ring structures and the tendency for O to be outside projected is observed for the cage structures.

References:

- [1] F.R. McFeely, K. Z. Zhang and Mark M. Banaszak Holl; *J. Vac. Sci. Technol. B* **14** (1996); J.J. Himpsel, F.R. Mc Feely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff; and G. Hollinger; *Phys. Ver. B* **38**, 6084 (1988)
- [2] R.J. Baierle and M.J.Caldas; To be published in *Int. J. of Modern Physics B* (1999).

(CNPq and FAPERGS.)

PEQUENOS AGLOMERADOS DE BN

Silvete C. Guerini (PG), Paulo C. Piquini (PG) e Rogério J. Baierle (PQ)
Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria,
97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

Nos últimos anos, as propriedades do nitreto de boro (BN) têm sido estudadas tanto em nível teórico como experimental. Isto deve-se principalmente às propriedades tais como a extrema resistência, alto ponto de fusão, baixa constante dielétrica, grande *gap*, entre outras. Também do ponto de vista tecnológico possui muitas aplicações como em aparelhos microeletrônicos e camadas protetoras de materiais.

Um dos processos de crescimento do material sobre um substrato adequado. Importantes componentes do plasma são aglomerados de B_n , N_n , e B_mN_n , tanto neutros como carregados positivamente ou negativamente. Ao que parece a composição dos aglomerados no plasma é de importância essencial para o material depositado. Os aglomerados formam um “ponte natural” entre moléculas individuais de BN e o material no estado sólido. Devido a isto, a distribuições abundantes de aglomerados são usadas para diagnóstico de plasma; adicionalmente, as propriedades dos aglomerados são importantes para o entendimento do mecanismo de formação e a evolução do produto depositado.

Teoricamente, a descrição das propriedades químicas e físicas destes sistemas representa um desafio, isto porque os métodos da química quântica e da física do estado sólido apresentam limitações computacionais ou mesmo conceituais.

Neste trabalho apresentamos a evolução das propriedades estruturais e eletrônicas de aglomerados de boro e nitrogênio, seguindo a trajetória desde a molécula diatômica até aglomerados de seis átomos. Para tanto usamos o método de Hartee-Fock *ab initio* seguido da teoria de perturbação de segunda ordem. Todos os cálculos foram realizado em nível SCF, utilizando o programa GAMESS. Os orbitais moleculares foram obtidos através de uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). A base de orbitais atômicos que utilizamos foi a *dupla zeta valence* (DZV). Para assegurarmos a natureza de mínimo da energia nas configurações determinadas no cálculo de otimização de geometria, diagonalizamos a matriz *Hessiana* do sistema.

Nossos cálculos são comparados com resultados experimentais e de outros cálculos existentes na literatura. Apresentamos também resultados para o potencial de ionização e afinidade eletrônica verticais que foram determinados a partir da diferença de energia total entre os estados neutro e carregado dos aglomerados estudados..

(CAPES e FAPERGS)

THEORETICAL INVESTIGATION ABOUT THE POSSIBILITY OF SILICON NANOTUBES

Solange B. Fagan (PG), R. J. Baierle (PQ), and R. Mota (PQ)
Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria,
97105-900, Santa Maria, RS, Brazil

G. Paiva (PG), J.A.R. da Silva (PQ), and A. Fazzio (PQ)
Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CxP 66318, 05315-970, São Paulo, SP,
Brazil

Electronic and structural properties of a hypothetical material, silicon nanotubes, are examined through two alternative theoretical approaches: first principles calculations and using empirical potential. The obtained results are compared with experimental and theoretical data from carbon nanotubes. The first principles calculations are based on density functional theory using the Car-Parrinello scheme and in the second approach we have used the Monte Carlo simulations with the Tersoff's empirical potential. Considering that it is already known that Si nanotubes have never been observed, this study permits to establish the theoretical similarities between Si and C nanotubes, like band structures, as well the main differences, specially associated with cohesion energies and thermal stabilities.

In this work, concerning the electronic properties, we have shown that, theoretically, for the silicon nanotubes, in a single walled structure, depending on their chiralities, they may present metallic (armchair) or semiconductor (zigzag and mixed) behaviors, similarly to carbon structures. Although the similarities in the band structures between silicon and carbon structures, they present a relevant discrepancy concerning the energies differences between the cohesion energies per atom and the corresponding bulks, being much bigger for silicon structures, implying in the very improbable appearance of silicon nanotube, even considering the small amount of energy required. to curving the sheet into a cylinder. Besides that, using Monte Carlo simulations with the Tersoff's empirical potential, a systematic study about the stability and thermal behavior of these new structures is presented and a comparison is made with similar carbon structures. The effective disintegration temperatures are shown to be much smaller for silicon nanotubes than for corresponding carbon ones and they disintegrate differently with respect to the coordination numbers, the first one increasing and the second decreasing the number of chemical bonds, as the temperature is increased. Then, using two different theoretical approaches, a systematic study about the possible stability of Si nanotubes and a prediction about the electronic properties of this hypothetical material are discussed.

(CNPq, CAPES and FAPERGS)

SEÇÕES DE CHOQUE TOTAL PARA INTERAÇÃO ELÉTRON -CHF₃ NA REGIÃO DE ENERGIAS INTERMEDIÁRIAS

P. R. Pinto (PG) e I. Iga (PQ) *

* Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil

O CF₄ é um gás tradicionalmente utilizado como fonte de radicais flúor para processos de gravuras a seco por plasmas em substrato de silício na fabricação de microcircuitos. Há entretanto o interesse em substituí-lo por outro fluorocarboneto menos prejudicial ao meio ambiente que não atua cataliticamente na destruição da camada de ozônio. O tempo de permanência médio do fluorofórmio (CHF₃) na atmosfera é de 250 anos, enquanto o do CF₄ é de 50000 anos e essa é uma das razões que faz do CHF₃ um substituto potencial. O CHF₃ representa também uma melhor escolha devido ao menor tempo de atuação como gas estufa.

Por outro lado, são bastante escassos os dados de seções de choque total (SCT) para a molécula de CHF₃. Assim, para fins de modelamento do comportamento desses vários gases à baixa pressão, os dados de seções de choque de espalhamento elétron-alvo gasoso são necessários.

Neste trabalho apresentamos uma investigação experimental de seções de choque totais absolutas para moléculas gasosas de CHF₃, utilizando-se valores de energia intermediária para elétrons e a técnica linearizada de transmissão de feixes de elétrons (linearização da Técnica de Ramsauer¹).

As medidas de SCT foram feitas em energias de 300 a 1000 eV em intervalos de 100 eV. Os valores são comparados com cálculos teóricos² em toda a faixa (figura 1). Para esta molécula, na literatura recente, encontram-se valores medidos de SCT apenas até a energia de 600 eV³. Os demais resultados do trabalho e discussões serão apresentados durante o simpósio.

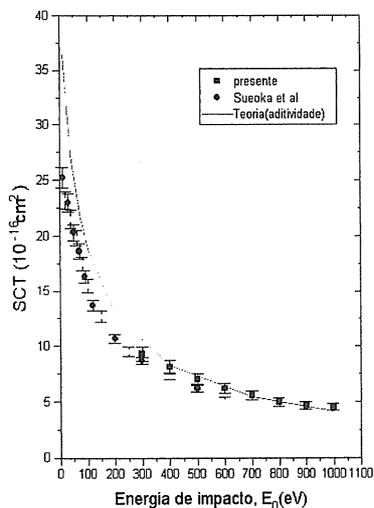


Figura 1: SCT para o espalhamento elétron - CHF₃ para energias 10 a 1000 eV.

Referências:

- [1] B. Bederson and L. J. Kieffer, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 601 (1971).
- [2] Y. Jiang, J. Sun and L. Wan, *Phys. Rev. A* **52**, 398 (1995).
- [3] O. Sueoka, H. Takaki, A. Hamada, H. Sato, M. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 124 (1998).

(FAPESP, CNPq, FINEP-PADCT, CAPES-PADCT)

INFLUÊNCIA DO ÁTOMO METÁLICO NO COMPORTAMENTO QUÍMICO DOS DÍMEROS DE METAL-FTALOCIANINAS

Odelúcia Santos Soares (IC), Luciano A. Soares Neto (PQ)
Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco,
52171-900, Recife, PE

As metal-ftalocianinas (MPc) são corantes largamente utilizados industrialmente. Esses compostos despertam o interesse de vários grupos de pesquisa devido às suas potenciais aplicações tecnológicas como catalisadores, corantes e diversos outros usos.⁽¹⁾

O estudo dos dímeros desses compostos é recente e se constitui em um grande campo de estudo.^(2,3) Atualmente, estudamos os dímeros do tipo Pc-M-Pc com o método INDO como implantado no programa ZINDO. Os cálculos utilizam a estrutura completa dos dímeros e visam o estudo da estrutura eletrônica dos mesmos. A literatura relata apenas cálculos realizados com o método HÜCKEL estendido para dímero com lantanídeo.⁽⁴⁾

A dificuldade principal no estudo teórico desses compostos baseava-se nas dimensões do cálculo. As primeiras versões do ZINDO só eram parametrizadas para os metais da primeira linha de transição e o número de orbitais base permitidos não possibilitava a descrição do dímero. Nossos cálculos foram realizados primeiramente para o dímero Pc-Cr-Pc com simetria C_{2v} e reproduziram a seqüência dos níveis dos macrociclos obtidos por Rousseau e col. utilizando o método Hückel estendido. Os orbitais metálicos se combinam com os orbitais perpendiculares dos macrociclos, com coeficientes iguais e superiores a 0,60, o que indica que o modelo para interação desses compostos com outras moléculas deve sofrer influência do átomo metálico.

A inclusão de correlação eletrônica nos cálculos não permitiu a reprodução de bandas características dos dímeros, o que indica a necessidade de alteração do número de oxidação do cromo, o cálculo foi feito para o dímero neutro.

Novos cálculos incluindo metais da segunda linha de transição estão sendo realizados e observa-se que o abaixamento na energia dos orbitais metálicos explica a participação dos orbitais do macrociclo nas principais transições desses compostos.

- (1) T. Saji, Phthalocyanines: Properties and Applications vol II. C.C. Leznoff e A. B. P. Lever, Eds. V. C. H., N. York (1993) 59.
- (2) R. Celeste, Tese de Doutorado, IQ/USP-São Carlos, 1997.
- (3) Berno, B. ; Nazri, A. ; Aroca, R, *Applied Spectroscopy*, **51(10)** (1997).
- (4) Rosseau, R. ; Aroca, R. ; Rodríguez-Méndez, M. L., *J. Molec. Structure* **356** (1995) 49-62.

(CNPq/UFRPE)

AFLATOXINAS B E G, CÁLCULOS QUÍMICO-QUÂNTICOS SEMI-EMPÍRICOS INCLUINDO CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

Maria Lúcia Bezerra (IC), Silvania Maria de Oliveira (IC)
Marília Regina Costa Castro (IC), Luciano de A. Soares Neto (PQ)
Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco,
52171-900, Recife, PE

As aflatoxinas são compostos derivados da difurano-cumarina reconhecidamente cancerígenos⁽¹⁾. Estas substâncias são eliminadas por alguns tipos de fungos como o *Aspergillus Flavus*, que se desenvolve em cereais dependendo das condições de armazenamento. Alimentos contaminados por aflatoxinas devem ser destruídos, sendo recomendado o tratamento com solução de hidróxido de sódio na descontaminação de recipientes.

A estrutura eletrônica dessas moléculas já foi alvo de nosso estudo, com a realização de cálculos semi-empíricos e *ab initio* ⁽²⁾. Atualmente realizamos cálculos semi-empíricos AM1, MNDO, INDO 1 e INDO S com inclusão de correlação eletrônica através da interação de configuração (CI) para tentarmos reproduzir seus espectros. As aflatoxinas estudadas foram as B1, B2, G1 e G2, que apresentam absorção no ultravioleta. A aflatoxina B1 absorve luz em 223, 265 e 363 nm.

Os resultados com CI mostraram boa concordância apenas no caso do método INDO S. Foram obtidas transições com os seguintes comprimentos de onda (nm):

Aflatoxina B1	317, 248 e 208
Aflatoxina B2	313, 204 e 192
Aflatoxina G1	315, 204 e 187
Aflatoxina G2	312, 205 e 194

Em todos os casos a primeira transição ocorre entre os orbitais HOMO e LUMO, o cálculo CI mostra também um abaixamento considerável na diferença HOMO-LUMO, que na aflatoxina B1 era calculada em 7,77 eV⁽²⁾, com o CI caiu para 3,91 eV. Esta diminuição observada está de acordo com o modelo proposto por M. B. C. Leão e A. C. Pavão⁽³⁾ para explicar a interação entre a aflatoxina B1 e o DNA na carcinogênese.

— A análise do espectro calculado das quatro aflatoxinas estudadas será importante no estudo da relação estrutura-atividade desses compostos. Este trabalho continua também com a realização de análises em rações para aves coletadas na região metropolitana do Recife para um levantamento estatístico da ocorrência dessas substâncias.

(1) Criterios de Salud Ambiental 11, Organización Mundial de la Salud, Oficina de Publicaciones Biomédicas y de Salud, OPS/OMS, Mexico, 1979, p. 11.

(2) A. C. Pavão, L. A. Soares Neto, J. Ferreira Neto, M. B. C. Leão; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **337** (1995) 57-60.

(3) M. B. C. Leão, A. C. Pavão; *Int. J. Quantum Chemistry* **62** (1997) 323.

RELAÇÃO ENTRE A ESTRUTURA QUÍMICA E A ATIVIDADE BIOLÓGICA DE HALOFENÓIS E HALONITROFENÓIS ANTIFÚNGICOS ATRAVÉS DE TÉCNICAS DE RECONHECIMENTO DE PADRÕES

M. F. S. Pinto (IC), O. A. S. Romero (PQ), J. C. Pinheiro (PQ)
Lab. Quím. Comput., Departamento de Química, Universidade Federal do Pará,
66075-110 Belém, Pará

Agentes antifúngicos têm grande importância na economia mundial. Isto decorre devido a utilização em clínica humana, no tratamento de plantas, sementes, solos e em pinturas, bem como protetores foliares e conservadores de produtos industriais e de madeiras.

A relação entre a estrutura química e a atividade biológica de 31 halofenóis e halonitrofenóis antifúngicos com respeito às espécies *M. verrucaria*, *A. niger*, *A. oryzae*, *T. mentagrouphytes*, *M. cirinelloides* e *T. viride*, foi estudada. Um total de 18 descritores associados às propriedades moleculares, obtidas com os métodos AM1 e de QSAR, foram estabelecidos e em seguida analisados através das técnicas de reconhecimento de padrões Análise de Componentes Principais (Principal Component Analysis - PCA) e Análise de Cluster (Cluster Analysis - CA).

A aplicação das técnicas PCA e CA mostrou que as variáveis que relacionam os halofenóis e halonitrofenóis com a atividade antifúngica são: POL (polarizabilidade), VOL (volume molar), M (massa molecular), ΔH_f (calor de formação), χ (eletronegatividade), $1/\eta$ (moleza molecular), ϵ_{LUMO} (energia do orbital desocupado mais baixo) e EH (energia de hidratação). Estas variáveis separam os compostos ativos dos inativos.

(CNPq/UFFPA)

MÉTODO DO HISTOGRAMA LARGO APLICADO AO CÁLCULO DE PROPRIEDADES DE LÍQUIDOS

Amilcar P. da Silva Neto (PG), Frederico W. Tavares (PQ), Affonso da Silva Telles (PQ)
Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Simulações Moleculares através de métodos de Monte Carlo demandam um grande esforço computacional. Métodos de escalonamento, como o Método do Histograma (Ferrenberg & Swendsen - 1988), são de grande interesse prático dado que mais informações podem ser extraídas num único processo de simulação. Além disso, métodos de escalonamento que não especificam, a priori, a temperatura (ou faixa de temperaturas) podem ser aplicados para simulações mais precisas perto de pontos críticos. Em particular, o método do Histograma Largo (“Broad Histogram Method”), proposto por Oliveira, Penna & Herrmann (1996), cumpre bem estes dois objetivos por ser um método de escalonamento e não utilizar a amostragem de Boltzmann (e conseqüente especificação da temperatura). Propõe-se, neste trabalho, uma modificação no algoritmo de amostragem do método original do Histograma Largo, originando um passeio aleatório mais eficaz sob o hamiltoniano do sistema. Com o intuito de mostrar a eficiência do procedimento proposto, será abordada a utilização do método para diferentes formas de amostragem. Dificuldades inerentes ao método também serão discutidas. Apresenta-se, também, uma aplicação do método do Histograma Largo modificado para calcular propriedades termodinâmicas de fluidos cujas moléculas interagem através do potencial de poço-quadrado. Os bons resultados obtidos, comparados com dados publicados na literatura, demonstram a capacidade do método.

Referências:

- M. Ferrenberg, R. H. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2635 (1988)
- P. M. C. de Oliveira, T. J. P. Penna, H. J. Herrmann, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 26, no 4, december (1996)

(CNPq)

ESTUDO DAS POSIÇÕES DE INTERAÇÃO DE DERIVADOS N,N'-DISSUBSTITUÍDOS DO BERENIL COM A TROMBINA

Andrelly Martins José (IC), Júlio César Dias Lopes (PQ)

Núcleo de Estudos em Química Medicinal – NEQUIM, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas – ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

A pentamidina e derivados bis-benzamidínicos têm sido usados como agentes alternativos no tratamento da leishmaniose, tripanosomíase africana e infecções oportunistas em pacientes com AIDS. A pentamidina e seus derivados apresentam propriedades anti-protozoárias e atividade inibidora da DNA polimerase. Entretanto apresentam efeitos colaterais, como o expressivo efeito sobre o sistema de coagulação sanguínea, através da inibição da trombina. O efeito anticoagulante dessas substâncias deve ser considerado no planejamento de fármacos do grupo.

Nosso objetivo é propor novos compostos que apresentem baixa afinidade pela trombina e que, em contrapartida, apresentem uma alta afinidade pelo DNA. Assim, o berenil e seus complexos com a trombina foram estudados teoricamente por minimização de energia, usando o campo de força AMBER (pacote INSIGHTII/DISCOVER). A estrutura cristalográfica do complexo entre trombina e benzamidina (PDB:1DWB) foi usada como ponto de partida para os cálculos. A benzamidina foi substituída pelo berenil (R = H) e pelo seu derivado perfluoroetilico (R = CF₂CF₃), figura 1, nas quatro posições possíveis para a formação do complexo. Para o derivado perfluoroetilico foram consideradas as 16 conformações planas.

A posição mais estável para o complexo entre o berenil e a trombina é a posição 4. Para o complexo entre o derivado perfluoroetilico e a trombina a posição 4 também é a mais estável, apresentando energias para o complexo trombina-derivado e de interação mais negativas. Entretanto, o derivado perfluoroetilico na posição 4, apresenta a maior energia de perturbação e a energia de ligação menos negativa. Assim, a posição 2, de menor energia de perturbação e energia de ligação mais negativa, torna-se a posição mais favorável.

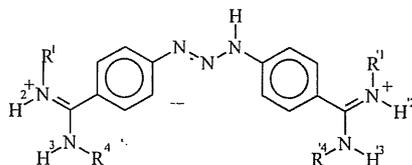


Figura 1 – Berenil (R = H) e derivado perfluoroetilico (R = CF₂CF₃)

Tabela 1 -Energias de ligação, interação e perturbação em Kcal/mol⁻¹ para a conformação de maior população, nas quatro posições do complexo entre o derivado perfluoroetilico e a trombina.

Posição	Energia do complexo Trombina-Derivado	Energia da Trombina	Energia do Derivado	Energia de Interação	Energia de Ligação	População da conformação	Energia de perturbação
1	-1504,07	-1490,69	41,46	-54,84	-18,35	80	36,49
2	-1515,92	-1515,34	47,81	-48,40	-39,52	100	8,88
3	-1505,94	-1515,84	45,61	-35,71	-22,99	82	12,72
4	-1518,58	-1496,83	41,66	-63,42	-18,85	100	44,57

(CNPq, FINEP, FAPEMIG, CENAPAD)

**QSAR ON TIN BASED ANTITUMOUR DRUGS:
DIORGANOPIRIDINEDICARBOXILATES DERIVATIVES PCA, PLS AND
MULTIPLE REGRESSION ANALYSIS**

*Antonio L. O. de Noronha (PG), Camila F. Paolucci (IC), Carlos A. Montanari (PQ);
Amary C. Ferreira (PQ)*

*Medicinal Chemistry Group - Chemistry Department - Federal University of Minas Gerais -
Brazil*

The interest for coordination compounds in tumour therapy began with the discovering of highly active cisplatin compound. Today, cisplatin derivatives are the most used chemotherapies in testicular cancer. The cisplatin derivatives were used as template analogues to other metal as anticancer chemicals. Tin analogues are more potent when compared with cisplatin and other organoplatin compounds, against MCF-7 a mammalian carcinoma and WiDr, a colon carcinoma.

Studies trying systematically to describe the activity of organotin compounds have never been reported. In this study, a QSAR/QSPR model, using principal component analysis (PCA), PLS and multiple regression analysis (MRA) was developed in order to define the importance of SAR and of the water molecule, the labile ligand. The study compounds were 2,6-pyridinedicarboxylatediorganotin (IV). These compounds were tested *in vitro* against MCF-7 and WiDr.

The 2,6-pyridinedicarboxylatediorganotin (IV) compounds may assume two configurations, showed in Fig. 1. These two configurations and the compound without the ligand water were modelled, via semi-empirical MOPAC program, version 7, using as a base the X-Ray structures obtained from Cambridge Structural Databank. Results showed the water molecule playing an important rule in the potencies. This was found for from the r^2_{cv} (the prediction power capability of the system), and the total variance explained by the principal component analysis. The best result was obtained when compounds assume the opposite configuration that is opposite to the X-Ray structure: PCA with 79% of the total variance, and r^2_{cv} 73%, with the fraction of the variance explained 83%, in the PLS analysis. The analysis for X-Ray structure showed a PCA with 77%, r^2_{cv} 60%, and 64% of the total variance explained, in PLS. The compound with no the water molecule showed a principal component analysis with 84%, but the results from PLS are r^2_{cv} 33%, and 61% of a total variance explained.

The equation for structure, the isomer with the opposite configuration, is the best QSAR model found.

$$\text{Log}(1/\text{Ed}50) = 3.998(+0.690)\text{L3m} + 15.127 (+3.063)\text{E1e} - 5.114$$

$$(n=12, r^2=0.83, r=0.944, r^2_{cv}=0.733)$$

L3m is the mass distribution in the Z axe and the E1e parameter refers to eletronegativity distribution in the X axe

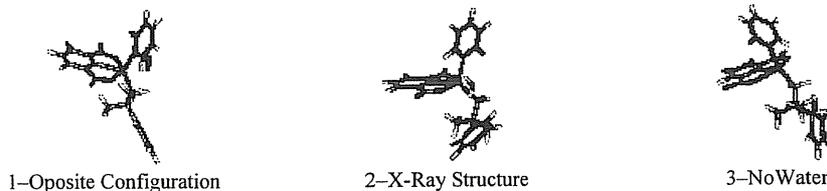


Fig. 1 Structures

(CNPQ,FAPEMIG,FINEP)

ESTUDO DA ENERGIA DE LIGAÇÃO DE DERIVADOS NOVOS DO BERENIL COM O DNA ATRAVÉS DE MODELAGEM MOLECULAR

Daniela Campos (IC), Ramon Kleber da Rocha (PG), Júlio César Dias Lopes (PQ)
Departamento de Química, ICEx, UFMG

Um importante mecanismo de ação de algumas drogas é sua interação com o material genético do agente infectante. Essa interação dificulta a duplicação, a transcrição do DNA e outros processos que são necessários à sobrevivência da célula. A interação pode se dar pela inserção da droga na fenda menor do DNA, assumindo uma conformação isoélica complementar à hélice do DNA. O berenil é uma bis-benzamidina que apresenta atividade contra protozoários e interage com a fenda menor do DNA em seqüências ricas em bases AT.

Nosso objetivo é propor a síntese de novas moléculas que sejam mais potentes e apresentem menores efeitos colaterais que o berenil. Para tanto, temos avaliado a afinidade de novos derivados do berenil pelo DNA, realizando cálculos de energia de ligação. Nesses cálculos, utilizamos o pacote INSIGHT/DISCOVER e o campo de força AMBER. Os dodecâmeros $d(\text{CGCGAATTCGCG})_2$ (A2T2) e $d(\text{CGCAAATTTGCG})_2$ (A3T3) foram usados como modelos de DNA. O berenil e os derivados estudados estão mostrados na figura 1. Os cálculos foram feitos considerando-se as dezesseis conformações planas possíveis para os derivados A2, A3, A4 e A5, e apenas uma conformação para os derivados A1, B e C. Os complexos DNA-ligante foram construídos a partir das estruturas cristalográficas dos modelos de DNA com berenil (PDB:2DBE e PDB:1D63) e tiveram suas energias minimizadas. A seguir, DNA's e ligantes tiveram suas energias minimizadas separadamente. A energia de ligação foi calculada da seguinte maneira:

$$E_{\text{interação}} = E_{\text{complexo}} - (E_{\text{DNA conformação-complexo}} + E_{\text{ligante conformação-complexo}})$$

$$E_{\text{perturbação}(i)} = E_{\text{conformação-complexo}} - E_{\text{conformação minimizada}}$$

$$E_{\text{perturbação}} = E_{\text{perturbaçãoDNA}} + E_{\text{perturbação ligante}}$$

$$E_{\text{conformacional}} = E_{\text{DNA mínimo global}} - E_{\text{DNA minimizado}}$$

$$E_{\text{ligação}} = E_{\text{interação}} + E_{\text{perturbação}} + E_{\text{conformacional}}$$

onde i = DNA ou ligante

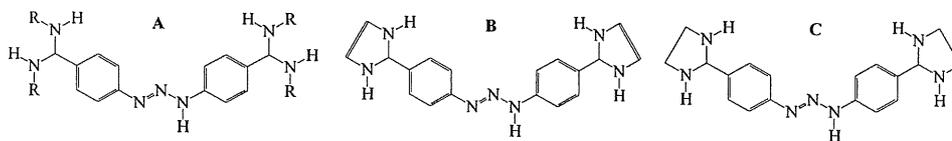


Figura 1 - Estrutura dos compostos estudados. A: Berenil R = H 1, derivado etínfilico R = CCH 2, derivado etílico R = CH_2CH_3 3, derivado perfluoroetílico R = CF_2CF_3 4 e derivado acetônfilico R = CH_2COCH_3 5. B: derivado imidazólico. C: derivado dihidroimidazólico

Os cálculos mostram que, se considerássemos apenas a energia de interação, a ordem de afinidade do ligante pelo DNA seria a seguinte: perfluoroetílico, acetônfilico, etínfilico, dihidroimidazólico, etílico, imidazólico e o berenil, em ambas as seqüências de DNA. Porém, como a afinidade é melhor definida pela energia de ligação, a ordem de afinidade se inverte, sendo, respectivamente, perfluoroetílico, dihidroimidazólico, acetônfilico, etínfilico, imidazólico e etílico para a seqüência A2T2 e perfluoroetílico, dihidroimidazólico, etínfilico, acetônfilico, etílico e imidazólico para seqüência A3T3, sendo que o berenil apresenta menor afinidade em ambas as seqüências. Tal inversão pode se deve à contribuição da energia de perturbação. A análise populacional de Boltzmann mostrou que os derivados apresentam uma ou no máximo duas conformações relevantes sendo que não foi possível determinar um padrão conformacional.

(CNPq, FINEP, FAPEMIG, CENAPAD)

AUTOMATED DOCKING AS A TOOL TO PREDICT THE BOUND CONFORMATION OF BERENIL DERIVATIVES TOWARD OLIGONUCLEOTIDES

Ramon Kléber da Rocha¹ (PG)*, Júlio César Dias Lopes¹ (PQ)

¹ Núcleo de Estudos em Química Medicinal – NEQUIM, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas – ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

The development of new methods to predict the bound conformation of ligands towards its receptor is essential in drug design research. One of the most popular methods to do that predictions is the automated docking method, that fall into two broad categories: Matching methods, that create a model of the active site, including sites of hydrogen bonding and sites that are sterically accessible, and then attempt to dock a given ligand structure into the model as a rigid body by matching its geometry to that of the active site. The second one is the docking simulation method, that model the docking of a ligand to a target in greater detail. The ligand begins randomly outside the receptor, and explores translations, orientations, and conformations until a ideal site is found. AutoDock¹ is an example of the latter and has been tested with great success in the prediction of bound conformations of ligand-protein, peptide-antibody complexes; and even protein-protein interactions.¹

An important mechanism for some drugs action is by their interaction with genetic material of infecting agent. The formation of drug-DNA complex obstruct the transcription as well DNA replication, inhibiting the multiplication of cell and production of fundamental proteins for its survival. One way for interaction is the drug insertion inside B-DNA's minor groove and for this a complementary isohelic conformation to DNA is necessary.² The diamidines like berenil show high affinity for AT rich sequences offering, thus, special interest in antiviruses, antitumor and antiprotozoal drug development. Recent studies show that pharmacological activity of these substances is correlated with their DNA-binding affinity. However, diamidines like pentamidine have an expressive effect on the blood coagulation system by thrombin inhibition, and berenil is a parabolic competitive thrombin inhibitor. Our goal is to propose new synthetic drugs with higher affinity towards DNA and smaller one for thrombin.

In order to evaluate the ability of AutoDock 3.0 to predict the bound conformations of some diamidines towards its receptor, the conformation suggested by AutoDock was compared with the X-ray structure for four ligand-DNA systems: A complex between berenil itself and the oligonucleotide d(CGCGAATTCGCG)₂ and a furan and two furan-N-N'-alkylsubstituted berenil derivatives, complexed with the same oligonucleotide, all of them have a X-ray structure posted in the Brookhaven Protein DataBank and their PDB ID code are respectively 2DBE, 227D, 289D and 298D. Two search methods for optimal conformations of that ligands were used in AutoDock 3.0, a Monte Carlo Simulated Annealing and a the Lamarkian Genetic Algorithm (LGA). The LGA method presents better results in reproduce the bound conformation of the two furan-N-N'-alkylsubstituted berenil derivatives, but neither could reproduce successfully the conformation of berenil or furan berenil derivative. The differences between the proposed and the crystallographic structures is firstly in the hydrogen bound sites. We are now optimising the AutoDock parameters in order to apply it in the prediction of the bound conformation of new N-N'-alkylsubstituted berenil derivatives.

1- Morris, G. M. *et al.*, *J. Comp. Chem.* (1998) **19**, 1639.

2- Montanari, C. A. *et al.*, *J. Comput.-Aided Comput. Sci.* (1996) **10**, 67.

(FAPEMIG, CNPq, FINEP)

HOLISTIC WHIM 3D DESCRIPTORS AS PATTERN RECOGNITION TOOL FOR TIN BASED ANTITUMOUR DRUGS

*Camila F. Paolucci (IC), Antonio L.O. de Noronha (PG), Carlos A. Montanari (PQ),
Amary C. Ferreira (PQ)*

*Medicinal Chemistry Group- Chemistry Department- Federal University of Minas Gerais-
Brazil*

As an on-going project in our group, the development of QSAR/QSPR models for organotin compounds, we carried out the study on 2,6-pyridinedicarboxylatediorganotin. The antitumour activity of organometallic compounds started to be tested after the discovery of cisplatin, that showed to be highly potent against testicular tumours, ovarian carcinoma and lung cancer. Moreover, other compounds, such as organotin, have been screened for the same purpose. This sort of compounds showed a promising antitumour activity and a variety of studies has been undertaken in the last decade. Diorganotin carboxylates and related molecules have been screened against murine tumour cells and human tumour cell lines and their activities compared with the clinically used reference drugs, cisplatin. Many of the derivatives tin were shown to be more potent than cisplatin, against the mammary tumour cell line MCF-7 and the colon carcinoma WiDr.

This study has identified some structure-activity relationship of antitumour activity of dicarboxylates derivatives of the organotin compounds and establish correlation between their structures and potencies.

The molecular modeling of 11 diorganotin carboxylates was based on X-Ray structures of Cambridge Structural Data Bank employing the semi-empirical methodology (MOPAC 97, version 7.0). The WHIM 3D physico-chemical parameters were calculated and the results showed that Principal Component Analysis (PCA) could explain 84% of the data, out of 157 descriptors.

The most significant of the PC's:

$$PC2 = 0.217NOH + 0.215 HYF - 0.220L2v$$

$$PC3 = 0.287E1m - 0.215E3m - 0.214 E3s$$

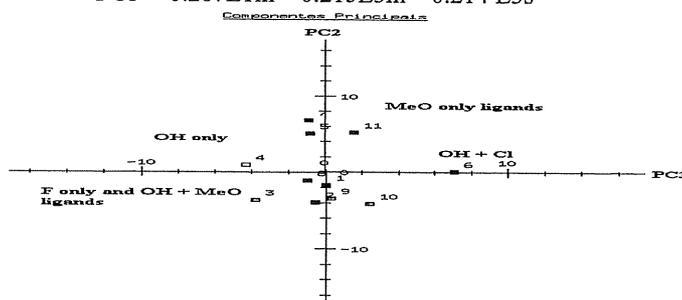


Fig 1 – Principal Component plot for discriminating PC2 x PC3

We concluded that: i) The invariant holistic WHIM 3D descriptors were capable of pre-classifying compounds in different groups, through PCA analysis; ii) The most relevant descriptors for this classification are: NOH, HYF L2v E1m, E3m and E3s; iii) The PC2 versus PC3 scales the compounds according to stereoelectronic characteristics and their potencies.

(CNPQ, FINEP, FAPEMIG)

**AN AB INITIO STUDY OF THE AZA DIENE INTRAMOLECULAR DIELS-ALDER
CYCLOADDITION**

C.N. Alves²(PG), R. A. C. Leão¹, O. do S. P. Freitas, O. A. S. Romero¹(PQ)
and A.B.F. da Silva (PQ)²

¹Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do
Pará, CP 11101, 66075-110, Belém, PA, Brasil

²Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos,
Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

An ab initio study of transition structures for the intramolecular Diels-Alder cycloaddition of the aza diene, to give exo and endo products, has been carried out with analytical gradients at *ab initio* 3-21G and 6-31G* basis sets within Hartree-Fock procedures. The correlation effects have been estimated by using the perturbational approach at MP2 and MP3 levels. An analysis of the geometries and energies of the corresponding transition structures provides an explanation for the fact that endo is synthesized in larger quantities than exo, while their respective epimers are not formed.

(CAPES, CNPQ and FAPESP)

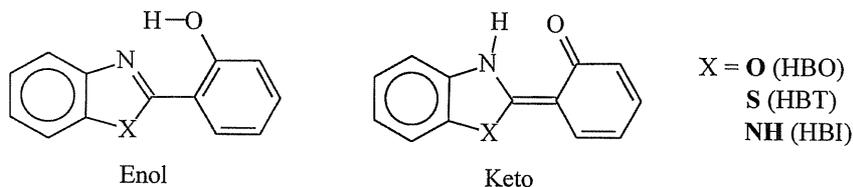
**AB INITIO STUDY OF A SET OF ORGANIC LASER DYES FEATURING
EXCITED-STATE INTRAMOLECULAR PROTON TRANSFER**

Rodrigo S. Iglesias (PG), Paolo R. Livotto (PQ)

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves,
9500 CEP 91509-900, Porto Alegre, RS

Keywords: ESIPT, *Ab initio*, 6-31G**

In this work we report *ab initio* calculations, using 6-31G** basis set, on a set of organic laser dyes: 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO), 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT), and 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole (HBI).



These species belong to a series of molecules exhibiting excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT), that is, upon electronic excitation, the molecule undergoes very fast enol-keto tautomerism. Following the transfer, the keto tautomer decays by means of radiative or non-radiative processes, and finally returns to the enol form, by back-transferring the proton in the ground state.

Several previous theoretical works have been published on these systems, among them semi-empirical (AM1, MNDO and others), and lower level *ab initio* calculations – STO-3G and 3-21G with second and third order perturbation (MP). We have performed a full geometry optimization of the ground-state enol and keto structures of HBO, HBT and HBI, and of the transition state of the proton transfer at the HF level, with a 6-31G** basis set. HBO was also optimized in the excited singlet and triplet states.

Our results are in good agreement with previous ones obtained with lower level basis sets, except for the geometry of the excited singlet keto form – our calculations with HBO, without any constraint, rendered an out-of-plane “twisted” geometry, with a dihedral angle of about 90 degrees between the benzoxazole and phenol rings. According to the calculated bond distances, it might be a zwitterionic form with a positive charge on the nitrogen, and a negative on the oxygen. Calculations of the excited singlet state of HBT and HBI are currently in progress. A small barrier was found for the back-transfer in the ground state, estimated to be 3.68 kcal/mol higher than the keto tautomer, which in turn is 16.84 kcal/mol less stable than the enolic one. In the excited states, the keto tautomer is more stable than the enolic one by 2.67 kcal/mol in the singlet, and by 10.81 kcal/mol in the triplet state.

(CAPES, FAPERGS, CESUP/FINEP)

STUDY OF SCATTERING OF Xe BY A MODEL OF SQUALANE SURFACE*A.S. Leal (PG)¹, I. Rodrigues (IC)², and H.H.R. Schor (PQ)**Depto. de Química – ICEX/UFMG – 31270-901 Belo Horizonte/MG – Brasil*

The understanding of the interaction of atoms, molecules and ions with surfaces is of the great relevance to establish the dynamics of the fundamental processes occurring in beam-surface collision. Scattering experiments performed directing a beam of Xe atoms to a squalane(2,6,10,15,19,23 Hexamethyltetracosane) liquid surface can distinguish atoms scattered directly from the ones desorbed from the surface. In this work, our goal is to simulate the process of scattering of Xe atoms by the surface of squalane in order to understand the dynamic of the process of interaction between the atom and the liquid surface regarding the experimental results. Using the classical trajectory method, we simulated the collision of the Xe atoms with a model of surface considered as a set of harmonic oscillators in three dimensions, with vibrational frequencies obtained from spectroscopic data. This work is an extension of a previous two-dimensional model of surface used in the simulation of scattering of iodine molecules by liquid polymeric surfaces [1]. The calculated results, scattering angle and final energy as a function of incident energy and colliding angle and energy transferred to the surface, were used to establish scattering mechanism.

[1] *J.Bras.Chem.Soc.* in press

(CNPq, FAPEMIG, PADCT and FINEP)

**CARBON IN COPPER AND SILVER:
DIFFUSION AND MECHANICAL PROPERTIES**

D. Fuks (PQ), K. C. Mundim (PQ), and L. A. C. Malbouisson (PQ)*
Institute of Physics, Federal University of Bahia, Salvador, Brazil

A. Berner (PQ)
Materials Engineering Dept., Technion, Haifa, Israel

S. Dorfman (PQ)
Faculty of Physics, Technion, Haifa, Israel

D. E. Ellis (PQ)
Dept. of Chemistry and Materials Research Center
Northwestern University, Evanston IL 60208, USA

The effects of interstitial carbon on the diffusion and mechanical properties of copper and silver are studied theoretically. Semi-empirical methodology, atomistic simulations, and first-principles density functional schemes are combined to extract some understanding of the diffusion process and lattice reconstruction in extremely dilute interstitial Cu-C and Ag-C alloys under extremes of temperature and stress. It is demonstrated that carbon inclusion in the host matrix leads to sufficient non-uniform dilatation of the lattice. We show also that account for static displacements is important in the calculations of the activation energy for the diffusion of the interstitial atoms. The "embedded" cluster scheme is suggested to simulate the relaxation in extremely dilute alloys. High-resolution scanning electron microscopy results are presented, which demonstrate the existence of a solid solution zone at the Cu/C interface.

*On sabbatical leave from the Ben Gurion University of the Negev, Beer Sheva, Israel

NON EMPIRICAL SIMULATIONS OF BORON DIFFUSION AT $\Sigma_3\langle 111 \rangle$ GRAIN BOUNDARY OF TUNGSTEN

David Fuks (PQ), Kleber Mundim (PQ) and L. A. C. Malbouisson (PQ)*
Institute of Physics, Federal University of Bahia, Salvador, Brasil

Vlad Liubich (PQ)
Department of Materials Engineering, Ben-Gurion University of the Negev,
POB 653, Beer-Sheva, Israel

Simon Dorfman (PQ)
Faculty of Physics, Israel Institute of Technology - Technion,
32000 Haifa, Israel

Keywords: grain boundary, diffusion, tungsten, activation energy

We perform the atomistic simulations of the diffusion properties at the $\Sigma_3\langle 111 \rangle$ grain boundary in W and compare them with the bulk diffusion. The calculations of the activation energies for the self-diffusion of W and of interstitial boron are carried out. We study different mechanisms of boron diffusion in the bulk of ideal bcc W, as well as along grain boundary and in the direction normal to it. The interatomic potentials used in these simulations are obtained from *ab initio* total energy calculations. These calculations are done in the framework of LDF theory in the Coherent Potential Approximation. The recursion procedure to extract A-B type interatomic potentials is suggested.

* On sabbatical from Ben Gurion University of the Negev

**MODELAGEM MOLECULAR E PREVISÃO DE PROPRIEDADES
ESPECTROSCÓPICAS DE DERIVADOS DO AZUL DE METILENO, VISANDO O
DESENVOLVIMENTO DE DROGAS PARA TFD (TERAPIA FOTODINÂMICA)**

*Antonio E. H. Machado^a (PQ), Hércules S. Miglio^b (PQ), Nilva Fernandes^a (IC),
Silvana G. Ruggiero^a (PQ),*

^aUniversidade Federal de Uberlândia - Departamento de Química

^bFundação Educacional Patos de Minas – Faculdade de Filosofia

Este trabalho destina-se à modelagem molecular e previsão de propriedades espectroscópicas de derivados do azul de metileno, objetivando seu aproveitamento como agentes fototerapêuticos em terapia fotodinâmica.

A terapia fotodinâmica visa a destruição localizada do tecido vivo anormal mediante sua necrose ou inviabilização, assim como a desativação de vírus, destruição de bactérias e fungos, pela ação de luz visível sobre um corante fotosensibilizador capaz de promover a excitação do oxigênio ($^3\text{O}_2, ^3\Sigma_g \rightarrow ^1\text{O}_2, ^1\Delta_g$). O oxigênio singleto, sendo altamente reativo, é o principal responsável pela destruição ou inviabilização desses alvos.

Os cálculos foram efetuados empregando-se o hamiltoniano AM1 (Hyperchemistry 5.11 e AMPAC 6.51), tanto para o estado fundamental como para o estado excitado.

Os derivados propostos possuem grupos substituintes que interagem com essas moléculas e a membrana celular, sem deslocar significativamente para energias maiores o λ_{ABS} de 661 nm, característico do azul de metileno, nem prejudicar sua eficiência quântica de população de estados excitados tripleto.

(CNPq, FAPEMIG)

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA DINÂMICA DE FOTOFRAGMENTAÇÃO DA MOLÉCULA HEXAMETILDISSILOXANO (HMDSO)

M. Suely P. Mundim^{1*} (PQ), Cristina Quintella² (PQ),

L.A.C. Malbouisson¹ (PQ), G. Gerson B. de Souza³ (PQ)

1- Instituto de Física da UFBA - Campus Ondina - 40210-340 Salvador, BA

2- Instituto de Química da UFBA - Salvador, BA

3- Instituto de Química da UFRJ - 21949-900 Rio de Janeiro, RJ

* (spedrosa@ufba.br)

Palavras-chave: hexametildissiloxano, fotofragmentação, estrutura eletrônica, espectroscopia de massa

A espectroscopia de massa por tempo de voo convencional (PEPICO) e de coincidência (PEPIPICO)^a têm-se mostrado eficientes na coleção dos diferentes fragmentos iônicos após a interação de fótons com moléculas em fase gasosa^b. Entretanto em moléculas poliatômicas, o número dos possíveis caminhos de fragmentação cresce com o número de átomos que a compõe. Sua identificação e descrição depara com um problema crucial: a inexistência de modelos teóricos para prever a existência dos fragmentos assim como os mecanismos de relaxação em sistemas constituídos com mais de três átomos.

Este trabalho visa buscar a identificação de alguns caminhos de fragmentação da molécula de HMDSO dentro de uma abordagem teórica. Cálculos ab-initio e semi-empíricos a nível Hartree Fock são realizados com objetivo de sugerir possíveis precursores e estados iniciais do sistema. Apresentamos a estrutura eletrônica de estado fundamental da molécula e de alguns ions que foram observados em maior abundância nos espectros de massa e coincidência^c, obtidos em diferentes faixas de energia por radiação de síncrotron nos laboratórios CAMD (LSU-USA) e LURE (Orsay-FR).

- a) Eland, J.H.D., Wort, F.S., Royds, R.N., *J. Electr. Spectr. Relat. Phenomena* **41** (1986) 819
- b) Simon, M., LeBrun, T., Morin, P. Lavollée, M., Maréchal J.L., *Nuclear Inst. & Meth. In Phys. Research* **B62** (1991) 167
- c) Quintella, C.M., Souza, G.G.B., Mundim, M. Suely P., Mihill, ^a, Maciel, J. B., "Fotodissociação Iônica de Hexametildissiloxano usando Luz de Síncrotron (Processo Unifotônico) e Luz de Laser". VIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambú, 19 a 22 de novembro de 1995.

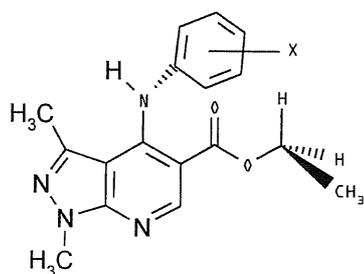
**DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DE DERIVADOS DE
4-(3' E 4'-X-FENILAMINO)-1,3-DIMETIL-1H-PIRAZOLO[3,4-B]PIRIDINAS**

Kesley M.G. de Oliveira¹ (PG) e Yuji Takahata¹ (PQ)

¹*Instituto de química, Departamento de Físico-Química - Universidade Estadual de
Campinas, CX. Postal 6140 CEP:13083-970*

A leishmaniose é uma moléstia causada por um protozoário do gênero *Leishmania* da família *Trypanosomatidae* e que afeta países tropicais. No Brasil, várias unidades da federação são acometidas por esta doença. A transmissão do parasita ocorre através da picada da fêmea do mosquito-palha durante o repasto sanguíneo. Compostos a base de piridinas e purinas têm despertado interesse devido a variedade exibida em suas atividades biológicas. Grande parte deste resultado se deve à similaridade estrutural com substratos de enzimas que participam na síntese do DNA¹. Mello e colaboradores² determinaram a atividade leishmanicida e correlações com parâmetros lipofílicos para treze derivados de 4-(3' e 4'-X-fenilamino)-1,3-dimetil-1H-pirazolo[3,4-b]piridinas onde X = 4'-NO₂, 4'-OH, 4'-Br, 4'-Cl, 4'-Oac, 4'-OCH₃, H, 3'-CH₃, 3'-Cl, 3'-OCH₃, 3'-NO₂. Estes compostos são ativos contra *Leishmania amazonensis*.

O principal objetivo desta comunicação é determinar a estrutura química destes derivados a base de 1H-pirazolo[3,4-b]piridinas através do método semi-empírico PM3 usando o pacote computacional MOPAC e obter a conformação geométrica de menor energia para cada composto. Posteriormente, serão realizados estudos para relacionar descritores físico-químicos (distribuição de cargas, momento dipolar, dureza molecular, etc) com a atividade leishmanicida destes compostos (QSAR).



Para o substituinte hidrogênio, os resultados preliminares são mostrados de forma esquemática na figura abaixo. As metilas encontram-se na forma eclipsada, o grupo carboxílico é coplanar ao anel de piridina (no plano da página), tanto o anel fenil quanto a metila indicados fora do plano da página estão dispostos perpendicularmente a este plano.

- [1] Kaptan, A. S., Hasan, A., Pratap, R., Guru, P.Y., Bhakuni, D.S. *J. Indian Chem. Soc.* **66**, 686, 1989
- [2] Mello, H., Echevarria, A., Lourenço, C.M.F., Bernardino, A.M.R., Leon, L., Canto-Cavalheiro, M. 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (1999) - Livro de resumos MD004.

ELECTRONIC AND GEOMETRIC STRUCTURES OF OXYGEN ADSORBED Si(001) SURFACE

M. A. Leite, J. T. Arantes Jr., R. H. Miwa and T.M. Schmidt
Departamento de Ciências Físicas, Universidade Federal de Uberlândia,
CP 593, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

The oxidation process of Si surfaces has been a subject of many experimental and theoretical studies, due to its technological importance in the semiconductor devices, and the fundamental study of the oxidation process. Recent experimental results by Yeom et al. [1] indicate the formation of Si surface atoms doubly and triply bonded to submonolayer O adsorbates at coverages of 0.1 monolayer (ML). These results are in contrast with another experimental study [2], where it was stated that the formation of Si surface atoms doubly bonded to O atoms, occurs only for O coverage greater than 0.8 ML. It means that the agglomeration process of O atoms, on Si(001) surface, is not expected for low coverage regime. In order to study the possibility of the formation of small clusters of O atoms, bonded to surface Si atoms, we have investigated the adsorption and the agglomeration process of O atoms on Si(001) - 2x1 surface.

The electronic and configurational structures are calculated within Hartree-Fock formalism using the Gaussian94 computational code, with the 6-31 basis set added polarization functions. We optimize first the Si-bulk geometry. For the minimum energy of the surface, the O and Si atoms on the surface and subsurface are fully relaxed. Theoretical calculation, within local density approximation (LDA), indicates that the adsorption of O atom on the dimer-bridge (DB) site, represents the energetically more favourable structure [3]. On the other hand, a recent theoretical calculation [4], also based on LDA, indicates that the backbond (BB) site, of the down dimer Si atom, is energetically more favourable than the DB site. Our results indicate that the BB site is one of the most stable structure. Next we have studied the agglomeration process of O atoms on Si surface, giving rise to Si atoms bonded to two and three O atoms, as proposed in ref. [1]. We considered a specific surface atomic configuration, for each concentration of O atoms. Based on total energy differences we have inferred the energetically more stable configuration of O atoms bonded to surface Si atoms. This direct comparison of the total energies gives us the relative stability among these structures. The cohesion energy of O atoms on Si surface will be present in order to have a guide on the absolute stability.

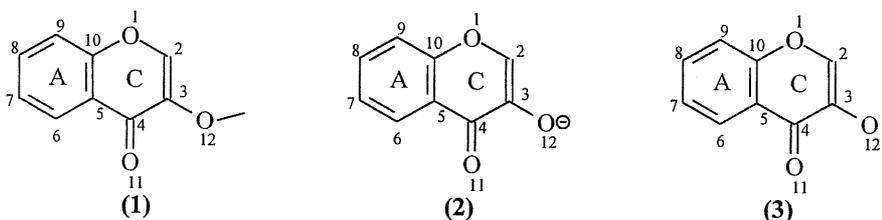
- [1] H.W. Yeom, H. Hamamatsu, T.Ohta and R.J.G. Uhberg, *Phys. Rev. B* **59**, R10413 (1999).
- [2] G. Hollinger and F.J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **28**, 3651 (1983).
- [3] Y. Miyamoto and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **41**, 121680 (1990).
- [4] T. Uchiyama and M Tsukada, *Phys. Rev. B* **53**, 7917 (1996).

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE FLAVONÓIDES COM METAIS

Marina Pelegrini (IC), Sérgio Emanuel Galembeck (PQ)
LAMMOL, Depto. De Química – FFCLRP-USP

Flavonóides são compostos fenólicos constituídos de dois anéis aromáticos (anéis A e B) unidos por uma unidade de três carbonos (anel C). O anel C pode apresentar diferentes graus de oxidação e hidroxilação, dando origem às diferentes classes desses compostos. São metabólitos não essenciais amplamente distribuídos pelo reino vegetal. O consumo de frutas, verduras, legumes e algumas bebidas, assim como vinho e chá preto, têm demonstrado que estes compostos são eficazes na prevenção de certas moléstias assim como câncer e doenças coronarianas.

O modelo de flavonóides utilizado neste estudo é a molécula 3-hidroxi cromona, a qual é constituída apenas pelos anéis A e C, possuindo uma hidroxila na posição 3 do anel C (1). Foram estudados também os intermediários (2) e (3) da oxidação de (1).



É nosso objetivo estudar as propriedades de complexação do íon Mg^{2+} com (1), (2) e (3), verificando as interações com O (11) e O (12).

O íon Mg^{2+} foi escolhido para este estudo devido à sua grande abundância no organismo dos seres vivos, e também pelo fato de interagir com compostos similares a (1).

Os métodos utilizados para otimização de geometria e cálculos de frequências foram HF e B3LYP, com a base 6-31G(d,p). A análise das ligações químicas utilizou o método NBO. Por esses métodos foi possível obter as estruturas de ressonância, cargas atômicas e as propriedades geométricas, tais como distâncias de ligação, ângulos e ângulos diedros, além dos valores relativos de energia mínima para as moléculas e para o íon Mg^{2+} .

Os métodos HF e DFT nos revelam resultados análogos para todas as propriedades estudadas. Os resultados obtidos mostram que o íon Mg^{2+} se coordena tanto pelo átomo O(11) como por O(12), porém se verifica uma maior estabilidade energética para a complexação do íon com os dois átomos de oxigênio, independente do grau de oxidação da molécula 3-hidroxi cromona. A complexação do íon com a molécula (1) pelos oxigênios O(11) e O(12) apresenta a menor energia. Foi observado que para a espécie 3-hidroxi cromona radicalar, a conformação de coordenação do íon apenas com o O(11) não ocorre, somente a complexação com os dois oxigênios.

Observa-se que existe um forte caráter de dupla ligação localizada entre os átomos C (2)-C (3), porém com a desprotonação desta molécula, o valor dessa distância de ligação diminui consideravelmente concluindo que a ligação perde o caráter de dupla ligação localizada com a desprotonação, criando um pequeno sistema de ressonância entre os átomos vizinhos.

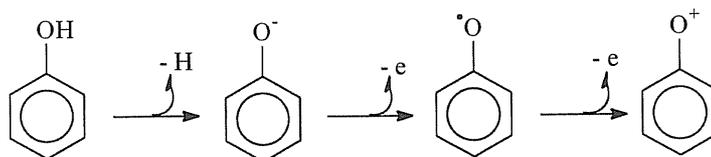
(FAPESP, CNPq, CAPES, LCCA-USP)

ESTUDO COMPUTACIONAL DE REAÇÕES DE OXI-REDUÇÃO DE FENOL

Paulo Gustavo B. D. Nascimento (PG), Sérgio E. Galembeck (PQ)
Laboratório de Modelagem Molecular, Departamento de Química
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo

O mecanismo de oxi-redução de compostos polifenólicos e em particular dos flavonóides tem despertado grande interesse científico, dadas as propriedades anti-carcinogênicas e antioxidantes observadas nestes polifenóis obtidos naturalmente de frutas e legumes.

O mecanismo de oxidação comumente aceito é:



Em uma primeira etapa do estudo da oxidação de polifenóis, se analisou o comportamento de uma série de propriedades com o crescimento da função de base. Procurou-se verificar se estas propriedades apresentam comportamento de convergência com o crescimento das funções de base, como ocorre no caso da energia.

Para este estudo foram empregadas a molécula de metanol, álcool vinílico e 2-propanol como modelos para a oxidação do fenol.

Utilizaram-se métodos Hartree-Fock restritos e irrestritos, baseados na teoria do funcional de densidade e MP2, com as bases atômicas correlacionadas, propostas por Dunning (cc-PV*Z, *=2,3,4,5,6). As propriedades estudadas foram, além da energia, energias de orbitais de fronteira, afinidades eletrônica e protônica, momento de dipolo elétrico, cargas calculadas por potenciais eletrostáticos e parâmetros geométricos.

Verificou-se a dependência da convergência do momento de dipolo elétrico das espécies neutras e radicalares com a melhoria da descrição da base, quanto ao método utilizado, e também quanto à presença de bases difusas na descrição da base atômica. Observou-se uma variação mais acentuada nas propriedades relativas de energia com a inclusão de correlação eletrônica como o funcional de densidade e a teoria de perturbação e conseguiu-se obter comportamento convergente também para os parâmetros geométricos e para as energias dos orbitais de fronteira.

A comparação dos valores extrapolados obtidos através das equações se mostraram consistentes com valores experimentais e a partir destes resultados, obtivemos predições para o mecanismo de oxi-redução dos flavonóides.

(FAPESP, CAPES, CNPq, LCCA-USP)

ESTUDO COMPUTACIONAL DE COMPOSTOS BIPIRIDÍNICOS DE Ru

Silvio Renato Fiori de Figueiredo. (PG) e Sérgio Emanuel Galembeck. (PQ)

Lammol – Laboratório de Modelagem Molecular.

FFCLRP – Departamento de Química - USP Campus Ribeirão Preto, SP.

Palavras-chave: Ru(II), estudo computacional.

Um dos objetivos centrais da química computacional está na predição eficiente e precisa para geometrias moleculares, frequências vibracionais, estrutura eletrônica e energias de. Neste trabalho foram escolhidos compostos muito significativos em termos de ligantes, o grupo carbonil e a bipyridina como receptores de elétrons e o cloreto como doador de elétrons. Estes ligantes foram importantes na avaliação das estruturas eletrônicas obtidas pela análise de CIS. Os compostos estudados foram cis Cl – [Ru(bip)(CO)₂Cl₂], trans Cl– [Ru(bip)(CO)₂Cl₂], [Ru(bip)(CO)₂ClH], [Ru(bip)(CO)₂Cl(C(O)OCH₃)] , [Ru(bip)(CO)₂Cl]₂, [Ru(trans-Cl)(bip)(CO)₂]₂, [Ru(bip)(CO)₂(CO₂CH₃)₂] e {[Ru(bip)(CO)₂]₄}.(Cl)₂.

Os métodos computacionais empregados foram: o PM3, instalado no programa Spartan 4.2.1, o INDO 1/S, o INDO 1/S, instalados no programa Zindo e DFT por meio do programa Gaussian 98 .

Em termos de comprimentos de ligação o método DFT se mostrou mais preciso e para ângulos o método PM3 tm foi marginalmente melhor. Os resultados obtidos para geometrias com o método DFT foram consistentemente mais precisos, porém resultados muito satisfatórios foram conseguidos com o método PM3 tm.

Os espectros vibracionais para estes compostos, calculados pelo método PM3 tm, apresentaram valores superestimados de energia para as principais frequências, porém as principais absorções foram identificadas e se mostraram em concordância com o espectro obtido experimentalmente. A superestimativa destes resultados se deve ao tratamento harmônico das vibrações e estão de acordo com o previsto pela literatura.

O CIS para obtenção dos espectros eletrônicos foi calculado pelo método INDO 1/S e DFT e as principais absorções $\pi^* \leftarrow d$, que caracterizam as transferências de carga metal-ligante, foram identificadas. Detectou-se variação de energia das transições em função da posição relativa dos ligantes e para os dois métodos os valores das absorções ficaram superestimados, com um desvio maior para os valores de CIS obtidos pelo método DFT. Também foram construídos os diagramas de orbitais moleculares a partir do reconhecimento dos orbitais moleculares através de recurso gráfico do programa Molekel. Os diagramas construídos a partir dos resultados do método DFT e INDO 1/S ficaram semelhantes em termos de ordenação dos orbitais moleculares de fronteira. Desta forma pode-se concluir que para cálculos de CIS nestes compostos, os resultados conseguidos pelo INDO 1/S foram superiores, com um custo computacional bem inferior ao do método DFT.

(CAPES)

**QSAR DE COMPOSTOS QUELANTES INIBIDORES
DE EPIMASTIGOTAS DE *Trypanosoma cruzi* IN VITRO**

Carlos H. T. P. Silva [¶]# (PG), Márcia M. C. Ferreira* (PQ) e Richard C. Garratt [#] (PQ)

[#] Instituto de Física e [¶] Instituto de Química de São Carlos, USP,

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465, São Carlos, 13560-250, SP

* Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 13083-970, SP

A literatura indica que na supressão de epimastigotas de *Trypanosoma cruzi*, *in vitro* [1], alguns compostos quelantes e derivados são tão ou mais efetivos do que o benzimidazol, que é a droga de maior uso clínico em Doença de Chagas. Destes compostos, os ditiocarbamatos são conhecidos inibidores da *Superoxide dismutase* (SOD), uma metaloenzima que atua como um dos sistemas de defesa oxidativa de muitos parasitas contra a resposta imune do hospedeiro, existindo em duas formas de enovelamento: uma que contém cobre e zinco no sítio ativo e outra contendo ferro ou manganês [2]. Em *T. cruzi*, somente a enzima contendo ferro foi encontrada mas, em *Leishmania*, ambas já são conhecidas [3].

No presente trabalho, estudos de *docking* envolvendo as duas formas da enzima foram realizados com alguns desses ditiocarbamatos, para os quais foram calculados vários parâmetros físico-químicos, por métodos empíricos e químico-quânticos semi-empíricos. Foram utilizados os modelos da Cu₂Zn SOD de *Schistosoma mansoni* (XXVI Reunião Anual da SBBq, 1997) e da FeSOD de *Trypanosoma cruzi* [4]. Segundo o estudo quimiométrico realizado, foi obtida uma maior correlação dos *scores* de complementaridades eletrostática e de superfícies com a atividade biológica para a enzima que contém cobre. Com posteriores análises utilizando-se PCA, HCA, PLS e SIMCA, foram obtidos bons modelos de calibração e classificação para 7 compostos, subdivididos em isômeros, totalizando 13 moléculas. Foi possível separar os compostos por classes de atividade e de cadeia (aberta ou fechada), bem como racionalizar as diferentes atividades a partir dos modelos dos complexos propostos por *docking*.

[1] Rodrigues, R. R. *et al.*, *J. Inorg. Biochem.*, **60**, 277-288 (1995).

[2] Ludwig, M. L. *et al.*, *J. Mol. Biol.*, **219**, 335-358 (1991).

[3] Dey, R., Datta, S. C., *Biochem. J.*, **301**, 317-319 (1994).

[4] Silva, C. H. T. P., Garratt, R. C., *Mem. Inst. Oswaldo Cruz*, Suppl. II, **93**, 308 (1998).

(CNPq)

ESTUDO DOS PARÂMETROS MOLECULARES RESPONSÁVEIS PELA PSICOATIVIDADE DE ALGUNS CANNABINÓIDES UTILIZANDO PCA E HCA

Káthia M. Honório (PG), Albérico B. F. da Silva (PQ)
 Grupo de Química Quântica - Departamento de Química e Física Molecular
 Instituto de Química de São Carlos - USP
 Fone: (016)273-9975 e-mail: kathia@iqsc.sc.usp.br

Os canabinóides pertencem ao grupo de compostos com 21 carbonos extraídos da *Cannabis sativa* nunca isolados de qualquer outra espécie animal ou vegetal. Vários estudos sobre estes compostos vêm evidenciando sua atividade analgésica e antiemética. Mas, estes compostos além de apresentarem propriedades terapêuticas, também apresentam propriedades psicotrópicas, restringindo sua utilização como medicamento.

O objetivo deste trabalho é identificar quais as propriedades moleculares que são responsáveis pela psicoatividade dos canabinóides estudados, utilizando métodos estatísticos (PCA e HCA). Assim sendo, realizou-se a otimização da geometria dos compostos utilizando os programas HyperChem, ChemPlus e AMPAC e as propriedades moleculares foram calculadas utilizando os programas AMPAC e ChemPlus. A seguir, utilizou-se o programa Pirouette para realização dos cálculos estatísticos.

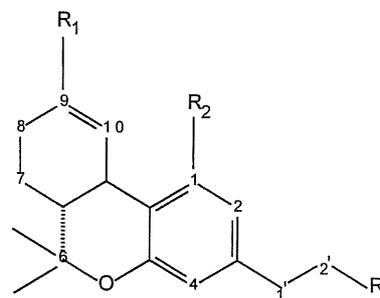


Figura 1 - Estrutura típica dos canabinóides

Analisando os valores obtidos verificou-se que algumas propriedades apresentavam valores significativos que contribuem positivamente para a psicoatividade dos compostos enquanto que outras propriedades contribuem negativamente para a psicoatividade destes compostos. Os métodos quimiométricos utilizados neste trabalho (PCA e HCA) mostraram que algumas propriedades eletrônicas tais como carga sobre o carbono 4 (Figura 1) e algumas propriedades geométricas tais como o ângulo de torção entre C₉, R₁, C₁ e R₂ podem ser importantes na separação entre compostos ativos e inativos.

Conclui-se que, tanto parâmetros geométricos quanto parâmetros eletrônicos são importantes para a separação entre compostos ativos e compostos inativos.

(FAPESP (97/14493-4)/FINEP)

A QUANTUM CHEMICAL AND STATISTICAL STUDY OF FLAVONOID COMPOUNDS WITH ANTI-HIV ACTIVITY

C.N. Alves¹ (PG), J.C. Pinheiro¹ (PQ), A.J. Camargo² (PG), R.B. Carvalho² (PG) and A.B.F. da Silva (PQ)^{2*}

¹*Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CP 11101, 66075-110, Belém, PA, Brasil*

²*Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil*

The molecular orbital semi-empirical method PM3 is employed to calculate a set of molecular properties (variables) of twenty-one flavonoids compounds with anti-HIV activity. The Pattern Recognition Techniques, Principal Component Analysis and Hierarchical Cluster Analysis, were employed in order to reduce dimensionality and investigate which subset of variables would be more effective in classifying the flavonoid compounds according to their degree of anti-HIV activity. The Principal Component and Hierarchical Cluster studies showed that the variables LUMO (the energy of the lowest unoccupied molecular orbital), χ (electronegativity), and Q_2 , Q_3 , and Q_7 (charges on atoms 2, 3, and 7) are related to the compounds with higher anti-HIV activity. These variables keep the more active flavonoids clustered together and separate them from those less active when Principal Component Analysis and Hierarchical Cluster Analysis are employed.

(CAPES, CNPQ and FAPESP)

AVALIAÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS MOLECULARES NA ATIVIDADE ANTICHAGÁSICA DE COMPOSTOS DO TIPO NITROIMIDAZOL

Flávia P. Rosselli (PG), Kátia M. Honório (PG), Albérico B. F. da Silva (PQ)
Departamento de Química e Física Molecular
Instituto de Química de São Carlos – USP
C.P. 780 – CEP 13560-970 – São Carlos – SP
Fone: (016) 273-9975 / e-mail: frosselli@iqsc.sc.usp.br

A doença de Chagas, causada pelo protozoário *Trypanosoma cruzi*, atinge cerca de um quarto da população da América Latina, representando um dos mais importantes problemas médico-sanitários em 17 países. Das várias classes de substâncias que vêm sendo avaliadas quanto à atividade tripanosomicida, os nitroimidazóis destacam-se como os mais ativos. Dentro desta classe, o megazol, quimicamente o 2-amino-5-(1-metil-5-nitro-2-imidazolil)-1,3,4-tiadiazol, é o que apresenta atividade tripanosomicida mais elevada, no entanto, ensaios clínicos foram suspensos devido a seu caráter mutagênico. Neste trabalho, são estudados 16 compostos análogos ao megazol (todos testados *in vitro*), no qual procura-se relacionar a atividade biológica com as algumas propriedades moleculares desses compostos.

Para o cálculo dessas propriedades, primeiramente realizou-se a otimização das geometrias destas moléculas através do programa HyperChem, o qual utiliza o método de mecânica molecular MM+. A seguir, os arquivos de saída, contendo as geometrias otimizadas foram enviados aos programas computacionais AMPAC e ChemPlus, onde foram realizados o cálculo das propriedades moleculares.

De acordo com os resultados obtidos verificou-se que as propriedades eletrônicas são as que mais influenciam a atividade antichagásica apresentada por esses compostos, enquanto que as propriedades responsáveis pela ausência da atividade antichagásica nesses compostos são as propriedades geométricas.

Então, pode-se concluir que a atividade antichagásica está intimamente relacionada com a estrutura eletrônica dos compostos estudados.

(CAPES/FAPESP)

UMA VERSÃO DAS EQUAÇÕES GRIFFIN-HILL-WHEELER-HARTREE-FOCK-ROOTHAAN PARA CAMADA ABERTA NÃO RESTRITA (UHF)

Rugles C. Barbosa (PG)^a e Albérico B. F. da Silva (PQ)^a

Departamento de Química e Física Molecular

^aInstituto de Química de São Carlos, IQSC,

Universidade de São Paulo, C. P. 780,13560-970, São Carlos, SP.

Palavras-chave: UHF, RHF, GW-HF, GW-HF-OS, spin.

Os cálculos realizados até o presente momento empregando o Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF) na sua forma discreta (GW-HF) tem empregado a forma restrita, ou seja, orbitais são duplamente preenchidos, para resolução das equações Hartree-Fock originalmente proposto por Roothaan tem a seguinte expressão

$$\mathbf{F}_c \mathbf{C} = \mathbf{E}_c \mathbf{S} \mathbf{C}$$

$$\mathbf{F}_o \mathbf{C} = \mathbf{E}_o \mathbf{S} \mathbf{C}$$

As equações acima estão na forma restrita de camada aberta onde \mathbf{F}_c é a matriz de Fock para camada fechada, que representa a interação dos elétrons de spin $+1/2$ e $-1/2$ em relação aos elétrons restantes e \mathbf{F}_o é a matriz de Fock para camada aberta, que representa a interação do elétron de spin $+1/2$ ou $-1/2$ em relação aos elétrons restantes, e \mathbf{E}_c , \mathbf{E}_o são as matrizes das energias dos orbitais de camada fechada e aberta respectivamente. Estes matrizes, além de serem acoplados algebricamente, estão acoplados numericamente e listados na literatura. No entanto o emprego das equações Hartree-Fock-Pople-Nesbet foram consagradas em utilizações múltiplas e apresentam a vantagem de serem convenientes para descrição de íons. As equações Pople Nesbet na sua forma discreta pode ser expressa como

$$\mathbf{F} \mathbf{C} = \mathbf{E} \mathbf{S} \mathbf{C}$$

$$\overline{\mathbf{F}} \overline{\mathbf{C}} = \overline{\mathbf{E}} \overline{\mathbf{S}} \overline{\mathbf{C}}$$

As equações acima estão na forma não restrita de camada aberta onde \mathbf{F} é a matriz de Fock, que representa a interação do elétron de spin $+1/2$ em relação aos elétrons restantes, e $\overline{\mathbf{F}}$ é a matriz de Fock, que representa, da mesma maneira, a interação do elétron de spin $-1/2$ em relação aos elétrons restantes, e \mathbf{E} , $\overline{\mathbf{E}}$ são as matrizes das energias dos orbitais preenchidos com elétrons de spin $+1/2$ e $-1/2$ respectivamente.

Este trabalho propõe uma descrição formal para as equações Griffin-Wheller-Hartree-Fock na forma não restrita de camada aberta (GW-HF-OS) na versão Pople-Nesbet, com enfoque nas características destas equações na sua forma contínua e discreta e não abordando o caráter variacional destas equações. Será analisado, portanto, de um modo geral, a discretização das equações (GW-HF-OS) e a relação com os intervalos de integração das equações (GW-HF-OS).

Neste estudo será comparado os resultados tais como energia total e a energia dos seus orbitais, de ambos os métodos, para alguns íons e átomos neutros empregando funções de base do tipo gaussiana radial e cartesiana.

(CAPES)

UM ESTUDO SOBRE O EMPREGO DE FUNÇÕES DE BASE IÔNICAS EM CÁLCULOS AB-INITIO ATÔMICOS E MOLECULARES

Moacyr Comar Jr. (PG) e Albérico B. F. Silva (PQ)
Instituto de Química de São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular
Universidade de São Paulo, C.P. 780, 13560-970, São Carlos, SP

Palavras-chave: Eletronegatividade, Bases Gaussianas Iônicas, Momento Dipolar, Cargas atômicas.

A descrição dos orbitais atômicos por meio de funções de base tem grande utilização nos cálculos realizados em átomos e moléculas, tanto para descrição de suas energias quanto para a descrição de outras propriedades de interesse.

Neste trabalho, a influência de funções de Base Gaussianas, desenhadas especificamente para íons negativos, é investigada em cálculos de propriedades atômicas e moleculares tais como: eletronegatividade, momento dipolar, cargas sobre os átomos e energia total.

O emprego específico de Funções de Base Gaussianas de íons negativos mostrou-se útil no sentido de melhor descrever as propriedades citadas acima. Resultados de cálculos *ab initio* para moléculas diatômicas BF, CO, HCl, HF, H₂ e F₂, assim como também da eletronegatividade das espécies atômicas B, C, O e F revelou a importância de usar funções de base puramente iônicas em lugar de funções de base geradas a partir de átomos neutros, que são sempre usadas nestes casos em virtude de não ter, na literatura, bases desenvolvidas especificamente para íons negativos.

(FAPESP)

**SINERGISMO ENTRE EXPERIMENTO E TEORIA NO ESTUDO DE
REATIVIDADE, PROPRIEDADES TERMOQUÍMICAS E ESPECTROSCOPIA DE
ÍONS EM FASE GASOSA**

José M. Riveros (PQ)

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, CEP 05508-900

O estudo da reatividade e termoquímica de íons em fase gasosa tem contribuído de maneira significativa nos últimos 30 anos para elucidar as propriedades intrínsecas de substâncias químicas na ausência de efeitos de solvatação. Isto tem sido possível através do desenvolvimento de técnicas experimentais de crescente sofisticação e de metodologias teóricas capazes de prever estruturas e dados termoquímicos com precisão comparável aos dados obtidos experimentalmente. Usando exemplos obtidos por diversos grupos (o nosso entre eles) pretende-se ilustrar algumas contribuições recentes, tais como: a) mecanismo de reações aniônicas típicas (p.ex. reações nucleofílicas) em fase gasosa e efeitos de solvatação; b) isomerização de íons e a importância do uso de diversas técnicas experimentais e a contribuição de cálculos teóricos para a compreensão da estabilidade e estrutura dos isômeros; c) geração e determinação da estrutura de novas espécies químicas neutras e iônicas e a combinação de métodos teóricos e experimentais; d) a determinação de propriedades termoquímicas (energias de ionização, afinidades eletrônicas, afinidade protônica, etc); e) a estrutura de espécies iônicas do ponto de vista teórico e avanços no estudo da espectroscopia de íons.

Estes exemplos serão usados para ilustrar o sinergismo entre teoria e experimento neste campo e os desafios futuros na medida em que sistemas mais complexos se tornam passíveis de serem estudados isoladamente em fase gasosa tanto do ponto de vista experimental como teórico.

(FAPESP, CNPq)

MOLECULAR CONDUCTANCE: COULOMB EFFECTS

Vladimiro Mujica^(a), Adrian Roitberg^(b) and Mark Ratner^(c)
Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química,
Apartado 47102, Caracas 1020A, Venezuela.
Biotechnology Division, National Institute of Standards and Technology
100 Bureau Drive, Stop 8312
Gaithersburg, MD 20899
Northwestern University, Department of Chemistry, 2145 Sheridan Road,
Evanston, Illinois 60208, U.S.A.

The concept of conductance can be extended to include mesoscopic structures of the type electrode-molecule-electrode where the electrodes have nanoscopic dimensions [1]. The current flow can be described in a Landauer-type formulation as a scattering process of injected electrons through the molecular structure [2,3,4]. The response of this device, as measured by the current-voltage characteristics or I-V curves, depends strongly on the electronic structure of the molecule, the nature of the electrodes, the temperature and the external voltage.

For low temperature and low bias voltage, the dominant factors in the shape of the I-V curves are the electronic structure of the molecule and the position of the Fermi energy [5,6,7]. The I-V curves exhibit a wealth of different behaviors ranging from simple ohmic to step-like non-linearities. In this contribution we present some recent theoretical work [8] where the role of the electrostatic potential, electron-electron repulsion and state localization is analyzed and the results compared to experimental conductance spectra.

References:

1. "Molecular Electronics", edited by J. Jortner and M. A. Ratner (Blackwell, London, 1997); "Atomic and Molecular Wires", edited by C. Joachim and S. Roth (Kluwer Academic, Dordrecht, 1997); D. Ferry and S. M. Goodnick, "Transport in Nanostructures" (Cambridge University Press, New York, 1997).
2. Y. Imry and R. Landauer, *Rev. Mod. Phys.* **71**, S306 (1999)
3. V. Mujica, M. Kemp and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **101**, 6849 (1994); V. Mujica, M. Kemp and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **101**, 6856 (1994).
4. S. Datta, "Electronic Transport in Mesoscopic Systems", (Cambridge University Press, New York, 1995).
5. V. Mujica, M. Kemp A. Roitberg and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **104**, 7296 (1996).
6. N. D. Lang, *Phys. Rev. B* **55**, 4113 (1997).
7. W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson and C. P. Kubiak, *J. Chem. Phys.* **109**, 2874 (1998).
8. V. Mujica, A. Roitberg, M. A. Ratner; Molecular Wire Conductance: Electrostatic Potential Spatial Profile. Submitted to *J. Chem. Phys.*

VIBRATIONAL PREDISSOCIATION OF I_2 -Ne_n (n = 1,2). A QUASICLASSICAL DYNAMICAL STUDY

Jesus Rubayo Soneira (PQ)
Instituto Superior de Ciencias y Tecnologia Nucleares
Ciudad Habana, Habana 10600, Cuba

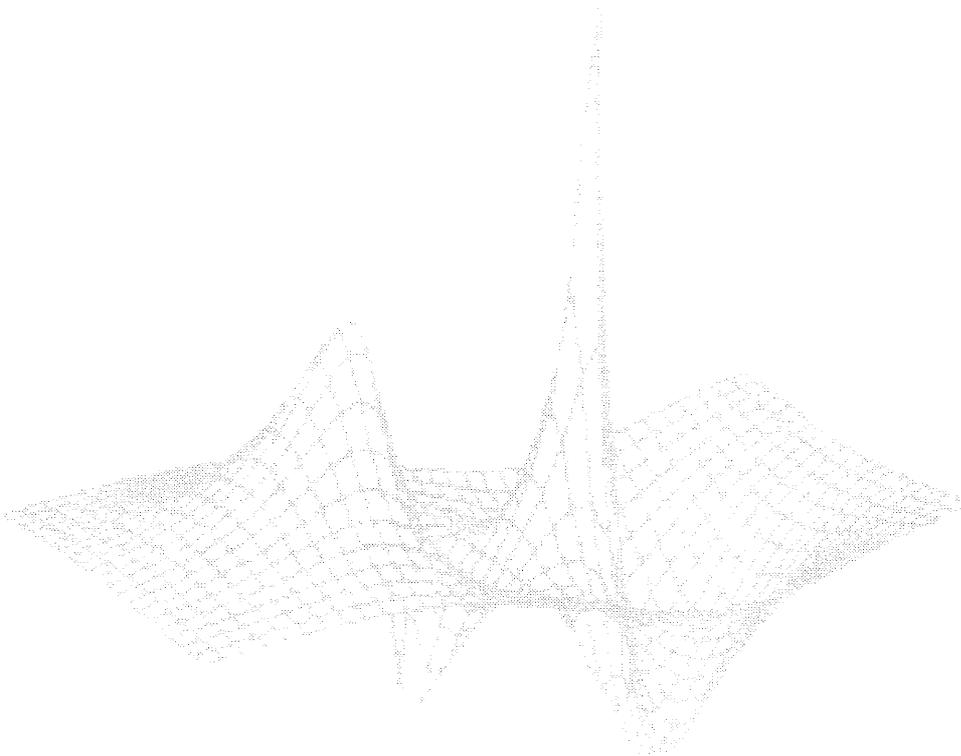
The vibrational predissociation dynamic of the I_2 (B,v)-Ne_n (n=1,2) complexes is investigated for several vibrational levels of I_2 , using a quasiclassical approach. A potential surface for the complexes is proposed and used in the calculations which is fitted with a quantum model in order to reproduce the experimental lifetimes available. The time evolution of the population of nascent I_2 fragments is calculated. A model is proposed which reproduces the results of the classical trajectories and allows to obtain the lifetimes associated with the dissociation of the van der Waals bonds. The classical lifetimes are higher in general than the experimental ones of Zewail and co-workers. The classical method appears to overestimate mechanisms of energy redistribution between the modes, which slow down the dissociation of the cluster. However, the behavior of the lifetimes with the initial iodine vibrational excitation is in very good agreement with experiment.

**EQUILIBRIUM AND DYNAMICAL ASPECTS OF SOLVATION IN BINARY
POLAR-MOLECULE NANOCLUSTERS***Daniel Laria (PQ)**Dept. of Chemistry, University of Buenos Aires and UAO. National Commission of Atomic
Energy of Argentina**Av. Del Libertador, 8250 (1429), Capital Federal - Argentina*

Keywords: equilibrium solvation, solvation dynamics, clusters, molecular dynamics

We present Molecular Dynamics results for equilibrium and dynamical aspects of solvation in liquid-state binary nanoclusters composed by different proportions of water-acetonitrile. When acetonitrile is the solute species, it exhibits a propensity to reside on the cluster surface, although one may identify regions interior to the cluster that are favorable for solvation. The dynamics of the interchange of acetonitrile between surface and interior solvation regions and structural aspects of surface solvation states are studied. When water is the solute it tends to be solvated in the interior of the cluster and from aggregates. The nature and dynamics of contact and solvent separated water pairs in these clusters is investigated, and the recombination dynamics of larger water aggregates in concentrated water acetonitrile clusters is examined. We also investigated how ionic solvation modifies the structure of binary clusters. In particular, we present results for on solvation dynamics following collision of a metal ion and a binary polar molecule cluster is investigated. The solvation process is illustrated by considering the collision of K^+ with mesoscopic water-ammonia aggregates. Two processes determine the post-collision state of the clusters: first, a morphological transformation from a structure characterized by a solid water core and a liquid-phase ammonia sheath into a dumbbell-shaped cluster composed of a liquid water droplet attached to an ammonia subcluster containing the solvated ion. Second, evaporation cools the cluster during and after the morphological change and this evaporative cooling is quantitatively characterized by determining the size-dependent rate constants for these complex clusters.

X SBQT
Caxambu, 1999



Índice dos Autores

A

Abreu, Charlles R. A. P-346
Abreu, Eduardo P-260
Abreu, Heitor A. de P-125
P-301
Acioli, Paulo H. P-154
P-156
P-175
P-182
P-283
Acquadro, J.C. P-140
Adi, Kaher S. P-316
Albuquerque, Rodrigo Q. de P-187
Alderete, Joel T. P-145
Alencastro, Ricardo B. de P-146
P-151
P-228
Alexandre, Simone S. P-294
Almeida, Kátia J. de P-247
Almeida, L. A. P-143
Almeida, Wagner B. de P-116
P-125
P-128
P-129
P-211
P-247
P-253
P-276
P-301
P-319
P-320
P-365
P-379
Alves, C.N. P-315
Alves, Carlos R. P-278
Alves, M. V. P-256
Amaral, Orlando A.V. P-262
Anda, E. V. P-323
Andres, Juan P-245
Angelo, Antonio C. D. P-177
Anjos, Paulo N.M. dos P-340
Antunes, O. C. V. P-340
Aranda, D. A. G. P-373
Arantes, J.T. P-243
Araújo, Alexandre A. P-172
Araújo, Cid B. de P-257
Araújo, Regiane C. M. U. P-108
Arbilla, G. P-121
P-134
P-200
Arêas, E. P. G. P-209
P-330
Arêas, José A. G. P-101
Artacho, Emilio PL-07
Athayde Filho, P. F. P-172
Ausmees, A. P-349
Azevedo, José A. T. P-132

B

Baierle, Rogério J. P-352
P-353
P-354
Barbati, Mário P-137
Barbosa, André G. H. P-127
P-270
Barbosa, Márcia P-287
Barbosa, Rugles C. P-381
Barcia, Oswaldo E. P-162
P-290
Bargon, J. P-290
Barone, Paulo M. V. B. P-281
P-284
P-303
P-310
Barreiro, Eliezer J. P-151
Barros, Olga S. R. P-336
Batista, Hélcio J. P-186
Bauerfeldt, Glauco F. P-121
P-200
Bazeia, D. P-189
Belletato, Paulo P-320
P-330
Beratan, David N. P-217
P-218
P-158
Berlinck, Roberto G. S. P-116
Bernardes, Américo T. P-368
Berner, A. P-172
Bezerra Jr., A. G. P-357
Bezerra, Maria L. P-174
Bieber, Lothar P-138
Bielschowsky, Carlos E. P-139
P-141
P-155
P-171
P-216
P-262
Bisch, Paulo M. P-308
Björneholm, O. P-349
Borges, Edilson P-267
P-345
Borges Jr., Itamar P-216
Borin, A. C. P-224
P-244
P-311
Braga, A. A. C. P-321
P-328
Braga, R. S. P-188
Braga, Scheila F. P-205
Brescansin, Luiz M. P-120
P-166
P-176
P-201
P-293
Brito, Arnaldo N. de P-206
P-349

Brito, Gilberto A. O.	P-207	Chachan, Hélio	P-278
	P-208		P-294
Bruni, Aline T.	P-273	Cirino, José J. V.	P-135
	P-275	Cirino, Lucicleide R.	P-135
Bruns, Roy E.	P-122		P-136
	P-222		P-140
		Coelho, L. F. S.	P-103
		Colistete Jr., R.	P-147
		Collins, L. A.	P-382
		Comar Jr., Moacyr	P-235
		Cordeiro, João M. M.	P-134
		Corrêa, S. M.	P-231
		Corrêia, J. C. G.	P-343
		Costa, J. P. da	P-154
		Costa, L. S.	P-202
			P-282
			P-351
		Costa, Marcelo	P-260
		Costa, Romarly F.da	P-277
		Costa, Maria C.A.	P-194
			P-196
		Coutinho, Kaline	P-130
			P-213
		Coutinho, P.C.	P-229
		Cravero, Walter	P-138
		Cruz, Rafael C.	P-162
		Cruz, Rosimeire P. A.	P-159
		Csanak, G.	P-147
		Cunha, Carlos	P-256
			P-264
			P-297
			P-298
		Cunha, Elaine F. F.	P-331
		Custódio, Rogério	P-246
			P-272
			P-301
			P-325
			P-326
			P-327
			P-329
			P-223
		Cyrillo, M.	
		D	
		Dal Pino Jr., A.	P-221
		Dalpian, G. M.	P-265
		Dantas, S. O.	P-284
			P-310
		Dardenne, L. E.	P-165
			P-306
		Degrève, L.	P-109
			P-110
			P-111
			P-112
			P-113
			P-114
			P-224
		De Simone, S. G.	P-315
		Dias Jr., Lauro C.	P-246
		Dias, J. F.	P-232
Caldas, M. J.	P-223		
	P-352		
Caliri, A.	P-114		
Camargo, Ademir J.	P-158		
	P-161		
	P-379		
Cambuim, Karina B.	P-336		
Camilo Jr., A.	P-219		
	P-220		
	P-248		
Campos, Daniela	P-362		
Canal Neto, A.	P-103		
Canuto, Sylvio R.A.	PL-03		
	P-130		
	P-190		
	P-192		
	P-193		
	P-195		
	P-213		
	P-260		
	P-314		
	P-317		
Capaz, Rodrigo B.	P-171		
	P-278		
	P-279		
Caracelli, I.	P-163		
	P-167		
	P-332		
Carauta, A.	P-280		
Cardoso, Márcio J. E. M.	P-132		
	P-162		
Carneiro, José W. M.	P-232		
	P-339		
	P-340		
Carvalho, Ana C. M.	P-119		
Carvalho, Mauro S.	P-290		
Carvalho, R. B.	P-379		
Carvalho, Sandra	P-104		
Cassiano, Marta M.	P-101		
	P-209		
Castier, Marcelo	P-346		
Castro, E. V. R.	P-106		
	P-226		
Castro Faria, Nelson V. de	P-137		
	P-140		
Castro, Marcos A.	P-256		
	P-260		
Castro, Marília R. C.	P-357		
Cavalcante, Ary O.	P-310		
Centoducatte, R.	P-106		
Cerqueira, L. C. C.	P-231		

Guimarães, Cristiano R. W.	P-151 P-228	Lavarda, F. C. Leal, A. S.	P-191 P-350 P-367 P-233 P-231 P-252 P-365 P-139 P-155 P-171 P-373 P-274 P-221 P-103 P-146 P-333 P-343 P-131 P-277 P-145 P-131 P-271 P-369 P-338 P-344 P-366 P-142 P-143 P-144 P-199 P-207 P-208 P-318 P-323 P-336 P-118 P-174 P-177 P-186 P-225 P-312 P-313 P-206 P-360 P-362 P-363 P-257 P-112 P-286 P-206 P-177 P-195 P-137
H		Leal, Káthia Z. Leal Filho, L. S. Leão, Marcelo B. C. Leão, R. Leitão, Alexandre A.	
Haiduke, Roberto L. A.	P-122 P-222	Leite, M. A. Leite, Vítor B. P.	
Hernandes, Marcelo Z.	P-118 P-312 P-262	Lemes, M. R. Librelon, P. R.	
Hitchcock, A. P.	P-349	Lima, Emerson	
Hjelt, I.	P-293	Lima, Fábio M.S.	
Homem, M. G. P.	P-337 P-378	Lima, K. C. V. de Lima, Marco A. P.	
Honório, Káthia M.	P-380 P-219 P-248		
Hummelgen, Ivo A.		Lino, Antonio C.S. Lino, Jorge L. S. Lins, João O. M. A. Liubich, Vlad Livotto, Paolo R.	
I		Longo, Elson	
Iga, Ione	P-293 P-335 P-337 P-355 P-338 P-366 P-231 P-163		
Iglesias, R. S.			
Igreja, M. C.			
Iribarne, F.			
J			
Jalbert, Ginette	P-137 P-138 P-216 P-265 P-103 P-105 P-106 P-107 P-226 P-360	Longo, Ricardo L.	
Janotti, A.			
Jorge, F. E.			
José, Andrelly M.		Lopes, Antonio C. Lopes, Júlio C. D.	
K		Lopes, Kelson C. Lourenzoni, M. R. Lucas, Carlos A.	
Koiller, B.	P-278 P-279 P-341 P-350 P-217	Lucena, Emil M. de Ludwig, Valdemir Luna, H.	
Kondo, R. T.			
Kroener, D.			
Kurnikov, I. V.			
L			
Laali, Kenneth	P-347 PL-06 P-119 P-124 P-243 P-386 P-240 P-344		
Ladanyi, Branka			
Laks, Bernardo			
Laria, Daniel			
Lariucci, C.			
Laschuk, Eduardo F.			
			P-285 P-342 P-170 P-349
		M	
		Macedo, L. G.	
		Machado, Ana E. A. Machado, A. B.	

O

Ohtsuki, Y.	P-350		
Okamoto, S.	P-325	Pinto, M. F. S.	P-358
Oliveira, W.	P-109	Pinto, Paulo R.	P-355
Oliveira, Anselmo E. de	P-122	Piquini, Paulo C.	P-353
	P-222	Pliego Jr., J. R.	P-211
Oliveira, César A.F. de	P-228		P-212
Oliveira, Cíntia B. de	P-332		P-214
Oliveira, C. S. B.	P-340		P-215
Oliveira, Daniel B. de	P-184	Politi, José R. S.	P-326
Oliveira, Eduardo R. de	P-288	Pontes, Renato	P-298
Oliveira, F. G.	P-339	Prado, Maria A. S.	P-296
Oliveira, João B. L. de	P-336	Prudente, F. V.	P-154
Oliveira Jr., O. N.	P-274		P-351
Oliveira, Kesly M.G. de	P-372		
Oliveira, Kelson M. T. de	P-126	Q	
Oliveira, L.	P-297	Queralto, J. J.	P-291
Oliveira, Marcos A. de	P-129		P-292
Oliveira Neto, Marcal de	P-165	Quintão, A. D.	P-190
	P-308	Quintela, C. M.	P-371
Oliveira, Silvania M. de	P-357		
Oliveira Jr., Zolacir T.	P-157		
	P-160	R	
Ornellas, Fernando R.	P-251	Ramos, Mozart N.	P-152
	P-309		P-153
	P-316		P-257
	P-159	Ratner, Mark	P-384
		Resende, Stella M.	P-253

P

Paes, Lílian W. C.	P-238	Ribeiro, Evandro M. S.	P-152
Paiva, G.	P-354		P-153
Paolucci, Camila F.	P-361		P-257
	P-364		P-384
Paniago, Eucler B.	P-104		P-253
Parreira, Thaís F.	P-275		P-254
Passos, F. B.	P-340		P-309
Pataro, L. L.	P-223		CO-12
Paula, J. C. F.	P-227	Rivail, Jean-Louis	P-120
Pavão, Antonio C.	CO-11	Riveros, José M.	P-201
	P-227		PL-02
	P-229		PL-01
	P-249		P-214
	P-252		P-215
	P-163		P-295
	P-167	Roberto Neto, O.	P-179
	P-374		P-180
	P-210		P-181
	P-257	Roberty, Heloisa M. B.	P-206
	P-348	Rocco, Ana M.	P-139
	P-139	Rocco, Maria L. M.	P-206
	P-142	Rocha, Alexandre B.	P-141
	P-144		P-262
	P-129	Rocha, Gerd B.	P-172
	P-246		P-187
	P-283		P-258
	P-226	Rocha, Ramon K. da	P-362
	P-341		P-363
	P-343	Rocha, Willian R.	P-247
			P-276
		Rocha Filho, T. M.	P-241
			P-282
			P-333
			P-349
		Rodrigues, I.	P-367

Machado, A. M.	P-148	Miwa, R. H.	P-373
	P-149	Miller, J.	P-172
Machado, E. H.	P-370	Mohallem, J. R.	P-299
Machado, Francisco B. C.	P-179		P-302
	P-180	Montanari, Carlos A.	P-304
	P-181		P-361
Machado, Luiz E.	P-120	Monte, Silmar A. do	P-364
	P-148	Monzani, A. L.	P-178
	P-166	Moraes, Luiz A. B.	P-148
	P-201	Morais, Luis C.	P-347
	P-293	Moreira, A.S.	P-161
Machado, M. C.	P-134	Moreno, Roberto R. de M.	P-284
Machado, S. P.	P-238	Morgon, Nelson H.	P-130
Machuca-Herrera, Juan O.	P-238		P-245
Maciel, G. S.	P-172		P-291
	P-242	Morokuma, Keiji	P-321
Magalhães, S. D. de	P-140	Mota, R.	PL-04
Maia, Elaine R.	P-240	Motta Neto, Joaquim D. da	P-354
	P-296	Mujica, V.	P-305
	P-331		CO-04
Maigret, Bernard	CO-05	Mundin, Kléber C.	P-384
Malbouisson, L. A. C.	P-255		CO-02
	P-368		P-368
	P-369	Mundin, M. S. P.	P-369
	P-371	Moura, G. L. C.	P-371
Malta, Oscar M. L.	P-187		P-217
Maneiro, Ângelo M.	P-173	Muniz, E. P.	P-218
	P-175	Mu-Tao, Lee	P-103
	P-350		P-120
Manz, J.	P-349		P-148
Marinho, R. R.	P-220		P-149
Marques J. M. O.	P-134		P-150
Martins, E. M.	P-142		P-166
Martins, J. B. L.	P-143		P-176
	P-144		P-201
	P-200		P-250
Martins, L. M. M. A.	P-117	N	
Martins, Lucimara R.	P-255	Nagata, Noemi	P-136
Martins, M. G. R.	P-162		P-198
Martins, Rosana J.	P-259	Nakkagaki, Shirley	P-305
Martins Filho, Harley P.	P-263	Nascimento, Marco A. Chaer	P-123
Matos, Maria	P-150		P-127
Mazon, K. T.	P-111		P-185
Mazze, F. M.	P-113		P-237
	P-278		P-270
Mazzoni, M. S.	P-294		P-271
	P-257		P-290
Medeiros, W. R.	P-280		P-322
Mello, Paulo C. de	P-303	Nascimento, P. G. B. D.	P-375
Melo, C. F. de	P-281	Neder, Amarilis V. F.	P-159
Melo, L. C.	P-237	Netz, P.A.	P-287
Mendes, Carmen L. O.	P-334		P-288
Mendes, Maria A.	P-193	Nobrega, G. F.	P-292
Mendes Neto, Ivam P.	P-147	Noronha, Antonio L. O. de	P-361
Menezes, Gilda M.	P-345		P-364
Meurer, Eduardo C.	P-166		P-174
Michelin, S. E.	P-199	Nunes, Ruth L.	
Miglió, Hércules S.	P-370		
	P-185		
Milas, Ivan			

Rodrigues, A. L. G.	P-224		P-365
	P-244		P-378
Roitberg, A.	P-384		P-379
Rolim, Flávia	P-299		P-380
	P-302		P-381
	P-304		P-382
Romero, O. A. S.	P-358	Silva, Antenor J. P. da	P-169
	P-365	Silva, Antonio J. R. da	P-265
Rosselli, Flavia P.	P-380		P-266
Ruggiero, Silvana G.	P-370	Silva, Alexander M. da	P-108
		Silva, Carlos H. T. P	P-377
		Silva, Clarissa O. da	P-123
		Silva, Cássia D. S.	P-324
		Silva, Edilson C. da	CO-06
S			P-108
Sá., Eduardo L. de	P-219		P-121
	P-248		P-123
Sá, Gilberto F. de	P-258		P-132
Sabino, L. C.	P-275		P-185
Sacheto, D.	P-288		P-200
Sambrano, Júlio R.	P-245		P-237
	P-291		P-109
	P-292	Silva, F. L. B. da	P-182
	P-318	Silva, Geraldo M. e	P-283
	P-323		P-354
Sanches, Ivana P.	P-335	Silva, J. A. R. da	P-118
Santana, O. L. de	P-168	Silva, João B. P. da	P-152
Santana, Sidney R. de	P-174		P-153
Santo, L. L. E.	P-204		P-169
Santos, Hélio F. dos	P-125		P-301
	P-128		P-261
	P-319	Silva, Luciene B.	P-286
	P-320	Silva, Leonardo E. da	P-114
Santos, José M. S.	P-104	Silva, M. A. A. da	P-234
Santos, L. S. dos	P-240	Silva, P. A. da	P-156
Santos, M. C. dos	P-157	Silva, Washington B. da	P-239
	P-160	Silva Filho, D. A. da	P-359
	P-239	Silva Neto, A. P. da	P-266
Santos, P. S.	P-330	Silveira, Marcilei G.	P-172
Santos, R. F. dos	P-240	Simas, Alfredo M.	P-189
Santos, R. P. B. dos	P-205		P-258
Saraiva, F.	P-315		P-117
Savedra, R. M. L.	P-341	Skaf, Munir S.	P-133
	P-343		P-203
Scarminio, Ieda S.	P-122		P-273
Schmidt, Tomé M.	P-199		CO-10
	P-373	Smeyers, Yves	P-202
Schor, Heloiza H. R.	CO-01	Soares Neto, J. J.	P-356
	P-367	Soares Neto, Luciano A.	P-357
Seabra, Gustavo M.	P-313		P-356
Segala, M.	P-230		P-166
Seidl, P.R.	P-231	Soares, Odelúcia S.	CO-08
	P-232	Sobrinho, A. A.	P-385
	P-233	Soneira, Jesus R.	P-336
Sena, Marcelo	P-295		P-245
Sensato, F. R.	P-312	Souza, Antonio G.	P-268
	P-318	Souza, A. R. de	P-291
	P-323		P-292
Serrano, A.	P-314		P-227
Serrano-Andres, L.	P-311	Souza, F. Neri de	P-229
Silva, Albérico B. F. da	P-342		P-229
	P-343		

Souza, Gerardo G.B. de	P-206 P-286 P-371	Vechi, Sérgio M.	P-203 P-345
Souza, Hermes F. de	P-272	Vega, M.	P-163 P-167
Souza, P. R. N.	P-340	Vencato, Ivo	P-240
Stamato, Fúlvia M. L. G.	P-199 P-207 P-208 P-144	Vendrame, R.	P-188
Stamato, M. A. L. G.	CO-03	Ventura, E.	P-189
Stassen, Hubert	P-348	Vianna, José D. M.	P-173 P-351
Sundin, S.	P-349	Vianna, R. O.	P-190 P-236
Svensson, S.	P-349	Vieira, D. S.	P-111 P-113 P-155
		Vugman, Ney V.	

T

Taft, C. A.	P-142 P-143 P-144 P-227 P-232	<u>W</u>	
Takahata, Yuji	P-145 P-188 P-194 P-196 P-230 P-267 P-372 P-339 P-346 P-359 P-176 P-359 P-232 P-318 P-341 CO-07 P-126 P-158 P-161 P-285 P-325 P-332 P-342 P-343 P-192 P-262 P-279 P-262	Weber, E.	P-290
Taranto, A. G.		Werneck, A. S.	P-165 P-306
Tavares, F. W.		<u>X</u>	
Taveira, A. M.		Xavier, E. S.	P-319
Telles, A. S.		<u>Z</u>	
Tostes, J. G. R.		Zacharias, C. R.	P-221
Treu Filho, O.		Zhang, Xiaoyu	P-217
Trsic, Milan		Zukerman-Schpector, J.	P-163 P-167
Trzesniak, Daniel R. F.			
Turci, Cássia C.			
Tuyarot, D. E.			
Tyliszczak, T.			

U

Ueno, L. T.	P-251
-------------	-------

V

Varandas, Antonio	PL-05
Vasconcellos, L. A.	P-318
Vasquez, Pedro A. M.	P-328 P-345

