

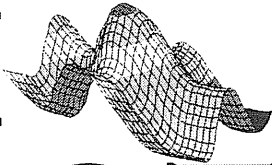


**XI SIMPÓSIO BRASILEIRO
DE QUÍMICA TEÓRICA**

**Hotel Glória
Caxambu, MG**

18 - 21 de Novembro 2001

Livro de Resumos

XI 
SBQT

XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

LIVRO DE RESUMOS

Sejam todos bem vindos ao XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica (XI-SBQT). Chegamos ao primeiro SBQT do novo milênio, completando assim a interessante marca de duas décadas de existência de um evento que já se tornou uma tradição no ciclo de eventos científicos do país. O SBQT tem reconhecimento além dos limites de nosso território e por isso mesmo considerado um veículo internacional de divulgação das atividades de pesquisa realizadas no país.

Em tempos onde o financiamento da pesquisa no Brasil, particularmente a pesquisa de natureza fundamental e acadêmica, passa por momentos difíceis o SBQT ocupa uma posição de destaque devido a incontestável capacidade de nossa comunidade de acreditar em um futuro promissor e encontrar meios para continuar a contribuir para o desenvolvimento científico de nosso país.

Os Simpósios Brasileiros de Química Teórica (SBQT's) iniciaram-se no Rio de Janeiro, em 1981, em resposta aos anseios da comunidade que, embora ainda pequena à época, ressentia-se da falta de interação entre os diferentes grupos teóricos, e destes com os experimentalistas, num país de dimensões continentais e até então de precários meios de comunicação. A partir daquela data, a comunidade achou por bem realizar um evento similar, a cada dois anos, em diferentes regiões do país. O segundo SBQT foi realizado em Campinas e o terceiro em São Carlos. A partir do quarto SBQT, por razões principalmente de ordem financeira, a comunidade decidiu adotar como sede a cidade de Caxambú, em Minas Gerais, estrategicamente situada à distâncias praticamente iguais do Rio de Janeiro, São Paulo e Belo Horizonte, as três regiões que concentram cerca de 80% da comunidade da área.

Criado com os objetivos de: (a) promover a interação entre teóricos e experimentalistas; (b) divulgar os trabalhos realizados no país e (c) valorizar a área como um todo, este Simpósio chega a sua décima primeira edição, fiel aos objetivos originais – que foram ampliados ao longo do tempo – com invejável e indiscutível sucesso. Atualmente o SBQT se constitui no maior e mais importante evento científico da área na América Latina, propiciando um ambiente rico e estimulante para a discussão científica e extremamente motivador para os alunos e jovens pesquisadores.

São inegáveis as contribuições do SBQT para o desenvolvimento da área no país. A Química Teórica, antes tida como um área de interesse puramente acadêmico, passou a ser reconhecida como de grande importância na formação do Químico Moderno. Multiplicaram-se os cursos, tanto em nível de Graduação como de Pós-Graduação, em todo o país. A Química Teórica no Brasil engloba atualmente contribuições de diversas áreas específicas tais como Química Quântica, Dinâmica Atômica e Molecular, Simulação Computacional de Sistemas Líquidos e Sólidos, Modelagem Molecular de Sistemas de Interesse Biológico e Tecnológico, Catálise Química, Físico-Química Orgânica, entre outras. No quantitativo, dos 53 trabalhos apresentados no primeiro SBQT, passamos para mais de 300 no último encontro. Por outro lado, a crescente qualidade dos trabalhos apresentados fez com que, a partir do V SBQT, os Anais do Simpósio passassem a ser publicados como um número especial do periódico de circulação internacional, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*. Cremos ser,

na área de Química, o único evento Brasileiro a conseguir este tipo de reconhecimento da comunidade científica internacional. No XI SBQT os Anais do Simpósio serão publicados como um número especial do periódico de grande prestígio na comunidade teórica, *International Journal of Quantum Chemistry (IJQC)*.

Em 2001, o SBQT estará completando 20 anos de existência, uma marca significativa, resultante do esforço conjunto de toda a comunidade mantendo assim duas décadas de tradição em Química Teórica no país. Neste simpósio, como vem acontecendo em anos anteriores, a programação das palestras tenderá a ser o mais diversificada dentro do possível, visando contemplar as diferentes linhas de pesquisa existente na comunidade teórica de nosso país.

Nesta décima primeira edição estaremos reunindo mais de 400 participantes, de diversas partes do país, além de vários colegas da América Latina, Europa e América do Norte. O programa inevitavelmente bastante denso, constará de uma palestra de abertura, 23 palestras convidadas, sendo 15 conferencistas estrangeiros e 8 brasileiros, incluindo conferências plenárias e comunicações orais, duas sessões coordenadas constituídas de 6 seminários apresentados por alunos de Pós-Graduação e Pesquisadores e 340 apresentações de painéis. Houve um recorde de participantes e também de pesquisadores estrangeiros apresentando seminários.

O XI-SBQT contou com o apoio das seguintes agências de fomento: CAPES, CNPq, FACEPE, FAPEMIG, FAPERGS, FAPERJ e FAPESP. Contamos também com auxílio parcial da FUNDEP e Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade Federal de Minas Gerais (PRPq).

Esperamos que o XI-SBQT seja de grande proveito científico e que todos os participantes tenham uma estadia agradável durante o período de realização do nosso simpósio. Estes são os nossos mais sinceros votos.

Comissão Organizadora

Prof. Wagner B. De Almeida (DQ/UFMG)
(Coordenador)
Prof. Alberico Borges F. Da Silva (IQSC/USP)
Prof. Roy Bruns (IQ/UNICAMP)
Profª. Graciela Arbilla (IQ/UFRJ)
Prof. Antonio Carlos Pavão, DQF-UFPE,
Prof. Tarcísio Marciano da Rocha Filho (DF/UNB)
Prof. Paulo A. Netz (IF/UFRGS)
Prof. Paulo M.V. Braga Barone (DF/UFJF)

Comissão Local

Prof. Hélio A. Duarte
Heitor A. De Abreu

XI SBQT



Caxambu – MG, 2001

TÓPICOS

- Compostos de Metais de Transição
 - Dinâmica de Reações Químicas
 - Interações Moleculares na Fase Gasosa
- Métodos *Ab Initio* para o Cálculo de Estrutura Eletrônica
 - Métodos Clássicos de Simulação de Monte Carlo e Dinâmica Molecular
- Métodos Semiempíricos: Macromoléculas (Proteínas), Sólidos e Propriedades de Materiais
 - Modelos para Efeito do Solvente
- Processos de Transferência de Elétrons: Fotossíntese
 - Propriedades Elétricas de Sistemas Químicos
- Simulação Computacional de Interações em Sistemas Complexos
 - Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Programação

PROGRAMAÇÃO – XI-SBQT

Horário	Domingo, 18/11	Segunda, 19/11	Terça, 20/11	Quarta, 21/11
08:30-10:15		<i>Sessão Plenária^a</i>	<i>Sessão Plenária^a</i>	<i>Sessão Plenária^a</i>
		David Clary Américo Bernardes Manuel Ruiz-Lopes	Gernot Frenking Nelson Morgon Orlando Tapia	Bernhard Schlegel Yves Smevers Ricardo Aroca
10:15-10:45		Café	Café	Encerramento/Café
10:45-12:30		<i>Sessão Plenária^a</i>	<i>Sessão Plenária^a</i>	
		Frans Duijneveldt Fernando Ornellas Hans I. ischka	Patrick O'Malley Josefredo Pliego Jr. Vicenzo Barone	
12:30-14:30		Foto Oficial/Almoço	Almoço	Almoço

14:30-16:15	Recepção e Registro Fixação de Painéis	<i>Sessão Plenária^a</i>	<i>Sessão Plenária^a</i>	Saída dos Ônibus
		Hans Ågren Oscar Malta Jeanne van de Rijdt	Kaline Coutinho Hélio Dos Santos Frank Weinhold	
16:15-16:30		Café	Café	
16:30-18:30		<i>Sessão Plenária^a</i>	<i>Sessão de Painéis[*]</i>	
		James Stewart	Poster – No. Par	
		<i>Sessão Coordenada^b</i>		
		P.F.Gonçalves(P269) G. B. Rocha (P-125) F.R. Almeida(P-116)		
18:30-20:30	Jantar	Jantar	Jantar	

20:30-22:30	<i>Cerimônia de Abertura</i>	<i>Sessão de Painéis[*]</i>	<i>Sessão Coordenada^c</i>
	<i>Palestra de Abertura</i>	Poster – No. Impar	P.G. Pascutti(P-276)
	Marco A. Chaer		J.R.S. Politi (P-174)
	Confraternização/ Coquetel		J. D. Vianna (P-169)
			Assembleia/ Premiação

Café da Manhã	Almoço	Jantar
07:00 - 08:30	12:30 - 14:00	19:00 - 20:30

^a As sessões plenárias consistirão de palestras com duração média de 45 minutos, incluindo perguntas e discussões.

^b Sessão coordenada com apresentação oral de alunos de Pós-Graduação, versando sobre projeto de pesquisa em desenvolvido pelo aluno, com duração máxima de 20 minutos, incluindo perguntas e discussões.

^c Sessão coordenada com apresentação oral de posters selecionados, com duração de 20 minutos cada.

^{*} Os painéis devem permanecer afixados durante todo o simpósio.

A numeração par ou ímpar do painel determina a sessão de apresentação.

Ao melhor painel será conferido um prêmio e certificado que serão entregues na assembleia.



Caxambu – MG, 2001

Resumos das Palestras Convidadas

A COMPARISON OF Li^+ TRANSPORT IN DIMETHOXYETHANE, POLY(ETHYLENE OXIDE) AND POLY(TETRAMETHYLENE OXIDE) BY MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

B.A. Ferreira ^{a,b}, F. Müller-Plathe ^c, A.T. Bernardes ^d, W.B. De Almeida ^b

^a FACIBIS, Unicentro Newton Paiva, Belo Horizonte, MG, 30460-000, Brazil

^b Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil

^c Max-Planck Institute for Polymer Research, Mainz, D-55128, Germany

^d Departamento de Física, ICEB, UFOP, Ouro Preto, MG, 35400-000, Brazil

In this work pure dimethoxyethane (DME), poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(tetramethylene oxide) (PTME) and their binary mixtures with LiI were investigated by molecular dynamics simulations (Li:O proportion equal to 1:8). The properties analyzed included the relative occurrence of *trans* and *gauche* population for selected torsions, radial distribution functions, mean square fluctuations and mobilities. We studied the relation between the ionic transport process of Li^+ and the conformational behavior in DME, PEO and PTME systems. The solvation shell around Li^+ in those systems is also investigated.

We concluded that DME is a good model to understand some PEO properties, mainly the conformational behaviour. In both systems, the CCOC (*trans* population is dominant) and OCCO (*gauche* population is dominant) torsion show the same behaviour. The *gauche* effect observed for OCCO torsion is stronger in DME system with salt addition. For PTME system the *trans* population is dominant for all considered torsions. With salt addition all torsion populations shift slightly towards *gauche*, thus facilitating the complexation of Li^+ .

The lithium co-ordination is similar in DME and both polymeric systems: the Li^+ ions can be complexed with a mono- or polydentate ligand. Furthermore, the Li^+ ions can be complexed by other ions or the polymer chain or both. We observed an indication of ion clustering in the for PEO-LiI system.

The salt mobility is larger in DME, a typical liquid electrolyte characteristic. The salt mobility in both polymeric systems is similar, being slightly smaller in PTME. Thus, a deeper investigation of PTME-containing systems (pure, blends, copolymers) as an alternative polymer electrolyte could be useful. The study of copolymer PTME/PEO showed that such system has good values of conductivity. It means that some interesting structural and dynamic properties found in PEO and PTME can be enhanced by using both polymers as copolymers.

WATER CLUSTERS, HYDRATED MOLECULES AND PROTEINS: NEW QUANTUM INSIGHTS

David C. Clary

*Department of Chemistry
University College London
20 Gordon Street
London WC1H 0AJ, UK
email: d.c.clary@ucl.ac.uk*

This lecture will report on recent quantum diffusion Monte Carlo (DMC) simulations that we have been performing on a wide range of molecular systems. This method gives the ground state of a multidimensional system and we have been applying it to vibrational states. Applications to water clusters, hydrated molecules, including DNA bases, and proteins will be described. The calculations illustrate the importance of delocalised motion, anharmonic zero-point energy and vibrational averaging in these systems. The results demonstrate that quantum-dynamical effects can be important for determining the structures and energetics of weakly-bound molecules [1,2].

This work was done in collaboration with J. Gregory, D Benoit and T van Mourik.

- [1] D. C. Clary, D. M. Benoit and T. van Mourik, H-densities: a new concept for hydrated molecules, *Acc. Chem. Res.* **33**, 2000, 441.
- [2] D. C. Clary, Torsional diffusion Monte Carlo: A method for quantum simulations of proteins, *J. Chem. Phys.* **114**, 2001, 9725.

**QUANTUM CHEMISTRY AS A PREDICTIVE TOOL:
GOOD FOR THE EXPERIMENTALIST!****Fernando R. Ornellas***Instituto de Química, Universidade de São Paulo
Caixa Postal 26077, São Paulo, SP, 05513-970*

The present power of quantum chemistry in making reliable predictions of relevance in areas as diverse as chemical structure, spectroscopy, chemical kinetics, and surface chemistry will be illustrated by the results of recent investigations carried in our group. The high level of the calculations is an assurance that the predictions made of new species, new electronic states (especially excited) and the related spectroscopy, and kinetic results can be used with quantitative confidence even if they apparently are in conflict with experimental data. In contrast with studies in the past, where statements like "the calculations are in agreement with experimental results" seemed like a joke to experimentalists, we show a few examples where theory guarantees that experiments were incorrectly interpreted or the results are incorrect. We try to explore some of the results in an atmospheric chemistry context and also present a chemist view of the initial steps of one of the routes leading to the formation of silicon nitride, a high-performance ceramic. (Academic support from FAPESP and CNPq are greatly acknowledged.)



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

PL4

NATURAL BOND ORBITALS AND THE MODERN PICTURE OF CHEMICAL BONDING

Frank Weinhold

*Department of Chemistry, Room 8309A, University of Wisconsin-Madison, 1101
University Ave. Madison, WI 53706, U.S.A.*

E-mail: weinhold@chem.wisc.edu

<http://www.chem.wisc.edu/main/people/faculty/weinhold.html>

Modern computational chemistry continues to extend the reach of rigorous ab initio quantum mechanical methods to an ever wider range of chemical phenomena. The Natural Bond Orbital (NBO) paradigm provides a "chemist's basis set" and associated array of analysis methods that help to bridge the gulf between complex numerical wavefunctions and the practical structural and mechanistic concerns of molecular scientists. We describe some recent NBO extensions of localized bonding concepts with emphasis on transition metal chemistry and NMR properties, illustrated by applications of the current program version, NBO 5.0.

NEW DEVELOPMENTS IN THE CALCULATION AND PARTITIONING OF INTERMOLECULAR INTERACTION ENERGIES

F.B. van Duijneveldt, D.G.A.L. Aarts and F. Dijkstra

Theoretical Chemistry Group, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands

Significant advances have recently been made in the accurate computation of the interaction energy (ΔE) of molecular complexes. In many cases, correlated ab initio calculations at the Hartree-Fock + second-order Møller-Plesset level are adequate. Improvements in computer hardware have made such calculations routinely feasible on complexes containing 100 or more electrons. The remaining sources of error are then mainly due to shortcomings in the basis set of atomic orbitals used in expanding the molecular orbitals of the system, and linked to this the basis set superposition error (BSSE). Recent developments in this area (viz. new types of basis set, r12-methods, counterpoise theorem) will be reviewed briefly [1].

The availability of accurate ab initio E 's on a grid of geometries for a given complex makes it possible to derive analytical interaction potentials by fitting to the ab initio data. For such potentials to be transferable to other (related) systems they should contain distinct terms for the various physical interaction mechanisms (electrostatic interaction, polarization, dispersion attraction, etc.). It turns out, however, that no consensus has yet been reached on the significance and magnitude of some of these terms, such as the charge-transfer interaction energy. Indeed, it is widely felt that methods to partition ab initio interaction energies into the above components are to some extent arbitrary, so that a unique definition of the separate components is impossible.

A new 'de-orthogonalization' recipe will be presented which allows one to decompose the Hartree-Fock wavefunction of a complex into an antisymmetrized product of (non-orthogonal) Hartree-Fock wavefunctions for the individual (but polarized) molecules making up the complex. These allow one to obtain electron density difference plots which visualize the polarization effects for the individual molecules in a complex. As an example some such plots for the separate water molecules in water dimer will be presented. It is expected that the new scheme will make it possible to develop new and accurate models for 'problem components' such as the charge-transfer energy.

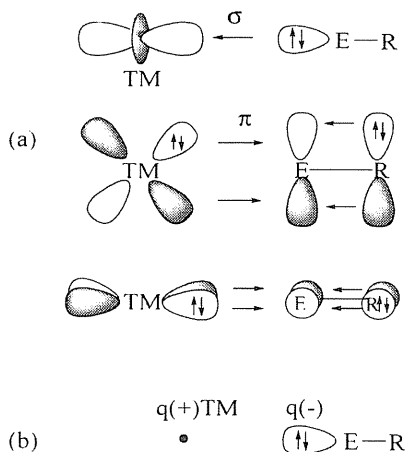
[1] J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt and F.B. van Duijneveldt, Ab initio methods applied to hydrogen-bonded systems, in Theoretical treatments of hydrogen bonding, D.Hadzi (ed.), Wiley, Chichester, 1997, p. 13.

INSIGHT INTO THE CHEMICAL BOND OF TRANSITION METAL COMPLEXES

Gernot Frenking

Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-35032 Marburg, Germany

Textbooks of Inorganic Chemistry present and discuss the chemical bonding in transition metal compounds in terms of qualitative heuristic models which have been suggested in the past when accurate quantum chemical calculations of the molecules were not possible. The lecture shows that modern charge and energy partitioning methods provide detailed insight into the mechanism of the bond formation. It is possible to derive an understanding of the metal-ligand bonds by analyzing the results of *ab initio* and DFT calculations which lead to qualitative models that are in agreement with the physical mechanism of the bond formation. This will be demonstrated for transition metal compounds with group-13 diyl ligands ER (E = B - Tl, R = Cp, Ph, Me). It is shown that the bonding interactions can be understood in terms of (a) donor-acceptor interactions in the framework of the Dewar-Chat-Duncanson model and (b) electrostatic interactions between the *local* negative charge concentration of the ligand ER and the *local* positive charge of the metal fragment.¹ I will also present recent results of analyzing TM complexes with heterocyclic π -ligands.



¹Uddin, J.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683..

"RESPONSE THEORY CALCULATIONS OF OPTICAL LIMITING AND LIGHT CONTROL"

Hans Ågren

*Theoretical Chemistry,
 Royal Institute of Technology,
 S-10044 Stockholm, Sweden*

Response theory calculations have become an increasingly feasible option to explore non-linear optical (NLO) properties of molecules and molecular materials. The calculations have often been carried out to improve strategies to design new compounds with special optical performances and for light control. The large span of applications in this field exploited by response theory owes much to the fact that such theory is easily generalized to treat non-linear effects as well as time-dependent perturbing fields in a broad wavelength region. This has also made it possible to cover many different types of optical properties and excitation processes.

Among several non-linear optical properties we have focussed mostly on the two-photon absorption (TPA) cross section since it is a key ingredient in several booming technologies, such as upconverted lasing, optical power limiting, photodynamic therapy, and 3-D microfabrication, and since the synthesis of new dyes with very large two-photon absorption cross sections at desirable wavelengths now has become successful.

The response calculations have been used to uncover structure-to-property relations of organic TPA materials. The effects of electronic, vibrational and solvent contributions on the TPA cross sections have been analyzed in some detail, with special attention paid to the understanding of the role of the conjugation length, dimensionality of charge-transfer networks, the polarity of solutions and vibronic coupling. We have also considered relativistic generalizations of the response theory using full Dirac 4-component theory and calculations using the so-called Douglas-Kroll transformation with potential applications on metallo-organic and inorganic NLO (and TPA) compounds.

I will furthermore briefly review a dynamical density matrix based theory of two-photon absorption of molecules and solutions, which highlights the roles of pulse duration, dephasing, resonant conditions, as well as of saturation - including a hierarchy of saturation intensities. The theory considers the important interplay between coherent one-step and incoherent two-step contributions to the final cross section.

ANALYTIC MR-CISD AND MR-AQCC GRADIENTS: FULL OPTIMIZATION OF MINIMA AND SADDLE POINTS ON POTENTIAL ENERGY SURFACES FOR VALENCE-EXCITED STATES OF FORMALDEHYDE AND ACETYLENE

Hans Lischka (PQ),^{a,†} Michal Dallos (PQ),^a Elizete V. do Monte (PG),^{a,b} and Ron Shepard(PQ)^c

^a *Institute for Theoretical Chemistry and Structural Biology, University of Vienna, A-1090 Vienna, Austria*

^b *Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brazil*

^c *Theoretical Chemistry Group, Chemistry Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439*

The formalism for the calculation of analytic MR-CISD and MR-AQCC energy gradients with respect to nuclear coordinates¹ has been extended to the case of state-averaged MCSCF orbitals and implemented into the COLUMBUS suite of programs.² Harmonic force constants are computed from analytic gradients by means of finite difference methods. The present gradient method is very general in terms of selections of electronic wave functions and provides a very efficient and cost-effective way to compute gradients for complicated multi-reference wave functions. This method will be used to compute nonadiabatic coupling terms and to perform automatic determination of the lowest energy point on a crossing seam of potential energy surfaces. In this contribution, results for valence-excited states of formaldehyde and acetylene are presented. In case of formaldehyde, stationary points have been determined for the $n-\pi^*$, $\sigma-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$ states. As opposed to previous findings in the literature, the planar structure for the $2^1A_1(\pi-\pi^*)$ state was found to be a saddle point and not a minimum. On out-of-plane bending, this state interacts with the $1^1B_1(\sigma-\pi^*)$ state and forms a conical intersection, which is of great importance for the understanding of the spectroscopic properties of the $\pi-\pi^*$ state. For acetylene, systematic investigations of minima and saddle points for the T_1-T_3 and S_1 and S_2 states have been performed. Planar as well as nonplanar structures have been considered. In-plane and out-of-plane saddle points for cis-trans isomerization have been determined and characterized by a harmonic vibrational analysis. Several intersections between different electronic states have been observed as well. Systematic surface scans are planned in order to construct energy surfaces for use in future wave-packet dynamics calculations.

[†]E-Mail: Hans.Lischka@univie.ac.at.

¹R. Shepard, H. Lischka, P.G. Szalay, T. Kovar and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **96**, 2085 (1992).

²<http://www.itc.univie.ac.at/~hans/Columbus/columbus.html>

TOOLS FOR EXPLORING POTENTIAL ENERGY SURFACES FOR CHEMICAL REACTIONS

H. B. Schlegel

Department of Chemistry, Wayne State U., Detroit, MI 48202, USA

In studies of chemical reactions by quantum chemical methods, optimization of equilibrium geometries and transition states are key steps. Once these optimized structures are located and characterized, reaction paths can be calculated to verify the connection between reactants, transition states and products. Recent advances in optimization methods for large molecules and for computing reaction paths will be discussed.

A more detailed picture of the dynamics of a reaction can be obtained from classical trajectory calculations on the potential energy surface for the reaction. With recent advances in computer speed and software efficiency, *ab initio* classical trajectories can be computed directly from electronic structure calculations, without first fitting a global potential energy function. Recent developments and applications of *ab initio* molecular dynamics calculations will be presented. Both Born-Oppenheimer and Car-Parrinello methods with gaussian basis functions will be discussed.

Farkas, O.; Schlegel, H. B.; Methods for optimizing large molecules. II Quadratic Search. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10806-14.

Daniels, A. D.; Scuseria, G. E.; Farkas, O.; Schlegel, H. B.; Geometry optimization of kringle I of plasminogen using the PM3 semiempirical method. *Int. J. Quantum. Chem.* **2000**, *77*, 82-89.

Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; A combined method for determining reaction paths, minima and transition state geometries. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 375-384.

Millam, J. M.; Bakken, V.; Chen, W.; Hase, W. L.; Schlegel, H. B.; Ab Initio Classical Trajectories on the Born-Oppenheimer Surface: Hessian-Based Integrators using Fifth Order Polynomial and Rational Function Fits. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3800-5.

Bakken, V.; Millam, J. M.; Schlegel, H. B.; Ab Initio Classical Trajectories on the Born-Oppenheimer Surface: Updating Methods for Hessian-Based Integrators. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8773-77.

Li, X.; Millam, J. M.; Schlegel, H. B. Ab initio molecular dynamics studies of the photodissociation of formaldehyde, $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$. Direct classical trajectory calculations by MP2 and density functional theory. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10062-67.

Li, X.; Millam, J. M.; Schlegel, H. B. Glyoxal Photodissociation. An Ab Initio Direct Classical Trajectory Study of $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{CO}$. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 8897-8904.

Bakken, V.; Danovich, D.; Shaik, S.; Schlegel, H. B.; A Single Transition State Serves Two Mechanisms: An Ab Initio Classical Trajectory Study of the Electron Transfer and Substitution Mechanisms in Reactions of Ketyl Radical Anions with Alkyl Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 130-34.

Schlegel, H. B.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Voth, G. A.; Daniels, A. D.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J.; Ab Initio Molecular Dynamics: Propagating the Density Matrix with Gaussian orbitals. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9758-63.



SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF THE METALS COORDINATION MODES IN TETRACYCLINES

Hélio F. Dos Santos

NEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional

Departamento de Química – ICE

Universidade Federal de Juiz de Fora, MG – e-mail: helius@quimica.uff.br

Tetracyclines (TC) constitute a class of broad-spectrum antibiotics that act by blocking protein synthesis. Due to the importance of the complexation processes for the action mode of TC, it has been suggested that one way to improve the biological potency of these molecules, is to perform molecular modifications to modulate the metals affinity.

In order to contribute to the understanding of the biological properties of TC, we have used quantum theory to investigate the physical-chemistry processes related to the mode of action of this class of antibiotics [1-6]

In this seminar, the calculated UV/Vis spectrum was used, in conjunction with experimental information, to analyze the complexation processes involving Al(III) and Zn(II) and 5a,6-anhydro-tetracycline (AHTC). The spectroscopic proposal is discussed based on the thermodynamic data.

References:

1. W. B. De Almeida, L. R. A. Costa, H. F. Dos Santos, M. C. Zerner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1997) 1335.
2. H. F. Dos Santos, W. B. De Almeida, M. C. Zerner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1998) 2519.
3. W. B. De Almeida, H. F. Dos Santos, M. C. Zerner, *J. Pharm. Sci.*, **87** (1998) 1101.
4. W. B. De Almeida, H. F. Dos Santos, W. R. Rocha, M. C. Zerner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **15** (1998) 2531.
5. H. F. Dos Santos, W. B. De Almeida, M. C. Zerner, *J. Pharm. Sci.*, **87** (1998) 190.
6. H. F. Dos Santos, E. S. Xavier, M. C. Zerner, W. B. De Almeida, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **527** (2000) 193.

**EVOLUTION OF MOPAC AND SEMIEMPIRICAL
METHODS****James J. P. Stewart***Stewart Computational Chemistry*
15210 Paddington Circle, Colorado Springs, CO 80921
Email: jstewart@fujitsu.com

The academic and commercial usage of semiempirical methods has increased rapidly over the past few years. Now is a suitable time to review the development of these methods. The oldest of the methods is CNDO/2, developed by Nobel prizewinner Prof. John Pople, in 1966. The world of computational chemistry then was very different to that of today.

The presentation will include a description of the semiempirical computational chemistry world of thirty, twenty, and ten years ago, illustrating the state of the art and the problems of the time.

In the past decade, the pace of development has increased dramatically, and the modern software is much improved, in speed, accuracy, versatility, and ease of use. To a large degree, this is the result of increased cooperation between many research groups around the world. These researchers have donated their developments and improvements to the MOPAC project. Now almost 20 years old, the program MOPAC has become recognized as the standard for semiempirical software.

Some of the features of the current MOPAC will be described. These include: linear scaling calculation of the electronic structures of large molecules; properties of solid state systems, including band structure, geometry, and compressibility; solvation phenomena; intersystem crossing; transition state location, and some recent methods.

A severe obstacle to experimental researchers interested in using computational chemistry methods had been the difficulty of generating data sets and the interpretation of results. As the result of work by several groups, many graphical user interfaces are now available. The use of some of these GUIs will be illustrated.

TESTING THE QUALITY OF THE ASP, SAPT AND TAP WATER-WATER POTENTIALS

J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, W.T.M. Mooij and F.B. van Duijneveldt

Theoretical Chemistry Group, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands

The water-dimer potential energy surface has at least ten stationary points. Ab initio interaction energies at these geometries provide a convenient set of data on which the quality of analytical water-water potentials can be assessed. Smith et al.[1] were the first to provide ab initio data at these geometries, but a small basis set was used and the basis set superposition error was left uncorrected. To provide a more reliable calibration set in this paper we report counterpoise-corrected SCF+MP2 results at these geometries using an interaction optimized basis set (IOM) of 136 functions. At the global equilibrium geometry the binding energy for this basis is about 1 kJ mol⁻¹ less than the value at the basis set limit, but relative energies at the remaining stationary geometries are expected to be much more precise. By contrast, Smith's relative energies show an r.m.s deviation of 1.95 kJ mol⁻¹ from the IOM data.

The new IOM data have been used to test the quality of several water-water potentials including ASP-W4[2], SAPT-5s, SAPT-5st[3] and TAP[4], by focussing on the relative energies with respect to that of the global minimum. The r.m.s deviations are found to vary from 2.23 kJ mol⁻¹ to 0.56 kJ mol⁻¹, those of the SAPT potentials being the smallest. Inspection of the separate components of the SAPT potentials shows, however, that they do not properly reflect the physics of the interaction. The ASP and TAP potentials behave better in this aspect. The latter potentials are therefore expected to be more transferable to other systems (such as water clusters) since describing the physics is a prerequisite for a model to be transferable.

Evidence is given that Hartree-Fock interaction energies contain a significant charge-transfer component which can not be modeled by a simple long-range field-induced multipole model.

[1] B.J. Smith, D.J. Swanton, J.A. Pople, H.F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 92 (1990) 1240.

[2] C. Millot, J-C. Soetens, M.T.C. Costa, M.P. Hodges and A.J. Stone, J. Phys. Chem.A 102 (1998) 754.

[3] E.M. Mas, R. Bukowski, K. Szalewicz, G. Groenenboom, P.E.S. Wormer and A. van der Avoird, J. Chem. Phys. 113 (2000) 6687.

[4] W.T.M. Mooij, F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt and B.P. van Eijck, J. Phys. Chem.A 103 (1999) 9872.

THEORETICAL MODELING OF ION SOLVATION**Josefredo R. Pliego Jr.***Instituto de Química - Universidade de São Paulo*

Ionic solutes have a very strong interaction with solvent molecules, and the calculation of the corresponding solvation free energy is a difficult task. Continuum models have been extensively utilized for to obtain this property and applied to modeling liquid phase chemical reactions. Even considering that these models are very practical, it is evident that they are unable to account for specific solute-solvent interactions and to provide accurate description of ionic species in liquid phase. Recently, we have proposed a hybrid approach where the ion is made to interact with some solvent molecules and the resulting cluster is solvated with a dielectric continuum. We have named this approach as the cluster-continuum model and its performance was analyzed for the solvation of 14 univalent ions. We have further extended the test of this model for the calculation of the pKa of several organic molecules and for the reaction of the hydroxide ion with methyl formate in aqueous solution. An account of the cluster-continuum model and its performance will be presented.

HYBRID SEQUENTIAL MONTE CARLO-QUANTUM MECHANICS STUDIES: ANALYSIS OF CONFORMATIONAL AND ELECTRONIC CHANGES OF MOLECULES IN SOLUTION

Kaline Coutinho¹ (PQ) and Sylvio Canuto² (PQ)

¹CCET / Univ. Mogi das Cruzes, CP 411, 08701-970, Mogi das Cruzes, SP

²Instituto de Física da USP, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP

kaline@umc.br, canuto@if.usp.br

Recently, the study of solvent effects in molecular properties became a central topic in quantum chemistry. We address this topic using a procedure based on the sequential use of Monte Carlo (MC) simulation and Quantum Mechanics (QM). The basic idea is to treat the solute, the solvent and its interactions by quantum mechanics and to include the temperature effects¹⁻⁴. We generate supermolecular structures of the solute surrounded by the solvent, performing MC simulations, and use all of them in supermolecular QM calculations to obtain the average electronic property⁵⁻⁹. Although this is a hybrid QM/MC procedure, after the classical simulations all molecules are considered as a polarizable quantum mechanical system.

In this presentation, we will introduce our procedure and show some applications in the study of the solvent effects in the solvatochromic shifts both in the absorption and emission spectra, in dipole moments, in hyperpolarizabilities and in conformational changes.

FAPESP, CNPq

References:

1. "Including Dispersion in CI-Singles Calculations for the Spectroscopy of Chromophores in Solution". S. Canuto, K. Coutinho and M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.*, **112**, 7293-9 (2000).
2. "A Monte Carlo-Quantum Mechanics Study of the Solvatochromic Shifts of the Lowest Transition of Benzene", K. Coutinho, S. Canuto and M. C. Zerner, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9874-80 (2000).
3. "Sampling Configurations in Monte Carlo Simulations for Quantum Mechanical Studies of Solvent Effects", K. Coutinho, M. J. de Oliveira e S. Canuto; *Int. J. Quantum Chem.*, **66**, 249-53 (1998).
4. "Calculation of the Absorption Spectrum of Benzene in Condensed Phase. A Study of the Solvent Effects", K. Coutinho, S. Canuto and M. C. Zerner; *Int. J. Quantum Chem.*, **65**, 885-91 (1997).
5. "A Monte Carlo - Quantum Mechanical Study of the Solvatochromism of Pyrimidine in Water and in Carbon Tetrachloride", K. J. de Almeida, K. Coutinho, W. B. de Almeida, W. R. Rocha and S. Canuto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1583-7 (2001).
6. "An Efficient Quantum Mechanical/Molecular Mechanics Monte Carlo Simulation of Liquid Water", W. R. Rocha, K. Coutinho, W. B. de Almeida and S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 127-33 (2001).
7. "A Monte Carlo-Quantum Mechanics Study of the Spectroscopic Properties of Molecules in Solution", K. Coutinho, N. Saavedra, A. Serrano and S. Canuto, *Theochem J. Mol. Struct.*, **539**, 171-9 (2001).
8. "Solvent Effects in Emission Spectroscopy. A Monte Carlo-Quantum Mechanics Study of the $n\rightarrow\pi^*$ Shift of Formaldehyde in Water", K. Coutinho and S. Canuto, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9132-9 (2000).
9. "From Hydrogen Bond to Bulk: Solvation Analysis of the $n\rightarrow\pi^*$ Transition of Formaldehyde in Water", S. Canuto and K. Coutinho, *Int. J. Quantum Chem.*, **71**, 192-8 (2000).

SEMIEMPIRICAL METHODS ADAPTED TO INTERMOLECULAR STUDIES

M.F. Ruiz-López,¹ W. Harb¹ and M. I. Bernal-Uruchurtu²

(1) *Laboratoire de Chimie Théorique, UMR CNRS-UHP No. 7565, Université Henri Poincaré-Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France*

(2) *Centro de Investigación en Química, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 62210 Cuernavaca, Mexico*

Hydrogen-bonds are not correctly described in conventional semiempirical theories like AM1 and PM3. Moreover, these methods fail to describe transition states in many chemical reactions, in particular due to an erroneous description of steric effects, leading to rather inaccurate activation energies. This is an important shortcoming since semiempirical techniques are widely used to investigate processes in large systems, like solutions and enzymes.

It has been recently shown that PM3 may be substantially improved through a convenient reparameterization of the core-core repulsion functions.¹⁻² Basically, the proposed core-core functions reproduce the standard behavior at short interatomic distance, i. e. close to the bond length. However, for the long distance range, the core-core function is optimized in order to fit high-level ab initio data for the interaction energy of reference molecular complexes. The resulting PM3-MAIS method has allowed obtaining satisfactory results for the water-water and water-hydronium potential energy surfaces, as well as for the structure of water clusters.

In this talk, we present the basic principles of the approach as well as recent advances. Parameters for C, N, O and H will be reported. Applications to molecules containing these atoms will be illustrated through the study of some relevant chemical processes: Diels-Alder, proton transfer, hydrolysis,... Comparison with standard semiempirical theories and ab initio computations will be presented.

(1) M.I. Bernal-Uruchurtu, M.T.C. Martins-Costa, C. Millot and M.F. Ruiz-López, *J. Comp. Chem.*, **21**, 572 (2000)

(2) M.I. Bernal-Uruchurtu and M.F. Ruiz-López, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 118 (2000).

(3) Dixon, S. L.; Merz, K. M. Jr. The Divide and Conquer Methodology Applied to semiempirical SCF MO Calculations. In *Encyclopedia of Computational Chemistry* Schleyer, P. v. R., Ed.; Wiley: Baffins Lane, Chichester, UK, 1998; Vol. 1, pp 762-776.

NEW INSIGHTS ON SOME NOT TOO OLD CONCEPTS

André Gustavo Horta Barbosa and Marco Antonio Chaer Nascimento

*Instituto de Química da UFRJ
Cidade Universitária CT Bloco A sala 412
Rio de Janeiro, RJ 21949-900, Brasil*

The quantum theory of molecular structure has been developed along to distinct models, namely the Valence-Bond (VB) and the Molecular Orbital (MO) models. Technical difficulties in the computational implementation of the VB approach have favored the development and popularization of the MO theory in opposition to VB. However, in the last three decades, due to an increase of computational power and the development of new models, VB theory is slowly recovering its place as the conceptual basis for the quantum description of chemical phenomena. In this paper we attempt to contribute to a more profound understanding of the MO and VB methods and concepts.

In the first part of the talk, we will show that only VB-type functions, with valence orbitals mono-occupied and non-orthogonal (except when the molecular symmetry imposes) present the correct permutational symmetry. Therefore only this type of wavefunction should be the used for representing Independent Particles systems. The Slater determinantal wavefunction does not exhibit the correct permutational symmetry. Next we will show that the concept of “non-dynamic correlation energy” has no physical meaning, being a consequence of the fact that the wavefunction used as reference does not have the proper permutational symmetry. This lack of permutational symmetry also implies that the MO model cannot describe a chemical bond.

On the other hand, the classical concept of resonance in VB is reexamined, and recasted in a physically meaningful way, being exactly related to a nonadiabatic effect of point group or to an accidental degeneracy. Classical examples of resonant systems, such as the allyl radical or the benzene molecule, are shown to be wrongly represented in terms of their resonant structures. In the

case of accidental degeneracy, a set of point group based “selection rules” for the possible symmetries of resonant structures is discussed and applied to representative cases. In these cases neither single configuration VB nor single state MO approaches could approximate the correct electronic wave function. Multistructural methodologies are then required, and the GMS method seems to be flexible and generally applicable. This point will be illustrated with a few examples.

Finally, the MO concept of “delocalization energy” usually taken as the equivalent to the VB resonance energy is examined. In fact, these effects are not equivalent and the delocalization of the MO wavefunctions for systems exhibiting resonance is just a manifestation of the instability of the HF wavefunctions (CNPq, Faperj, Pronex).

COMPUTATIONAL CHEMISTRY - STRATEGIES OF CALCULATION AND TECHNICAL INFORMATIONS. OBTAINING THE BEST COST/PERFORMANCE.

Nelson Henrique Morgon

*Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)*

The use of computational chemistry is increasing in the research laboratories with unprecedented intensity in "purely" theoretical works and helping the analysis and interpretation of experimental results. The great advance of theoretical calculations such as ab initio HF and DFT, molecular mechanics and molecular dynamics are due to some factors (among others):

- the necessity of interpretation of the experimental results on the "more" scientific bases rather than intuition;
- the development of mathematical algorithms and its more efficient implementation in the computational programs;
- the popularization of these programs, high quality of the results, the fast data processing, the application to large molecular systems than before ...
- availability of programs of public domain: operational systems, graphical and calculation packages, etc;
- low cost of equipment with faster processing and constant evolution.

The kind of research that I have been developing is the use of QC in the interpretation of chemical problems. Also I have been developing strategies that enable to obtain "the best cost/performance". In terms of strategies of calculations, for the attainment of high quality results, I present an example which we obtained a relative success in the subject related with the mass spectrometry in collaboration with Prof. Riveros - IQ/USP-SP. The use of theoretical calculations in the interpretation of experimental data by mass spectrometry has been very useful. Frequently experimental data lack of a structural and energy analysis. They require the establishment of paths in ion/molecule reactions in gaseous phase, the relative stability between intermediate, etc. Most of our works involved in the calculation of properties such as: proton affinities (PA) and electronic affinities. In these cases, requires the use of high level of theory. To avoid an excessive computational cost, we have used strategies like: that suggested in the techniques G1, G2 and derivatives, use of pseudopotentials, correction of the diffuse character in the valence region, etc. The results obtained for a set of simple systems had been within the chemical accuracy (10 kJ mol⁻¹) and the calculations were faster than those of other techniques reported in the literature.

A method that it has shown to be a good alternative, when one intends to work with relatively large systems, is the ONIOM. It splits the molecular system in regions, that will be treated in different levels of calculations. The use of this method, integrated with DFT (B3LYP) and HF, and augmented basis sets in the region of "attack" of the proton, and modest basis in the remainder of the molecule, revealed useful in the study of PA in a set of alcohols. The resultant error is close to chemical accuracy¹. The great advantage of this technique is in the drastic reduction of the computational time.

In relation to equipment part, we have used clusters of PCs. We have obtained good results using parallel computation. The equipment is of low cost and allows one to create an environment of high performance, which is useful among others benefits, to the formation of human resources.

¹Results presented in the RASBQ/2001.

COHERENT STATES QUANTUM MECHANICS AND CHEMICAL REACTION THEORY. QUANTUM MOLECULAR STRUCTURE BEYOND THE BORN-OPPENHEIMER FRAMEWORK

O. Tapia and H. Fiddler

Department of Physical Chemistry, Uppsala University, Sweden

We describe recent progress made to overcome the classical mechanical aspects inherent in the Born-Oppenheimer description of electronuclear quantum states.

i) Taking at face-value the linear superposition principle, a quantum state $|\Psi\rangle$ is always represented by the set of coefficients obtained by projecting it on a suitable vector basis set. This latter provides the quantum labels related to symmetry and dynamical properties derived from complete sets of commuting hermitian operators. Quantum states are defined in the dual space. This set of numbers has well defined relative phases; a quantum state is always a coherent state. A change of quantum state can only result after a quantum interaction. At finite temperature, the electromagnetic field mediates a number of chemical conversions.

ii) Molecular quantum states are constructed following a procedure that goes beyond the standard Born-Oppenheimer framework. A two-stage approach is used. The first one is a model where the electronic wave function renders stationary an energy functional derived from the sum of a free interacting electronic Hamiltonian plus a set of external Coulomb sources in real space with charges equivalent to the nuclear ones. This wave function does not parametrically depend upon arbitrary nuclear configurations. However, it determines a trapping potential in nuclear configuration space. We show that, for any value of the nuclear configuration coordinates, electronic wave functions for different attractors must be orthogonal if they are to diagonalize the molecular Hamiltonian. The nuclear stationary states are obtained from a Schrödinger equation including the kinetic energy operators and trapping potential. The products of electronic and nuclear wave functions are shown to render diagonal the exact total molecular Hamiltonian. While this set of wave functions is not complete, it offers a quantum molecular state subspace sufficient to describe chemical processes. For all chemical species that are representable in this manner, the procedure permits the assignment of an electronic state to a given chemical species independently of the nuclear configuration space. Point groups can be rigorously introduced thereby providing labels for the electronuclear quantum states. Inertial reference frames can also be introduced and coherent states in k-space analyzed. Subsystems defining molecules in interaction can be related to local frames. Invariance to rotation and translation of the molecular frame allows for the introduction of general angular momentum labels. This approach was referred to as rigged-BO (R-BO) scheme. For chemical reactions in the gas phase, the R-BO approach naturally leads to a state-to-state description in a quantum scattering theory context. The chemical change corresponds to a change of electronic state induced by an external field (electromagnetic or/and ultrasound). The transition amplitudes permit the introduction of electronic parity rules that impose strict selection rules. Franck-Condon nuclear overlap integrals factor out the transition moment integrals; they are used to discuss mechanistic issues.

1. Tapia, O. in *Quantum systems in chemistry and physics, Vol II: Advanced problems and complex systems* (eds. Hernandez-Laguna, A., Maruani, J., McWeeny, R. & Wilson, S.) 193-212 (Kluwer, Dordrecht, 2000).
2. Tapia, O. in *Quantum systems in chemistry and physics* (ed. Maruani, J. et al.) (Kluwer, Dordrecht, 2000) pp. 23-47.
3. Tapia, O. Conformational change as a Franck-Condon electronic process. *J.Mol.Str.(Theochem)* **537**, 89-95 (2001).
4. Tapia, O. in *Advances in quantum chemistry* vol.40 in press. (2001)

OVERLAP POLARIZABILITY OF A CHEMICAL BOND: A SCALE OF COVALENCY AND APPLICATION TO LANTHANIDE COMPOUNDS

O.L.Malta^a*, H.J.Batista^a and L.D.Carlos^b

^a *Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE. Cidade Universitária, 50670-901, Recife-PE, Brazil.*

^b *Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 3810-193, Aveiro, Portugal.*

In this work we introduce the concept of overlap polarizability of a single directional chemical bond and propose an expression for this quantity in terms of the overlap between valence orbitals of atomic species, say A and B, their interatomic distance and the energy difference between the HOMO and LUMO of the molecular species AB. The concept of ionic specific valence is also introduced, as a consequence of a relation, involving the bond force constant, between the overlap polarizability and the square of the overlap charge. These concepts are initially tested for the hydrogen halides and hydrogen molecule. Values of force constant thus obtained are found to be in good agreement with experiment. It is also found that the overlap polarizability can be used to define an ordinal scale of covalency. When applied to lanthanide compounds, these concepts lead to a remarkable result in which an expression for the charge factors, appearing in the simple overlap model for the ligand field [1], can be obtained when these factors are identified with the ionic specific valences of the ligating atoms. In this case of lanthanide compounds, the SMLC/AMI (Sparkle Model for Lanthanide Complexes based on the Austin model 1) [2,3] is used to obtain the structure and molecular parameters of the compounds. An ordinal scale of covalency for a few representative lanthanide compounds correlates well with the *nephelauxetic* effect.

[1] O.L.Malta, Chem.Phys.Letters **88**, 353(1982).

[2] A.V.M.Andrade, N.B.Costa, Jr., A.M.Simas, G.F.de Sá, Chem.Phys.Letters **227**, 349 (1994).

[3] G.F.de Sá, O.L.Malta, C.de Mello Donegá, A.M.Simas, R.L.Longo, P.A.Santa-Cruz, E.F.da Silva, Jr., Coord.Chem.Rev. **196**, 165(2000).

DENSITY FUNCTIONAL STUDIES OF FREE RADICALS

Patrick J. O'Malley

Department of Chemistry, UMIST, Manchester, M60 1QD, UK.

The utility of density functional studies in the study of the properties of free radicals is described. Free radicals are by their nature reactive and unstable species. Hence they are not usually as amenable to experimental characterisation as closed shell molecules. As such theoretical predictions are even more crucial for their characterisation. The more traditional electronic structure studies based on the Hartree-Fock method have largely proved incapable of predicting electronic structure for free radicals. In recent years the advent of density functional based methods have largely overcome this drawback, where in particular hybrid type methods can provide highly accurate free radical property prediction(1,2).

Free radicals play many important roles in biology where they act as electron transfer intermediates in the electron transfer reactions of respiration and photosynthesis and are believed to initiate many pathological processes such as aging and cancer. We here report on our studies of chlorophyll, semiquinone and tyrosyl free radicals, which are intermediates in the electron transfer reactions of photosynthesis. Combined with experimental magnetic resonance and infrared data we show how density functional calculations can provide a thorough understanding of the electronic makeup of such radicals. We will also describe how the important antioxidant molecules vitamins C and E scavenge harmful free radicals and look at the electronic structure of the resulting free radicals formed from these molecules.

REFERENCES

1. Barone, V. In Recent Advances in Density Functional Methods, D.P. Chong, ed., 1995, World Scientific Publishing, Singapore
2. O'Malley, P.J, Chem Phys Lett 1996 262 797

SINGLE MOLECULE DETECTION WITH SURFACE-ENHANCED RESONANCE RAMAN SCATTERING USING COLLOIDAL SILVER AND LANGMUIR-BLODGETT MONOLAYERS

Ricardo Aroca, Tibebe Lemma *

*Materials and Surface Science Group
School of Physical Sciences, University of Windsor
Windsor, On. N9B 3P4 Canada*

In two recent reports^{1,2}, spatially resolved surface-enhanced resonance Raman scattering³ (SERRS) attained with Raman microscopy was used to achieve single molecule detection of dyes dispersed in Langmuir-Blodgett (LB) monolayers of arachidic acid on silver islands. The experiments take advantage of the fact that in Raman-microscopy $1 \mu\text{m}^2$ spatial resolution is commonly achieved, and of the high sensitivity of deep depletion CCD detector used in dispersive Raman spectroscopy. .

In the present report we discussed the first systematic investigation of spatially resolved surface-enhanced resonance Raman scattering approach to achieve Single Molecular Detection (SMD) using mixed Langmuir-Blodgett (LB) monolayers and silver colloids. The results of SMD of the dye adsorbed onto colloidal particles in solution, are compared with the results of colloidal silver sprayed onto a single LB monolayer containing 1 to 100 molecules of the dye per μm^2 of surface area. A dye molecule has been synthesized with a terminal NH_2 group that facilitates the adsorption to the silver surface and there is spectroscopic evidence of chemical adsorption. The SERRS spectra allow to observe the fundamentals and the first overtones and combinations of the most characteristic stretching modes of the aromatic perylene tetracarboxylic core. In summary, the large effective resonant Raman cross sections is exploited to achieve SMD of a chemically adsorbed dye molecule on colloidal silver from solution and dye molecule dispersed in a fatty acid, a two dimensional host matrix fabricated using the LB technique.

1. C.J.L. Constantino, T. Lemma, P. Antunez, R. F. Aroca, Surface Enhanced Resonance Raman Scattering, Single Molecule Detection Using Mixed Langmuir-Blodgett Monolayers, *ANALYTICAL CHEMISTRY* (Accepted June 2001).
2. C.J.L. Constantino, T. Lemma, P. Antunez, R. F. Aroca, Single Molecule Detection Of A Perylene Dye Dispersed In A Langmuir-Blodgett Fatty Acid Monolayer Using Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering, *SPECTROCHIMICA ACTA* (accepted, April 2001).

Key Words: SERRS, colloidal silver, Langmuir-Blodgett monolayer, Single Molecular Detection.

NEW PERSPECTIVES IN THE STUDY OF LARGE SYSTEMS IN CONDENSED PHASES BY DFT METHODS.

Vincenzo Barone

*LSDM, Dipartimento di Chimica, Università Federico II
Complesso Universitario di Monte S. Angelo, via Cintia, I-80126 Napoli, Italy*

The theoretical treatment of large chemical systems is becoming increasingly important in modern science. While conventional and well-established approaches have reached a remarkable accuracy (often comparable to the experimental error) for small and medium size systems, biologically interesting molecules are invariably large, flexible, and play their role in processes that take place in condensed phase. Thus, theoretical and computational chemistry are now facing the very demanding challenge of expanding the range of applicability of their methods to large molecules in solution. In other words, only the ability to effectively integrate many of the methods and algorithms that have been recently developed for the treatment of large systems will allow for the study of biologically interesting molecules and chemical processes.

Density Functional Theory (DFT) appears today has the most effective approach to electronic structure calculations whose range of applicability has been enlarged rapidly enough. The implementation of new linear scaling algorithms for the Coulomb problem, such as ones based on the Fast Multipole Methods (FMM), is moving the bottleneck in Kohn-Sham Self Consistent Field method (KS-SCF) towards the diagonalization step. Alternatives to diagonalization are already available (e.g. the Conjugate Gradient Density Matrix Search, CG-DMS) and also the memory requirements have been lowered using sparse matrices. However, beside these algorithmic considerations, it is of course of great interest the development of new general-purpose, parameter-free functionals. The PBE0 functional is theoretically very well grounded and remarkably accurate in predicting molecular properties and thus represents a natural starting point for further developments. Some recent results obtained in our laboratory along these lines will be reviewed in the first part of this presentation.

From another point of view, biological molecules are often very flexible, so that a realistic computation of their properties cannot neglect vibrational averaging effects from large amplitude motions. This aspect is examined in the second part of this presentation.

Concerning solvent effects, the Polarizable Continuum Model (PCM) for their inclusion in both Quantum (QM) and Molecular Mechanics (MM) calculations, is reaching a stage in its development when its accuracy has been demonstrated, but it is crucial to extend its range of applicability to significantly larger molecules. Moreover, it is also critical to integrate the PCM approach with mixed quantum-classical methods. I will sketch our efforts to update the PCM implementation is focusing towards two objectives. First, a very efficient procedure to build the finite elements on the boundary between the molecule and the solvent and, second, a linear scaling algorithm for the solution of the electrostatic problem.

Finally, the usefulness of the integrated computational approach sketched in the first three sections is analyzed in the last part of the presentation by some case studies.

**AB INITIO CALCULATION OF THE FIR TORSIONAL
SPECTRUM CORRESPONDING TO THE METHYL AND
ALDEHYDE TORSION IN STANDARD PROPANAL WITH
THE ZPE CORRECTION****Yves G. Smeyers and Maria Villa***Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Madrid, Spain
Departamento de Química, UAM-Iztapalapa, Mexico, DF, Mexico*

The potential energy function for the simultaneous methyl and aldehyde torsion in propanal was determined with the 6-311(3df,p) basis set at the MP2/RHF level and corrected for the vibrational zero energy point (ZPE) with respect to the remaining vibration modes. With this potential, the kinetic parameters, and the dipole moment variations with the transition, the far infrared (FIR) frequencies and intensities for the methyl and aldehyde torsions were determined theoretically. It is found that the two-dimensional calculation yields not only methyl and aldehyde torsion bands for the cis-conformer, but also furnishes combination bands. Most of these transitions occur in the 220-100 cm^{-1} region and are responsible for the complexity of the spectrum. The results are compared with the previous ones obtained without the ZPE corrections, as well as with the experimental data. A much better agreement is observed.

XI 
SBQT

Caxambu – MG, 2001

Resumos dos Painéis

HYDROGEN MOLECULE CONFINED WITHIN A SPHEROIDAL BOX

A. Corella-Madueño¹ (PQ), R. A. Rosas¹ (PQ),
G. Campoy² (PQ), J. L. Marín² (PQ), and R. Riera² (PQ)

¹Departamento de Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 1626, 83000,
Hermosillo, Sonora, México

²Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal A-088,
83190, Hermosillo, Sonora, México

e-mail: acorella@fisica.uson.mx

A new approach is proposed to estimate some interesting physical properties of the H₂ molecule confined within a hard spheroidal box. The calculus is based on the direct variational method. The ground-state energy, bond length, pressure, polarizability, and quadrupole moment are investigated as a function of the box size. Theoretical results are compared with those obtained by other authors. The trial wave function is constructed as a linear combination of valence orbitals adapted to the geometry of the confining box.

This work was supported in part by CONACYT (México).

DETERMINAÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL DA FORÇA DE OSCILADOR GENERALIZADA PARA EXCITAÇÕES DE CAMADA INTERNA DO COS E CS₂

Adam P. Hitchcock (PQ)

Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, ON, L8S 4M1. Canada.

Mario Barbatti* (PQ), Cassia C. Turci (PQ) e Carlos E. Bielschowsky (PQ)
*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro, RJ, 21949-900. Brasil. *barbatti@if.ufrj.br*

Alexandre B. Rocha (PQ) e Alexandre A. Leitão (PQ)
*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro, RJ, 21945-970. Brasil.*

Neste trabalho utilizamos espectroscopia por impacto de elétrons e cálculos *ab initio* para estudar processos de excitação eletrônica de camada interna nas moléculas de COS e CS₂, pela colisão de elétrons rápidos.

Os espectros de perda de energia dos elétrons foram obtidos na *McMaster University*, na região de S(2p), C(1s) e O(1s), para uma ampla faixa de ângulos de espalhamento e, conseqüentemente, de momentos transferidos ($2 \text{ a.u.}^{-2} < K^2 < 40 \text{ a.u.}^{-2}$). A partir espectros de perda de energia nos diversos ângulos de espalhamento foram obtidas as seções de choque relativas e os perfis de Forças de Oscilador Generalizadas.

Estamos determinando teoricamente as Forças de Oscilador Generalizadas, utilizando funções de onda calculadas em nível Hartree-Fock seguido de interação de configurações (HF-CI). O processo de interação entre o elétron incidente e o alvo é descrito por meio da *Primeira Aproximação de Born* (PAB), adequada ao domínio de energia de nossos experimentos, seguindo metodologia descrita anteriormente [1,2].

Pretendemos comparar os resultados teóricos com os experimentais, discutindo, em particular, algumas atribuições ainda em aberto observadas nestes espectros para transições de camada interna destas moléculas, bem como efeitos de interferência ligados à descrição do processo de colisão para regiões de grandes momentos transferidos, análogos aos observados no caso do CO₂ [3].

[1] I. G. Eustatiu, T. Tyliczszak, A. P. Hitchcock, C. C. Turci, A. B. Rocha, C. E. Bielschowsky, *Phys. Rev. A* **61**, 042505 (2000).

[2] Alexandre B. Rocha and Carlos E. Bielschowsky, *Chem. Phys.* **253**, 51-57 (2000).

[3] T. Tyliczszak, I. G. Eustatiu, A. P. Hitchcock, C. C. Turci, A. B. Rocha, C. E. Bielschowsky, *J. Elect. Spectrosc. Rel. Phen.* **114**, 93 (2001).

Solvent Effects on Hydrogen Bonds – A Theoretical Study.

Adélia J.A. Aquino (PQ)^{a,b,*}, Daniel Tunega (PQ)^{a,b}, Georg Haberhauer (PQ)^b, Martin H. Gerzabek (PQ)^b and Hans Lischka (PQ)^a

^a *Institute for Theoretical Chemistry and Structural Biology, University of Vienna, Währingerstrasse 17, A-1090 Vienna, Austria*

^b *Austrian Research Centers Seibersdorf, A-2444 Seibersdorf, Austria*

*E-mail: adelia.aquino@univie.ac.at

Hydrogen-bonded interactions in the acetic acid dimer and in complexes formed by acetic acid with acetaldehyde, acetamide, ammonia, methanol and phenol and in corresponding complexes between the acetate anion and the same ligands as before were studied in the gas phase and in solution by means of quantum chemical DFT/BLYP calculations. Three solvents (heptane, DMSO and water) of largely varying polarity were chosen. The polarized continuum model was used for the description of the solvent. Optimized geometries, reaction energies and Gibbs free energies of complex formation were computed. In the neutral complexes an opening of the weaker of the two hydrogen bonds formed in the complex is observed with increasing polarity of the solvent. This opening is interpreted by the creation of optimal conditions for separate solvation of the subsystems of the hydrogen bond in competition with the geometrical requirements for the formation of this bond. Even though almost all reaction energies are found to be negative, only the strongly bound complexes acetic acid dimer and acetic acid–acetamide are stable according to Gibbs free energy results. The main factors for this finding are the entropy loss on the formation of the bimolecular complex and the changes of the free energy of solvation. Solvation effects are interpreted in terms of dipole moments, solvent-accessible surfaces and cavity volumes of the separate molecules and of the complexes.

AB INITIO STUDY OF THE SOLVATION STRUCTURE OF THE CATION Li^+ BY ETHYLMETHYLCARBONATE AND THE COMPETITIVE COORDINATION USING A BINARY MIXTURE

Ademir J. Camargo(PG) and Milan Trsic(PQ)*

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, USP, Caixa Postal 780, 13560-250 São Carlos, SP, Brasil

**ajc@iqsc.sc.usp.br*

In a binary mixture of ethylene carbonate (EC) and diethylmethylcarbonate (DEC) the phase separation starts about -22°C . However, by adding ethylmethylcarbonate (MEC) rather than DEC, which is an asymmetric acyclic carbonate, the melting point drops to about -40°C . This result is convenient for technological applications, especially for lithium ion battery. In order to understand the structure of lithium ion solvated with MEC, *ab initio* calculations were carried out at HF and DFT level of theory. The theoretical geometry structures of the complexes Li^+MEC , $\text{Li}^+(\text{MEC})_2$, $\text{Li}^+(\text{MEC})_3$, $\text{Li}^+(\text{MEC})_4$, and $\text{Li}^+(\text{MEC})_5$ were calculated using several levels of theory. The wave numbers, infrared and Raman intensities, as well as their respective assignments were obtained for MEC, Li^+MEC , $\text{Li}^+(\text{MEC})_2$. The results of the calculation lead to the coordination number three as the maximum number for MEC coordination to lithium ion in gas phase. A selective lithium ion solvation in a blend of EC and MEC was observed from the calculations, where the solvent EC is energetically preferred in the solvation.

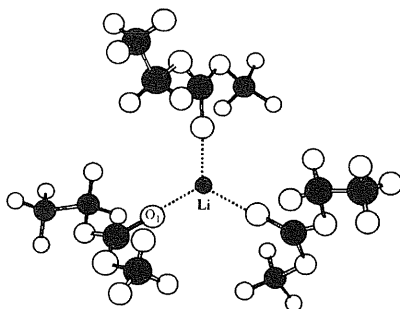


Figure 1. Cation Li^+ solvated by three MEC molecule.

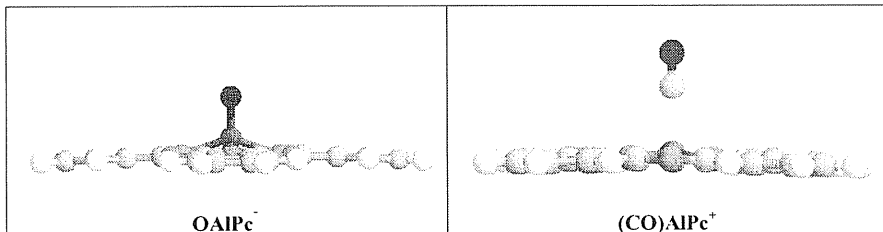
**ESTUDO TEÓRICO DAS ESTRUTURAS GEOMÉTRICAS,
ESPECTRO VIBRACIONAIS E ESPECTROS DE UV/VISÍVEL
DAS FTALOCIANINAS DE ALUMÍNIO**

Ademir J. Camargo(PG) e Milan Trsic(PQ)*

*Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos,
USP, Caixa Postal 780, 13560-250 São Carlos, SP, Brasil*

**ajc@iqsc.sc.usp.br*

As ftalocianinas de alumínio são atualmente largamente estudadas devidas as suas potencialidades para aplicações tecnológicas e medicinais (fototerapia dinâmica). A teoria do funcional da densidade foi usada neste trabalho para estudar as propriedades geométricas e eletrônicas das seguintes ftalocianinas: AlPc^+ , FAIPc , F_2AlPc^- , CIAIPc , Cl_2AlPc^- , BrAlPc , IAIPc . As interações dos gases N_2 e CO com o composto AlPc^+ , formando os complexos $(\text{N}_2)\text{AlPc}^+$, $(\text{N}_2)_2\text{AlPc}^+$, $(\text{CO})\text{AlPc}^+$ e $(\text{CO})_2\text{AlPc}^+$ nos quais os gases se ligam axialmente foram também investigadas usando a teoria do funcional da densidade. As simetrias moleculares obtidas nos cálculos para os compostos FAIPc , CIAIPc e OAlPc^- foi a C_{4v} . Nestes compostos o átomo de alumínio se projeta para fora do plano molecular. A maior projeção é calculada para o compostos OAlPc^- . As geometrias completamente otimizadas dos compostos AlPc^+ , F_2AlPc^- e Cl_2AlPc^- apresentaram simetria D_{4h} . Os espectros vibracionais de infravermelho foram obtidos com o nível de teoria B3LYP/6-31G . Os espectros de UV/visível foram calculados usando o método de interação de configurações com o programa ZINDO/s sobre as geometrias obtidas a nível B3LYP/6-31G^* . A banda Q (transição de mais baixa energia) ocorre para o composto AlPc^+ em 711nm. A coordenação axial com os íons cloreto, brometo, iodeto desloca essa banda para o azul, enquanto que a coordenação com um íon fluoreto desloca a banda Q para o vermelho.



A distorted-wave study for core-excitation processes in CS₂, near threshold, by electron impact

A.S. Falck (PG), T. Kroin (PQ), S.E. Michelin (PQ),

Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, CEP 88040-010. afalck@bol.com.br - tkroin@fsc.ufsc.br - fsc1sem@fsc.ufsc.br

M.T. Lee (PQ),

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, CEP 13565-905. dlmt@power.ufscar.br

Distorted-wave approximation is applied to study excitations of core-level electron in CS₂ by electron impact. More specifically, we report calculated differential and integral cross sections for the $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1,3\Pi_u$, ($1s2\sigma_g \rightarrow 2\pi_u$), transitions in CS₂ in the 300-1000 eV incident energy range. The ratios calculated by dividing the distorted-wave integral cross sections for the transitions leading to the singlet by those to triplet excited states, $R(1 - A : 3 - A)$, as a function of incident energy are also reported. As the final ionic state is formed via an inner-shell excited state, the autoionization yield depends on two transition probabilities, that for formation of the excited states by electron impact and that for their subsequent decay. However, it is expected that the contribution arising from the decay is independent of the impact energy. The subject of this work is to see if the calculated $R(1 - A : 3 - A)$ for the CS₂ molecule is proportional to the ratios between the excitation cross sections for the transitions leading to the $^1\Pi_u$ and $^3\Pi_u$. The results will be compared with experimental and theoretical results present in the literature.

Theoretical Study of the First Dipole Hyperpolarizability of Mesoionic Compounds.

Agostinho Serrano de Andrade Neto^{1,2} (PQ) ad Vanessa do Nascimento¹ (IC).

¹*Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, CCET
Universidade de Mogi das Cruzes, CP 411
08701-970 Mogi das Cruzes, SP, Brazil.*

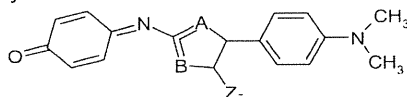
²*Curso de Matemática/PPGECIM
Sala 230 – Prédio 14
Universidade Luterana do Brasil
Rua Miguel Tostes 101
92420-280 Canoas, RS, Brazil*

Email: serrano@ulbra.br

The search for compounds which exhibits a high degree of non-linear electric properties has lead to the push-pull model as a ideal molecular compound, when the first dipole hyperpolarizability is the property to be enhanced. Within this model, the ideal molecule would basically have a donor-bridge-acceptor structure. Theoretical research within this model has contributed in increasing donor-acceptor strength in the design of new molecules. Usually the bridge is consisted of a polyene chain, but recently the possibility of using a mesoionic bridge has been suggested. The use of mesoionic bridges would bring about many advantages, one of them being the fact that the mesoionic bridge is, itself, already a push-pull structure, therefore, contributing in enhancing the push-pull character of the molecule.

In this work, a series of mesoionic molecules is studied (see figure below). The geometry of the molecule is optimized with both the AM1 and PM3 semi-empirical methods. After optimization, the first dipole hyperpolarizability of the molecules are calculated within the ZINDO-CIS/SOS approximation, as well as the UV-Vis absorption spectra.

Results show a range of values for the first dipole hyperpolarizability as well as for the UV-Vis first absorption wavelength. These molecular properties were correlated to the geometry and the BLA (Bond Length Alternation) parameter of each molecules. The objective of this analysis is to evaluate whether the usual behavior of BLA in polyene bridges is reproduced in mesoionic compounds. Results may indicate how to choose the specific mesoionic bridge that brings higher values for the first dipole hyperpolarizability.



A, B = S, O, NH₂
Z = S, O, NH, CH₂

Otimizações de funções de polarização e difusa para cálculos relativísticos moleculares.

Albérico B. F. da Silva (PQ), Rugles César Barbosa (PG),

Instituto de Química de São Carlos

Departamento de Química e Física Molecular, Universidade São Paulo, CP 13560, Cidade
São Carlos, CEP 12345-970 alberico@iqsc.sc.usp.br

A otimização de parâmetros não lineares (expoentes) em conjuntos de base se tornou um procedimento extremamente útil para a popularização de cálculos moleculares Ab-initio. Neste trabalho averigua-se a possibilidade do emprego de funções polarização, otimizadas no próprio ambiente molecular, em cálculos não relativísticos (Hamiltoniano Hartree-Fock), serem usadas em cálculos relativísticos (Hamiltoniano Dirac-Fock). Este procedimento visa facilitar o emprego de funções de polarização em cálculos Dirac-Fock, pois a otimização destes em um ambiente molecular relativístico é extremamente laboriosa. Para esta finalidade, utiliza-se bases Gaussianas geradas com uma versão modificada do Método da Coordenada Geradora e expoentes de polarização otimizados através do programa GAMESS. Os cálculos Relativísticos são realizados empregando o programa DIRAC e os sistemas moleculares, de interesse, estudados são: H₂O, CH₄ e PbH₄.

Orgão financiador: Capes

**SEMICLASSICAL QUANTIZATION OF CHAOTIC SYSTEM:
HYDROGEN MOLECULE**

A. López-Castillo (PQ)

Departamento de Ciências, Centro Universitário FIEO (UNIFIEO)
Osasco, SP, 06020-190 (alopezcastillo@uol.com.br)

The hydrogen molecule contains the basic ingredients to understand the chemical bond. We show, after Bohr, the first tentative of the semiclassical quantization of the hydrogen molecule [1, 2 and 3]. It is an important step to understand "The Correspondence Principle" for chaotic system in the Chemical world.

The hydrogen molecule is studied classically as an extension of the helium atom. Several types of orbits were found for two-fixed-centers system (hydrogen molecule) starting from some known orbits for one-fixed center one (helium atom), e.g., Bohr and Langmuir's orbits. Orbits in one dimension can also be found as: the pendulum orbits - two electrons oscillate along the middle axis (perpendicular to the internuclear axis) between the two protons; the axial orbits - the electrons are in the internuclear axis. Four distinct axial configurations are possible for two electrons (e) and two protons (Z), which divide the internuclear axis into three regions. These four distinct combinations can be named as eZZe, ZeeZ, ZeZe and ZZee.

We show the classical stability and the single quantization of the fundamental orbit of each one dimension configuration. These orbits are the principal contributions for global quantization of that molecular chaotic system. Finally, we use the trace formula in order to discuss the global quantization and also to obtain the electronic spectrum.

[1] A.López-Castillo, Phys. Rev. Lett., **77**, 4516 (1996).

[2] A.López-Castillo, Phys. Rev. A, **58**, 1846(1998).

[3] P. Cvitanovic, "Classical and Quantum Chaos", (1998),
<http://www.nbi.dk/ChaosBook/>.

**EQUILIBRIUM AND DYNAMICAL ASPECTS OF SOLVATION OF COUMARIN-151
IN POLAR NANOCLUSTERS**

Alejandro Tamashiro^a(PG), Javier Rodriguez^a(PG), Daniel Laria^{a,b}(PQ)

a) Unidad Actividad Química. Comisión Nacional de Energía Atómica Avenida Libertador 8250, 1429, Buenos Aires (Argentina).

b) Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física e INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires Ciudad Universitaria, Pabellón II, 1428, Buenos Aires (Argentina)

dhlaria@cnea.gov.ar

Molecular Dynamics experiments have been performed to study equilibrium aspects of the solvation of Coumarin-151 in polar nanoclusters containing $N_s = 5, 10$ and 50 water and methanol molecules. In small aggregates, both solvents show preferential solvation of the amino group of the solute. Whereas in aqueous aggregates the dye molecule shows a propensity to reside on the cluster surface for all sizes investigated, the 50 methanol cluster exhibit clear signs of more uniform, bulk-like solvation. Using non-equilibrium simulations, we also studied the solvation dynamics upon an electronic excitation of the probe. At temperatures close to $T = 200$ K, small clusters exhibit two well differentiated equilibrium solvation structures for the excited states of the solute. Interconversions between these structures take place in a timescale much longer than the one characterizing the solvation relaxation. In $N_s = 5$ clusters, the non-equilibrium responses are exclusively dominated by a fast inertial relaxation lasting less than 0.1 ps; for $N_s = 50$, the relaxations exhibit a slow diffusional regime that dominates the long time behavior as well. The overall response of the largest clusters is also analyzed in terms of linear response theories.

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DA PONTE DE HIDROGÊNIO VIA MÉTODOS SUPERMOLECULAR E EXPANSÃO MULTIPOLAR

Alessandra Ferreira Albernaz Vilela (PG) e Carlos Roberto Martins da Cunha (PQ)
Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP 04455, Brasília, CEP 70919-970
alessan@fis.unb.br

As estruturas e energias de ligação para as configurações dos complexos $H_2O \cdots X$, $X = H_2O, (H_2O)_2, CO, H_2, N_2$ e CH_4 foram obtidas para os níveis Hartree-Fock (HF), e pós-Hartree-Fock (teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem – MP2) usando o conjunto de funções base 6-311++G(3d,3p) 6d. Para as moléculas que formam os complexos acima, as distâncias de equilíbrio, momentos de dipolo, quadrupolo e polarizabilidades foram obtidas para os níveis HF, MP2 e CCSD(T). Os efeitos do erro de superposição de funções base (BSSE) na energia de ligação dos complexos foram investigados usando o método de *counterpoise* (CP).

As energias de ligação obtidas pelo método supermolecular foram comparadas com as energias de ligação calculadas pelo método da expansão multipolar, usando as propriedades elétricas dos monômeros e os parâmetros geométricos das configurações de equilíbrio dos complexos. Esta comparação permite verificar a natureza da interação dos complexos estudados.

**USO DE SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL GSA NA DESCRIÇÃO DAS
PROPRIEDADES DINÂMICAS DE PROCESSOS REATIVOS**

Alessandra F. A. Vilela (PG), Kleber Mundim (PQ), Maria Suely P. Mundim (PQ), Ricardo Gargano (PQ),

Instituto de Física, Universidade Brasília, CP 04455, Brasília, CEP 70919-970
alessan@fis.unb.br

Neste trabalho, testaremos a qualidade do ajuste da Superfície de Energia Potencial (SEP) para a reação $\text{Na} + \text{HF} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}$, obtida via método **Generalized Simulated Annealing (GSA)** (INT. J. QUANTUM CHEM. 58:4,373-381 MAY 15 1996). Para tanto, calcularemos as propriedades dinâmicas da reação citada utilizando tanto a metodologia quântica como a quasi-clássica. Os resultados obtidos serão comparados com os encontrados na literatura (J.Chem. Phys.106, 10222, 1997).

CNPq,FINEP-CTPETRO

DFT CALCULATIONS OF C-CENTERED RADICALS RELEVANT TO THE MECHANISM OF ACTION OF ARTEMISININ.

Alex Gutterres Taranto¹ (PG), José Walkimar de Mesquita Carneiro^{1,2*} (PQ), Martha Teixeira de Araujo³ (PQ)

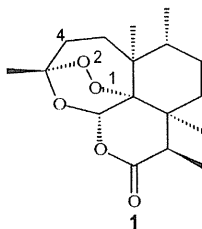
¹Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, ²Departamento de Química Geral e Inorgânica, ³Departamento de Físico-Química, ¹⁻³Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150, Niterói, RJ, Brazil. e-mail: walk@kabir.gqt.uff.br

Artemisinin (1) is a sesquiterpene lactone with an endoperoxide function that is essential for its antimalarial activity. Endoperoxides are supposed to act on heme leading to the reduction of the peroxide bond and production of radicals which can be responsible for the parasite death.

In a previous study we employed the semi-empirical AM1 and PM3 methods to calculate a set of radical anions and neutral species supposed to be generated in the rearrangement of artemisinin, after reduction of the peroxide bond.¹ In the present work we continue this study by calculating the fragmentation of artemisinin with DFT method. This gives more trustful results and corroborate our previous AM1 and PM3 calculations.

All structures reported in the present work were fully optimized using the B3LYP/6-31G(d) methodology. Transition state structures were characterised by calculation of the Hessian matrix.

The B3LYP/6-31G(d) results show that the secondary radical centered on carbon C₄ has the highest stability when compared to other radicals that can be achieved either by hydrogen migration to the original O-centered radical or by homolytic break of C-C bond. The activation energy leading to the more stable radical is considerably high (27 kcal/mol) indicating that both, the O-centered and the C-centered radical, may be relevant in the mechanism of action. These results reinforce our previous conclusions but also give additional information on the reductive decomposition of artemisinin.



1) Taranto, A. G., Carneiro, J. W. de M., Oliveira, F. G., Araújo, M. T., Correa, C. R., J. Mol. Struct. (Theochem) (in press).

**SEMI-EMPIRICAL/CIS CALCULATIONS WITH AN ANALYTIC ENERGY
GRADIENT METHOD WITH THE GEOMOP SOFTWARE**

Alexander Luz Sperandio (PG), Marcos Serrou do Amaral (PG), Michel Loos (PQ),

Instituto de Química - USP, CP 26077, CEP 05315-970, São Paulo, SP
aluz@if.usp.br

We have added a new improvement functionality to the Geomop semi-empirical software. An analytic energy gradient method was implemented for excited states to reduce the effort required to compute the CI energy gradient. The aim is to allow geometric optimizations of large molecular systems which are not possible neither with a numerical gradient scheme nor ab.initio/cis methods. Good results were obtained in the testing phase of the project. Some calculations were performed with the excited states of trp and compared with another work developed in our research group. Results from the PYP chromophore calculations will be presented and compared with experimental results from others publications.

**ESTUDO TEÓRICO DE REAÇÕES DE NITRAÇÃO DE COMPOSTOS
AROMÁTICOS CATALISADAS POR ZEÓLITOS**

Alexander Martins da Silva (PG), Edilson Clemente da Silva (PQ) e Marco Antonio
Chaer (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Cidade Universitária
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ
e-mail: alex@chaer.iq.ufrj.br

A nitração de compostos aromáticos pode ocorrer por diversas vias. A forma mais comum é através de reações eletrofílicas aromáticas com íons nitrônio, NO_2^+ . Este agente nitrante é obtido através de reações entre HNO_3 e H_2SO_4 na solução sulfo-nítrica. As reações de nitração obtidas através de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ apresentam alguns inconvenientes, tais como a baixa seletividade e a formação de produtos laterais, além de gerarem resíduos tóxicos.

Os zeólitos podem ser usados como catalisadores para diversas reações orgânicas, entre elas as reações de nitração de aromáticos. Nesse sistema, a solução sulfo-nítrica pode ser substituída por uma outra classe de agentes de nitração, como os nitratos de acila. Nessas reações, o íon nitrônio é formado após a protonação do nitrato de acila pelo sítio ácido do zeólito, que, em seguida, ataca o anel benzênico. Os resultados experimentais demonstram que essas reações em zeólitos apresentam uma seletividade maior que aquela observada nas reações com a mistura sulfo-nítrica. Além disso, os produtos laterais formados, os ácidos carboxílicos, são menos tóxicos que a mistura sulfo-nítrica.

Neste trabalho, apresentamos resultados preliminares de cálculos teóricos, em nível DFT (B3LYP) com a base 6-31G**, da reação de nitração do benzeno com o nitrato de formila (HCOONO_2) catalisada pelo cluster 5T, uma estrutura representativa do sítio ácido do zeólito. Esses resultados consistem da proposta de estados de transição para esses dois passos acima descritos, como também de suas respectivas barreiras de reação.

**INSULATOR METAL TRANSITION OF COPOLYMER COMPOSED BY
POLYACETYLENE AND POLYAZINE**

Alexandre Abdalla Araújo* (PG), Bernardo Laks (PQ)
Instituto de Física – UNICAMP – CEP: 13083-970 – Campinas – SP (Brazil)
* alexa@ifi.unicamp.br

Jordan Del Nero (PQ)
Departamento de Física – UFPE – CEP: 50670-901 – Recife – PE (Brazil)

Electronic structure calculations of unidimensional polymers have been studied at some time through of the coupled of semiempirical methods, for the geometric optimization, with tight binding methods. Experimental works show that polyacetylene (PA) and polyazine (PAz), when doped, presents metallic behavior [3 and 2 references inside].



Figure 1. Schematic representation of Polyacetylene and Polyazine structures.

The electronic structure calculations assumed a tight-binding hamiltonian, corresponding to a pi electron system with one orbital per site, given by:

$$H = \sum_l \alpha_l |I\rangle \langle I| + \beta_{l,l+1} |I\rangle \langle I+1| + h.c.$$

where the hamiltonian matrix elements are obtained from transferred parameters optimized in oligomer calculations using Extended Hückel Theory with Clementi's parameterization.

The Negative Factor Counting technique and the Inverse Iteration Method were used to find the electronic density of states and the wavefunctions, respectively.

The scope of this investigation is verify whether the copolymer from polyacetylene and polyazine can be found on the metallic regime. For the calculations of this system we used semiempirical methods for the optimization of the geometry. Our results indicate that, when we take of charge from the structure, the bipolaron type of defect is formed on the copolymer.

ESTUDO CONFORMACIONAL DE UM ROTOR MOLECULAR

Alexandre Adriano Neves de Paula (IC),
Sócrates de Oliveira Dantas (PQ),
Paulo Monteiro Vieira Braga Barone (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus
Universitário, 36036-330, Juiz de Fora, MG
barone@fisica.ufjf.br

O desenvolvimento de dispositivos moleculares tem sido objeto de intensa investigação teórica e experimental nos últimos anos. Em particular, processos de chaveamento molecular têm atraído muito interesse, em parte devido à possibilidade de processar e armazenar informações em escala molecular.

Recentemente, investigamos a estrutura eletrônica de chaves óticas derivadas do tiotioxanteno, cuja preparação foi relatada na literatura. Nestes compostos em forma de hélice, pulsos de luz aplicados produzem a conversão entre os isômeros cis e trans, simultaneamente à inversão da helicidade, e ambos os isômeros podem ser detetados por meio de seus espectros de absorção.

No presente trabalho, reportamos o estudo conformacional de um rotor molecular, desenvolvido a partir de uma estrutura similar à destas chaves óticas. O rotor pode ser acionado ou bloqueado por meio de transições cis-trans na estrutura básica da molécula, induzidas pela absorção de luz de comprimento de onda definido. Utilizamos o método semi-empírico PM3 para investigar as conformações estáveis e estimar as barreiras de potencial para as transições conformacionais. Um esquema do mecanismo de chaveamento, envolvendo estados excitados e transferência de carga intramolecular é também discutido.

**QUANTUM MECHANICS STUDY OF
POLI(METHYLMETHACRYLATE-co-9-ANTHRACENYL-
METHYLMETHACRYLATE)**

Alexandre Camilo Jr. (PQ)¹, Eduardo Lemos de Sá (PQ)², Ivo Alexandre Hümmelgen (PQ)³

¹Dep. Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa/PR CEP 84010-330 (acamilo@uepg.br)

²Dep. Química, ³Dep. Física, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, Curitiba/PR CEP 81531-990

Organic threshold switching devices constructed with a poly(methacrylate) derivative containing pendant anthracene chromophores, poly(methylmethacrylate-co-9-anthracenyl-methylmethacrylate) (**MDCPAC**) (10:1) has recently been reported [1] and supposed to used on organic electronic memory applications. In order to improve devices based in **MDCPAC** is necessary to known its geometry and electronic properties. In this work, we perform fully geometrical optimization applying the semi-empirical AM1 and PM3 Hamiltonians. The electronic structure, the HOMO, LUMO energies and the band gap were obtained performing Zerner's INDO/S parameterization in configuration interaction (CI) calculations. The results point to a significant alteration in the geometric and electronic structure from the addition of the radical methylmethacrylate to anthracene. Both, AM1 and PM3 calculations, lead to a planar structure for the anthracene, however different conformations are obtained to the anthracenyl radical, probably due the different sets of parameters used by each methodology. Furthermore, a decrease on HOMO-LUMO difference can be observed. The results for the ionization potential (IP) and for the optical gap calculated for the anthracene applying ZINDO/S-CI are in good agreement with reported values (IP = 7.55 eV and $E_{\text{gap}} = 3.9$ eV). We have observed an energy down shift of the HOMO and LUMO levels of the anthracenyl radical with respect to anthracene neutral molecule, where the most pronounced effect is on LUMO level. These shifts, in spite of the low magnitude, have important consequences on the charge injection process at the interface metal electrode/**MDCPAC**: the simultaneous stabilization of the LUMO and HOMO levels contribute to difficult negative charge carrier injection and facilitating of the injection of the positive counter part [2].

1) D Ma, M. Aguiar, J. A. Freire, I. A. Hümmelgen, *Adv. Mater.*, **12** (2000) 1063.

2) L. S. Roman, I. A. Hümmelgen, F. C. Nart, L. O. Péres, E. L. de Sá, *J. Chem. Phys.*, **105** (1996) 10614.

ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DA ATRAZINA

Alexandre Camilo Jr. (PQ)¹, Eduardo Lemos de Sá (PQ)², Sérgio Saab da Costa (PQ)¹

¹Dep. Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa/PR CEP 84010-330 (acamilo@uepg.br)

²Dep. Química, ³Dep. Física, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, Curitiba/PR CEP 81531-990

O uso de pesticidas (herbicidas, inseticidas e fungicidas) é quase sempre associado ao aumento da produção de alimentos. O Brasil ocupa a quinta posição entre os países que mais empregam pesticidas, não muito distante dos EUA, Rússia, França e Japão. Esse papel de destaque do Brasil no consumo de pesticidas, no entanto, não tem a contrapartida necessária em pesquisa e precauções existentes nos demais países. A Atrazina (AT) tem sido largamente utilizada no Brasil e no mundo, principalmente em milho, nos EUA e Europa tem sido encontrada em níveis superiores ao permitido (3,0 µg/L - EUA; 0,5 µg/L - Europa) em águas de lençóis freáticos, enquanto seu uso na Alemanha está proibido desde 1991 [1]. A sua meia-vida no solo varia de 1,5 meses a 5 anos [2].

A literatura [3] mostra que a principal interação entre AT e matéria orgânica do solo (MOS) ocorre através da ligação de hidrogênio entre o Nitrogênio da AT e os hidrogênios (dos grupos carboxílicos) da MOS. Experimentalmente sabe-se que a AT pode ser encontrada em quatro orientações conformacionais distintas (isômeros). Neste trabalho apresentamos resultados de cálculos semi-empíricos (AM1 e PM3) feitos nos isômeros da molécula da AT. Determinamos a estrutura geométrica mais estável, bem como a distribuição de carga na molécula. Os isômeros apresentam valores muito próximos em seus calores de formação, diferindo entre o maior e o menor valor de 0,085 kcal/mol para o AM1 e 0,101 kcal/mol para o PM3. Esse resultado é um indicativo de que todas as conformações são estáveis e devem estar presentes na AT. Também simulamos os espectros IR (infra-vermelho) e UV/VIS (ultra-violeta/visível), comparando esses resultados com dados experimentais disponíveis na literatura. Os cálculos foram feitos usando-se os programas MOPAC6.0 e ZINDO em um micro-computador padrão IBM-PC em ambiente LINUX/FreeBSD.

[1] - Tragetta, D.G.; Sposito, G.; Vieira, E.M.; Machado, S.A.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A. Vaz, C.M.P.; Martin-Neto, L. Estudos espectroscópicos e polarográficos da degradação e de mecanismos de sorção do herbicida atrazina. Anais do I Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária (I SIAGRO). pg. 503-508, 1996.

[2] - Ritter, W. F., Scarborough, R. W.; Chirnside, A. E.M.J. Contam.Hydrol., v. 15, p73, 1994.

[3] - Welhouse, G.J & Bleam, W.F. Environ.Sci.Technol., v.26, p.959, 1992; v.27, p.494, 1993; v.27, p.500, 1993.

A VIBRATIONAL STUDY OF SOME PHOSPHONIC ACID ESTERS BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY.

Alexandre Nelson Martiniano Carauta(*) (PG), Eduardo Hollauer (PQ) and Claudio
Alberto Téllez Soto (PQ).

Instituto de Química. Departamento de Físico-Química. Universidade Federal
Fluminense – UFF – Morro do Valonguinho s/n .Niterói – Centro. Cep: 24210-150
Rio de Janeiro. Brazil.

(*)Corresponding author: ancarauta@uol.com.br and carauta@gerraff.gqt.uff.br

Fourier transform infrared and Raman spectra of the $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ and $s\text{-C}_4\text{H}_9$ dialkylphosphonates have been obtained and DFT/B3LYP/6-31G* method have been employed to assign its vibrational bands. Geometry, harmonic vibrational frequencies and intensity (IR) were determined. A extensive discussion on the assignment of the C-C, C-O, P-O and P=O stretching is carried out based on experimental data of similar compounds containing propyl, isopropyl, n-butyl and s-butyl groups, as well as comparing the vibrational spectra of propane and butane. It was observed that the scaled calculated wavenumber show satisfactory agreement to experimental ones. Often it was possible to get an accurate assignment for traditionally complicated region $1200\text{-}850\text{ cm}^{-1}$. Polarized Raman spectra for the four di-alkyl-phosphonates gives also valuable information in the assignment of the P=O and P-O (or P-O-C) stretching vibrational modes. The di-*i*-propylphosphonate compound has showed to be system with major spectroscopic differences among the studied phosphonates.

Acknowledgements: C.A. Téllez S., and A. N. M. Carauta thanks the financial support for the research grants of **CNPq**-Brazil.

**THEORETICAL STUDIES OF THE VIBRATIONAL SPECTRA OF THE
URANYL COMPOUNDS WITH ISOTOPIC SUBSTITUTION USING
RELATIVISTIC ECP WITH HF AND DFT METHODS.**

Alexandre Nelson Martiniano Carauta(*) (PG), Eduardo Hollauer (PQ) and Claudio
Alberto Téllez Soto (PQ).

Instituto de Química. Departamento de Físico-Química. Universidade Federal
Fluminense – UFF – Morro do Valonguinho s/n .Niterói – Centro. Cep: 24210-150
Rio de Janeiro. Brazil.

(*)Corresponding author: ancarauta@uol.com.br and carauta@gerraff.gqt.uff.br

ABSTRACT:

The infrared and Raman Fourier Transform spectra of $\text{UO}_2(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ with $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ isotopic substitution have been obtained. Normal coordinate analysis for both isotopomers using the least square method has been carried out on a Modified Valence Force Field. Ab Initio calculations within the RHF/DFT level are being carried out. Relativistic effective core potentials(1), [3s3p2d2f] contracted basis function for U and 6-31G* basis set, for the others atoms, have been used to determine all relevant geometric parameters, harmonic vibrational frequencies and isotopic effects. The calculated geometric parameters point out to D_{2h} point group but a conformational analysis have been carried out .

(1) HAY, P.J AND MARTIN, R.L., J. CHEM. PHYS., 109 (10), 1998.

Cálculos teóricos para a molécula do ácido p-aminobenzoico (PABA)

Alexandre Figueiredo Lago* (PG), Gerardo Gerson B. de Souza(PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil
*alexlago@iq.ufrj.br

Este trabalho vem sendo desenvolvido como complemento ao estudo experimental sobre a excitação eletrônica, na região do ultravioleta (UV), de moléculas usadas em preparações de protetores solares comerciais.

Como exemplo, apresentamos resultados preliminares de cálculos ab-initio para algumas propriedades da molécula do ácido p-aminobenzoico, mais conhecido como PABA, que tem sido amplamente empregado como ingrediente ativo em formulações de protetores solares. Dados geométricos, potenciais de ionização e energias de excitação foram obtidos nos níveis de cálculo HF, MP2, CI e OVGf, com a utilização de diversas bases.

Exemplificando os resultados obtidos, listamos na tabela abaixo valores de potenciais de ionização, em eV, para o PABA, segundo o Teorema de Koopmans em nível Hartree-Fock. Os resultados obtidos para os dois primeiros potenciais de ionização apresentam uma boa concordância com dados experimentais disponíveis na literatura.

PI \ base	3-21G*	6-31G(d)	6-311+G(d,p)	Experimental
1 ^o	8.131	8.294	8.504	8.4
2 ^o	9.601	9.435	9.621	9.5
3 ^o	11.737	11.999	12.262	10.2
4 ^o	12.101	12.285	12.498	11.1

CONTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA DE PONTES EM SISTEMAS DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS EM COMPLEXOS DE VALÊNCIA MISTA

Alfredo Arnóbio S. da Gama (PQ) e Antenor J. Parnaíba da Silva (PG)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco
Av. Prof. Luiz Freire s/n^o, Recife – PE – CEP: 50.670-901
e-mail: antenor.parnaiba@dqfex.ufpe.br

Utilizando técnicas de renormalização e redução a dois níveis dos elementos da matriz de Fock, baseadas no formalismo das funções de Green, são analisadas as eficiências de propagação eletrônica de pontes constituintes de complexos de valência mista.

Os resultados obtidos pelas análises são comparados com resultados experimentais obtidos da literatura em estudos de constante de comproporção dos sistemas equivalentes.

Os complexos estudados são do tipo: *sítio metálico-ponte-sítio metálico*, sendo os sítios metálicos compostos por $(NH_3)_5Ru(II)/(NH_3)_5Ru(III)$ ou $(CN)_5Fe(II)/(CN)_5Fe(III)$ e a ponte de natureza orgânica formada por anéis de piridina ligados entre si ou intermediada por grupos $(-CH_2-, -C_2H_4-, -C_2H_2-, -C_2-, -NH-, -N_2H_2-, -N_2-, -O-, -O_2-, -S-, -S_2-$ e $-CH_2-S_2-CH_2-$).

São realizados cálculos semiempírico AM1 e *ab initio* HF/6-311G** utilizando bases ECP para os íons metálicos (Fe e Ru). Em nível semiempírico, para realização dos cálculos, os sítios metálicos são substituídos por grupos orgânicos receptores e doadores de elétrons de modo a possibilitar otimizações de geometria e os cálculos dos elementos não-diagonais das funções de Green referentes às pontes.

No nível *ab initio* são realizados três tipos de análise, sendo a primeira apenas a reprodução a nível HF/6-311G** do procedimento adotado para o nível semiempírico. A segunda análise consiste na inclusão dos sítios metálicos utilizando bases ECP para os íons e 6-311G** para os demais átomos. Por fim, a última análise consiste em avaliar o comportamento das pontes considerando apenas as funções de base dos sítios metálicos, sem inclusão dos seus respectivos números atômicos. Os cálculos dos elementos das funções de Green são realizados com a matriz de Fock dos sistemas convergidos.

Os resultados teóricos preliminares, quando comparados com os resultados experimentais das constantes de comproporção, reproduzem qualitativamente a ordem de eficiência de transferência de elétrons dos complexos estudados, com poucas inversões. Essas inversões devem-se a aspectos conformacionais e do distanciamento entre os sítios metálicos, e eram esperadas, pois de acordo com resultados da literatura, sabe-se que a contribuição eletrônica na transferência de elétrons é inversamente proporcional à distância entre os sítios doadores e receptores de elétrons.

No entanto, os resultados são bastante coerentes, destacando-se os resultados obtidos para pontes compostas por ligações de dissulfetos, que apesar do tamanho das pontes dessa natureza, apresentam um ganho significativo nos valores de eficiência da contribuição eletrônica devido ao aspecto conformacional.

A STUDY OF OMEPRAZOLE BEHAVIOR

Aline Thais Bruni (PG), Márcia M.C. Ferreira (PQ),
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Campinas, SP BRAZIL 13083-970
e-mail: alinetb@df.ibilce.unesp.br

Omeprazole is a substituted benzimidazole which suppress de acid-gastric secretion by H⁺, K⁺-ATPase enzyme inhibition. It presents an optically active center located on the sulfur atom from the sulfoxide group. Omeprazole is a pro-drug and thus it is not exactly the active inhibitor of the enzyme, which produces the acid-gastric secretion. It is easily converted in its respective sulfenamide, which has not optical activity, at low pH. ¹ Figure 1 shows the decomposition reaction from omeprazole (1) to sulfenamide (4). Besides, omeprazole has some rotational freedom.

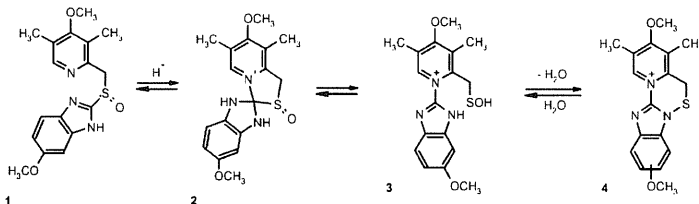


Figure 1. Omeprazole decomposition reaction in acid medium.

The main goal of this work is to study the behavior of omeprazole based on its characteristics discussed above. By observing the molecule flexibility, a conformational analysis was performed to find the minimum energy structures. Quantum chemistry coupled to chemometric methods were used.² The racemization barrier for every minimum energy structures was determined using the semi-empirical PM3 method. The total energy involved in the decomposition reaction was also calculated by ab-initio method at Hartree-Fock level using a 6-31G** basis set. From the conformational study, three minimum energy structures were found with energy around -35 kcal mol⁻¹. For racemizations barriers, the value found was around 43 kcal mol⁻¹ whereas for the decomposition reaction the total energy found was -266.78 kcal mol⁻¹.

1. A) M. Tanaka, H. Yamazaki, H. Hakusui, N. Nakamichi, H. Sekino, *Chirality*, **9**,17 (1997). B) B. D. Landes, J. D. Petite, B. Flouvat, *Clin. Pharmacokinet*, **28**,1158 (1995). C) P. Lindberg, P. Nordberg, T. Alminger, A. Brändström, B. Wallmark, *J. Med. Chem.*, **29**,1329 (1986).
2. A. T. Bruni, V.B.P. Leite, M.M.C. Ferreira, *J. Comp. Chem.*, accepted.
CNPq, CENAPAD-SP, FAPESP

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS ON HYDRATION OF NUCLEIC ACIDS

Amarilis de Vicente Finageiv Neder (PG) e Marçal de Oliveira Neto (PQ)
Instituto de Química, Universidade de Brasília - C.P. 04478, CEP 70919-970
Brasília-DF, Brazil

marcal@unb.br

Molecular dynamics computer simulations of nucleic acids in explicit solvent is providing a better understanding of DNA and/or RNA hydration at the atomic level along with new experimental data. Nucleic acid structures and functions are very sensitive to the presence of the surrounding water molecules of the biological environment, which play a significant role on conformational dynamics and displacing/binding mechanisms(1). Using molecular dynamics simulations with OPLS force field, we have obtained a detailed structural view of sequence-dependent nucleic acid hydration which has been compared to recent determined (2) crystal structure of a A-DNA decamer and B-DNA dodecamer at 0,83 and 0,95 Å resolution, respectively, and a NMR study (1) of B-DNA oligonucleotides. According to our results, nearly 40 well ordered water molecules are bound to the Dickerson-Drew dodecamer (B-DNA) and, as described by experimental data (1,2), the largest number of first hydration shell water molecules are placed around phosphate groups. In this B-DNA we have found many spine motif involving up to five water molecules, some very conserved hydrogen-bond acceptors such as purine N3-N7, pyrimidine O2, and furanose O4', and the controversial individual hydration of guanine N2 as well.

References

1. Halle, B. ; Denisov, V. P. *Biopolymers* 48, 210 (1998)
2. Egli, M. et al *Biopolymers* 48, 234 (1998)

VARIEDADES ESTRUTURAIS DO LIGANTE Tp(HIDROTRIS(PIRAZOLIL)BORATO) LIVRE E DOS COMPLEXOS KTp e TpZnI

Amary Cesar (PQ)^{1*}, Rosalice Mendonça Silva (PQ)¹ e Luiz Fernando Soares (PG)¹
¹Departamento de Química – ICEX – Universidade Federal de Minas Gerais
yrra@zeus.qui.ufmg.br

O íon Tp, hidrotris(pirazolil)borato, é um ligante versátil em química de organometálicos. Suas características eletrônicas, isolobal ao íon ciclopentanienila, e estrutural os confere uma capacidade de formar ligações hapto η^3 ou η^2 a um metal, produzindo tri- ou bi-ciclos, respectivamente, de seis membros cada¹. As estruturas moleculares de complexos Tp ligados a fragmentos inorgânicos (MR, R=metal) tem sido inferidas através de resultados de ressonância magnética nuclear e difração de raios-X.

Cálculos quânticos de estruturas eletrônicas e estruturais foram conduzidos para o ligante aniônico livre Tp, buscando quantitativamente caracterizar as energias de mínimo absoluto, mínimo locais e barreiras de interconversão. Como complexo organometálico, a existência estável de diferentes conformações do ligante Tp foi estudado para os complexos KTp e TpZnI. Todos os cálculos realizados foram para funções de onda Hartree-Fock (HF) e o emprego de pseudo-potenciais², e uma simetria de pontos C_1 .

Quatro estruturas do ânion livre Tp foram obtidas como formas estáveis: Tp(n), Tp(1r), Tp(l) e Tp(2r). Tp(n) e Tp(l) estabilizam para uma simetria C_3 , enquanto que Tp(1r) mostra uma simetria C_{3v} e Tp(2r) simetria C_s . Energeticamente, observa-se a ordem de estabilidade estrutural $E[\text{Tp}(2r)] < E[\text{Tp}(l)] < E[\text{Tp}(1r)] < E[\text{Tp}(n)]$. Tp(l) (isômero *cis*) tem uma estrutura invertida à conformação do Tp(n), e é mais estável energeticamente à forma esperada Tp(n). Tp(1r) e Tp(2r) são estruturas situadas nos caminhos de interconversão de Tp(n) para Tp(l), por rotação sincronizada de um e dois anéis pirazolil, respectivamente.

O efeito da estabilização conformacional do ligante Tp sob a ação de um fragmento inorgânico MR foi investigado através de otimização para os complexos KTp e TpZnI. Os resultados mostraram que η^3 -KTp e η^3 -TpZnI apresentam estruturas estável C_{3v} , ambos para o isômeros *trans*, de acordo com os obtidos de trabalhos experimentais. Os complexos estáveis encontrados para Tp(l) ou Tp(2r) com K ou ZnI são, entretanto, para ligações hapto η^2 -Tp. KTp(l) tem um estrutura com simetria C_1 , estando o metal ligado aos nitrogênios de dois anéis pirazolil, e a uma distância de 2.58 Å do hidrogênio ligado ao boro. Duas estruturas C_s estáveis foram encontradas para η^2 -Tp(l)ZnI. Ambas tem um anel pirazolil paralelo ao eixo H-B enquanto que os 4 nitrogênios dos outros dois anéis pirazolil formam um plano perpendicular ao eixo B-H. Tp(la)ZnI e Tp(lb) diferem entre si pela orientação *cis* e *trans* da disposição do um anel pirazolil C_s com relação ao eixo H-B. Foi obtido que η^2 -Tp(lb)ZnI é mais estável que η^2 -Tp(la)ZnI por 0.22 eV, e que o primeiro e menos estável que η^3 -Tp(n)ZnI por 0.85 eV.

¹ S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **93**, (1993) 945.

² Stevens, W.J.; Krauss, M.; Basch, H., e Jasien, P.G., *Can. J. Chem.*, **70**, (1982) 612.

Transições Rovibracionais Envolvendo os Estados $A^2\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+$, $C^2\Sigma^+$ e $X^2\Pi$ do Sistema OH Usando Redes Neurais Multicamadas

Ana Carla P. Bittencourt (PG), Frederico Vasconcelos Prudente (PQ), José David M. Vianna* (PQ),

(*) Instituto de Física, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900, Brasília, DF e Departamento de Física, UFSCar, Rodovia Washington Luiz Km 235, 13565-905, São Carlos, SP (*david@ufba.br*)

No âmbito da aproximação de Born-Oppenheimer para sistemas moleculares, dois tipos de transições podem ser considerados: entre estados eletrônicos, e entre estados rovibracionais. Estes últimos são os autoestados da hamiltoniana nuclear onde o potencial de interação é dado pela energia eletrônica (incluindo o termo de repulsão nuclear). A energia eletrônica como função da posição dos núcleos constitui uma superfície de energia potencial para a dinâmica nuclear. Tais superfícies são usualmente obtidas a partir de valores da energia eletrônica para configurações nucleares apropriadas. Um grande esforço tem sido realizado por diferentes grupos de pesquisa na obtenção de tais superfícies com uma preci são aceitável. Recentemente uma série de trabalhos tem chamado a atenção para o uso de redes neurais no ajuste analítico das superfícies. A grande vantagem do método está no fato de que as redes neurais são interpoladores universais de funções, desde que seja escolhida uma arquitetura adequada para a rede. Neste trabalho, ajustamos tanto as superfícies de energia potencial, assim como os correspondentes momentos de dipolo para o estado fundamental eletrônico e para estados excitados, calculando as probabilidades de transição entre estados rovibracionais. Tais probabilidades de transição são calculadas pela expressão :

$$A_{v'v''} = 2,03 \times 10^{-6} g v_{v'v''}^3 |D_{v'v''}|^2 s^{-1},$$

onde g é um fator estatístico igual a 1 (um) para as transições $\Sigma \rightarrow \Sigma$ e 2 (dois) para as transições $\Sigma \rightarrow \Pi$; $v_{v'v''}$ é a frequência de transição medida em cm^{-1} . O elemento de matriz $D_{v'v''}$ é determinado por

$$D_{v'v''} = \langle X_{v'}(R) | D(R) | X_{v''}(R) \rangle,$$

onde $D(R)$ é a função momento dipolar elétrico e $X_v(R)$ são soluções da equação que descreve o movimento dos núcleos (sistema diatômico), a saber:

$$-\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{2M} \frac{d^2}{dR^2} X_v(R) + \left[V(R) + \frac{K(K+1)}{2MR^2} - E_v \right] X_v(R) = 0,$$

com $V(R)$ a função energia potencial eletrônica. Nossos resultados para $A_{v'v''}$ são obtidos usando redes neurais multicamadas com retropropagação de erros, para determinar as curvas $V(R)$ e $D(R)$ do sistema OH. Para a determinação destas curvas são utilizados pontos *ab-initio* escolhidos adequadamente. Discute-se a eficiência das redes neurais na obtenção dos resultados.

THEORETICAL STUDY OF NEW COMPLEXES OF LANTHANIDE IONS WITH HIGH QUANTUM EFFICIENCY

A.C. Roma^a(IC); *R. O. Freire^a (IC); N. B. da Costa Jr.^a.(PQ);F. R. Gonçalves e Silva^b, M. E. de Mesquita^a(PQ);

^aDepartamento de Química, UFS, 49.100-000, São Cristóvão, SE, Brazil.

^bDepartamento de Química Fundamental, UFPE, 50670-901, Recife, PE, Brazil.

*e-mail: rfreire2000@bol.com.br

Keywords: Sparkle Model, Energy Transfer and Lanthanide Complexes.

Complexes of lanthanide ions with organic ligands, when excited with radiation UV, exhibit intense luminescence as a result of the transitions 4f - 4f of the ligand for the lanthanide ion. The energy transfer rates optimization in the complexes of lanthanide ions has a fundamental importance due to application of these systems in lasers and optical fibers and photo-electronic devices. The goal of this work has been optimize the energy transfer rates ligand-metallic in lanthanide complexes with β -diketone three-substituted. The effect of three organic substituents was analyzed using two levels factorial design.

The rates of transfer of energy were obtained by use the direct and exchange interaction models and sparkle and INDO/S - CI models. Os fatores 1, 2 e 3 foram CH₃-CF₃, H-H₃CH₂C e NO₂-NH₂, respectivamente.

The results showed the interaction between two factors one each other. In the figure 2 is possible to observe the increase in the transfer rate when replace the metil group by CF₃, NO₂ by NH₂ and H₃CH₂C by H. This indicates that the lanthanide complexes show a bigger transference when an acceptor and donator groups are opposite side of the molecule.

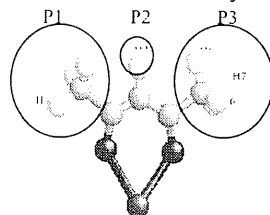


Fig 1: lanthanide complexes with β -diketone three-substituted at the position 1, 2 and 3.

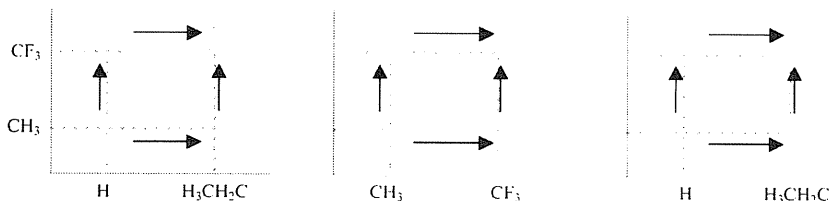


Fig 2. (a) 1/2, (b) 2/3 e (c) 1/3 Interaction effect graph for lanthanide complexes with β -diketone three-substituted.

VEH STUDY OF CARBON NITRIDE NANOTUBE

Ana Claudia Monteiro Carvalho (PG), Maria Cristina dos Santos (PQ)
Instituto de Física Gleb Wataghin, DFCM, UNICAMP
CP 6165, 13083-970, Campinas-SP, Brazil
ana@ifi.unicamp.br cristina@ifi.unicamp.br

Nanotubes are graphitic carbon cylinders discovered recently. These new carbon materials have attracted a great deal of attention due to their unique physical properties, especially the possibility of modulating the electrical behavior upon structural control. Depending on the preparation technique, they can be obtained as hollow isolated tubes, called *single-walled nanotubes*, or as concentric cylinders wrapped inside one another like a coaxial cable, called *multi-walled nanotubes*. Here we present theoretical studies on the electronic properties of two groups of single walled nanotubes: (i) armchair tubes – in which hexagons line up along axis of the tube; (ii) zigzag tubes – in which the same hexagons line up along the diameter.

The geometries of armchair and zigzag tube clusters were fully optimized through the Quantum Chemical Parametric Method 3 technique (PM3). Calculations were performed to obtain the conformation of pure carbon nanotubes and on tubes where a given number of carbon atoms were randomly replaced by nitrogen atoms.

Nitrogen incorporation induces local distortions in the tube walls. The energy associated to nitrogen incorporation depends strongly upon the tube helicity and diameter: N-doped zigzag tubes are more stable than armchair tubes of similar diameter, while the stressed, small diameter tubes are more easily doped by nitrogen than the large diameter tubes. The electronic effects of the distortions and the increased number of electrons brought about by N substitution are investigated through the Valence Effective Hamiltonian (VEH) method. This is a pseudopotential technique of *ab initio* quality which has been successfully applied to carbon materials. The implications to the electric behavior and possible applications in nonlinear optics will be discussed.

**TOWARD THE E → Z ISOMERIZATION IN
THE 2-FORMYLPYRIDINETHIOSEMICARBAZONE (PATs2)**

Ana Paula Lamounier (IC)¹, Hélio A. Duarte (PQ)¹, Mônica M. B. Pessoa (PG)²,
Marcia L. A. Temperini (PQ)², Hélio F. Dos Santos (PQ)³



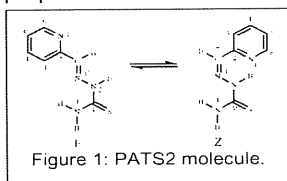
¹ Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM),
Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG),
Belo Horizonte, MG, 31.270-901, Brasil
e-mail: anapaula@netuno.qui.ufmg.br

²Instituto de Química, USP, CP 26077, CEP 05513-970, São Paulo, SP, Brasil.
³NEQC:



³ Núcleo de Estudos em Química Computacional (NEQC),
Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF),
Juiz de Fora, MG, 36.036-330, Brasil

Thiosemicarbazones constitute a broad class of compounds with biological interest. Despite the pharmacological properties, these molecules are also important to enhance the redox reactions of cytochrome c due to their ability to chemically adsorb on gold electrode [1]. The E→Z isomerization in thiosemicarbazones is an important process to be analyzed in order to understand the biological and chemical properties of this class of compounds at molecular level.



In the present work the thermodynamics and kinetics parameters for the E→Z isomerization in the 2-formylpyridinethiosemicarbazone (PATs2) (Fig. 1) derivative were analyzed using *ab initio* (HF and MP2) and DFT (B3LYP, BLYP and BP86) levels of theory. The catalytic effect of the alkali and alkali earth cations (Li⁺, Na⁺ and Mg²⁺) was also investigated. At HF level it was found the E isomer as the most stable form in gas phase, being the relative concentration close to 90%.

The inclusion of thermal correction on the total energy shifts the equilibrium toward the E isomer. This same effect was observed with the inclusion of diffuse functions in the calculations. The electronic correlation plays a definitive role on the equilibrium position. At MP2 and DFT levels the Z form is more stable with the Gibbs population for the Z isomer found to be 9.1% (MP2/6-311G^{*}) and 0.9% (BP86/6-31G^{**}) [2].

The interconversion barrier (E→TS) was calculated for the free base and presented the value of 41.1 kcal/mol at HF/6-31G^{**}. In the presence of Mg²⁺ the barrier was 38.8 kcal/mol showing a catalytic effect of the ion. The transition state structures for both processes are different. For the free base the interconversion pathway involves an inversion over the N₁' atom on the R-CH=N-R' moiety and in the presence of the Mg²⁺ the isomerization pass through a rotation over the C₇=N₁' double bond.

[1] M. M. B. Pessoa, G. F. S. Andrade, V. R. Paoli Monteiro, M. L. A. Temperini, Polyhedron, (2001) *submitted for publication*.

[2] A. P. Lamounier, H. A. Duarte, H. F. Dos Santos, 24^a Reunião Anual da SBQ, QT-028 (2001).

CLASSIFICATION OF ARTEMISININ DERIVATIVES WITH POTENTIAL ANTIMALARIAL ACTIVITY BY PCA

Ana Paula Souza Santos (IC) e Nivan Bezerra da Costa Junior (PQ)
^aDepartamento de Química, UFS, 49.100-000, São Cristóvão, SE, Brazil
e-mail: paulinha19@uol.com.br

Keywords: Artemisinin; PCA; Antimalarial Activity

The number of malaria cases has increased around of the world, especially in the Latin America, Africa and Asia. The reason for that is the resistance of the plasmodium falciparum to the classical drugs as quinine and chloroquine.

The artemisinin (figure 1) and derivatives have been the focus of interest due their efficiency against the Plasmodium falciparum. However, the artemisinin is slightly soluble in water and oil, which makes difficult the patients treatment.

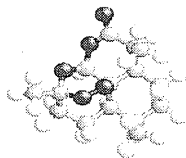


Fig. 1:

Quantitative studies between structure and activity (QSAR) of analogous artemisinin have been done to explain the action mechanism and also to define synthesis routes to new efficient compounds.

Chemical-quantum descriptors as Mulliken charges, atomic charges obtained by eletrostatic potential, HOMO/LUMO energy were used in this work. Semi-empirical method AM1 (Austin Model 1) was also used to calculate the variables of artemisinin and 20 derivatives with different degrees of efficiency. The principal components analysis (PCA) was used to classify a set of molecules into groups.

The PCA results showed that the first four components describe 89,5% of the overall variance. The figure 2 shows the separation of the first two components in two sets of molecules.

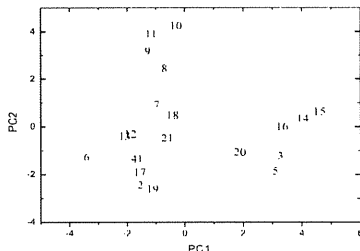


Fig. 2: Plot of first two PC score vectors for the artemisinin derivatives.

The A group contains the derivative with larger size compared to B group. It has not been found correlation between the studied components to activity in both groups. New calculations have been applied to get better understanding about those derivatives.

Estudo de chaves moleculares à base de cumarinas e oligômeros de poliacetileno via métodos semi-empíricos.

Anderson da Silva Moreira e Sócrates de Oliveira Dantas

Departamento de Física – Instituto de Ciências Exatas
Universidade Federal de Juiz de Fora
CEP 36036-330 – Juiz de Fora – MG

Apresentamos um estudo sistemático de propriedades eletrônicas, conformacionais e transferência de cargas de chaves moleculares, à base de cumarinas e oligômeros de poliacetileno, obtidas através da utilização de hamiltonianos semi-empíricos contidos no pacote **MOPAC93**. Todos os sistemas moleculares estudados foram submetidos a campo elétrico estático externo de várias amplitudes e orientações, bem como efetuamos excitações eletrônicas para simular o efeito da aplicação de um pulso de luz externo. Nossos resultados demonstram que a abordagem empregada pelo Mopac para a inclusão do campo elétrico estático externo é semelhante à teoria de perturbação, em todos os sistemas estudados a transferência de cargas entre grupos laterais doador e aceitador de elétrons não é significativa e segue um padrão linear além de não ocorrer modificações estruturais importantes sobre os esqueletos moleculares. De outro lado as excitações eletrônicas elementares efetuadas sobre estes mesmos sistemas demonstram que alguns deles podem ser utilizados ou empregados como chave moleculares, nestas condições ocorreram chaveamentos estruturais bem como a conseqüente transferência de carga entre os grupos aceitador e doador.

Observation of strong lifetime changes for molecular-field-split core levels in the $L_{2,3}VV$ Auger spectrum of H_2S

A. B. Machado (PG)¹, R. F. Fink (PQ)^{2,3}, M. Bässler², S. L. Sorensen⁴, O. Björneholm (PQ)², S. Svensson (PQ)², A. Naves de Brito (PQ)^{1,5}

¹ Instituto de Física, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Caixa Postal 04455, Universidade de Brasília, Asa Norte, Brasília DF CEP 70910-970, Brasil

² Dept. of Physics, Uppsala University, Box 540, S-75121 Uppsala Sweden

³ Dept. of Theoretical Chemistry, Box 124, S-22100 Lund, Sweden

⁴ Dept. of Synchrotron Radiation Research, Institute of Physics, Box 118, S-22100 Lund, Sweden

⁵ Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192, CEP 13083-970 - Campinas - SP, Brasil

The normal Auger electron (non-radiative X-ray scattering) spectrum of the H_2S molecule was recorded at beamline I411 of the MAX II storage ring in Lund, Sweden. A careful analysis of the vibrationally resolved $2p^{-1} \rightarrow X^1A_1(2b_1^{-2})$ transitions allowed us to observe significantly different lifetime widths of the molecular-field and spin-orbit split intermediate states.

The three $2p^{-1}$ core-ionized states, designated as $3e_{1/2}$, $4e_{1/2}$, and $5e_{1/2}$, arise due to spin-orbit and molecular-field splitting. In particular the last two of them, which correspond to the atomic $2p_{3/2}^{-1}$ states, have a distinct non-spherically symmetric orientation of the $2p$ core holes. The observed differences in the core hole lifetimes of are due to the facts that (i) total $L_{2,3}VV$ Auger decay rates can be regarded as projecting the core hole $2p$ density on the valence $3p$ density and (ii) the latter is strongly inhomogeneous in H_2S due to the chemical bond.

The lifetimes $3e_{1/2}$ and the $5e_{1/2}$ states were found to be 63 ± 3 and 74 ± 1 meV, respectively, showing a difference of 11 ± 3 meV. In this experiment it was possible to identify the weak $4e_{1/2} \rightarrow X^1A_1(2b_1^{-2})$ transition, which is strongly overlapping with the corresponding transition from the $5e_{1/2}$ state.

A theoretical interpretation based on *ab initio* calculations is presented. The calculations were performed with the Bochum/Basel set of quantum chemical programs using the Multi Configuration Coupled Electron Pair Approach (MCCEPA) and Configuration Interaction (CI) methods. Transition rates were obtained by the one-center approximation. Furthermore, an effective Hamiltonian was used to describe the spin-orbital and molecular field coupling in the core hole states.

POLYACETYLENE AS A QUBIT SYSTEM

Andre Elvas Pereira da Silva (IC), Geraldo Magela e Silva (PQ)

Institute of Physics, University of Brasilia, 70919-970, Brasilia, DF, magela@fis.unb.br

The dynamics of a polyacetylene single chain as a system for possible physical implementations of quantum bits is determined. By varying intensity and duration of application of an electric field as well as the intensity, number and position in the polymer chain of impurity molecules, the behavior of soliton pairs, whose associated energy levels form the quantum bit, is analyzed. The chain is modeled by a modified Huckel Hamiltonian extended to include the effects of an external electric field and the parameters of the impurity molecules. The effect of the variation of the field and impurities on the separation of the energy levels associated with soliton pairs is analyzed by numerical integration of the equations of motion. Two different approaches for controlling the separation of levels are presented and their features compared. First, the use of changes in the electric field to control the distance (and ultimately coupling) between two solitons moving freely on the chain or captured by the potential generated by the impurity molecules. Second, the change in the intensity of the impurities alone, with no application of an external field. We have found that the effect of the use of the field on the separation of levels is much smaller than the one obtained by changes in the parameters of the impurity molecules, that eventually led us to achieve quantum bit behavior in a polyacetylene chain. The influence of the field and impurity parameters in the energy levels is determined, as well as their role in the coupling of the two solitons on the chain. Critical values for distance between solitons, intensity of field and impurities that determine whether a pair of solitons can work as a quantum bit are obtained.

Molecular Dynamics Simulation of the Sodium Octanoate Reverse Micellar System

André Farias de Moura (PG) and Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ)[§]

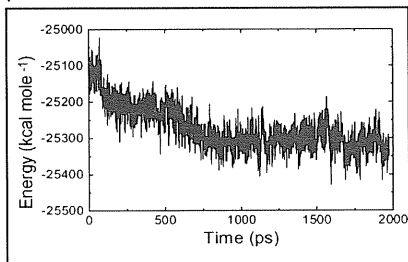
Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia -

Universidade Federal de São Carlos - § gomide@qt.dq.ufscar.br

A single centre apolar solvent model has been successfully employed to simulate the aggregation of an anionic surfactant into reverse micelles and microemulsion droplets. The model solvent interacts through one Lennard-Jones site, whose parameters have been adjusted to approximately reproduce some thermodynamic features of cyclohexane and benzene, while the surfactant molecules are described by the OPLSAA forcefield and water molecules by the SPC model.

The simulated system consisted of 4000 previously equilibrated solvent particles and 15 surfactant monomers. The monomers initial configuration was chosen to be nearly spherical, with the apolar tails pointing to the aggregate centre and the ionic head groups pointing outwards. The structural relaxation was followed up to 500 ps in a Molecular Dynamics experiment. During this simulation, it was possible to observe the formation of small surfactant aggregates with less than 10 monomers each in accordance with experiment. These aggregates all had a feature in common: the monomers were tightly bound to each other by sodium bridges and remained stable during the course of the simulation.

The same approach was applied to a model system made up of 4000 previously equilibrated solvent particles, 15 monomers and 50 SPC water molecules. These water molecules were randomly inserted into the simulation box and the time evolution of the system was followed up to 2.0 ns. In contrast to the previous simulation, the monomers relaxed to only one aggregate with about 14 water molecules interacting with the ionic head groups. This structure resembles that of a microemulsion and is stable over the simulation course. The time evolution of the total energy obtained in this calculation is shown in the figure on the right. It should be pointed out that the remaining water molecules formed some clusters and that no water exchange was observed between these clusters and the micellar structure.



CONCEITUAÇÃO DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA NÃO-DINÂMICA

André Gustavo Horta Barbosa(PG) e Marco Antonio Chaer Nascimento(PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ, CT, bloco A, sala412.
Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ – 21949-900

As várias definições de correlação não-dinâmica presentes na literatura são analisadas. É proposta uma definição geral para correlação não-dinâmica que inclui as existentes como casos especiais, igualmente aplicável para estado fundamental e qualquer estado excitado de átomos e moléculas. A relação entre correlação não-dinâmica e ligação química é discutida. Finalmente, os métodos *ab initio* existentes são classificados quanto a capacidade de descrever correlação não-dinâmica.

**ON THE USE OF GEOMETRIC SERIES FOR THE CONSTRUCTION OF
RELATIVISTIC BASIS SETS FOR MAIN BLOCK ELEMENTS**

André S. P. Gomes (PG), Rogério Custodio (PQ),

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas Caixa Postal 6150, Barão Geraldo,
Campinas, SP 13083-970 picapau@iqm.unicamp.br

KEYWORDS: MAIN-BLOCK ELEMENTS, GEOMETRIC BASIS SETS, ALL-ELECTRON RELATIVIS-
TIC CALCULATIONS

The field of relativistic quantum chemistry has been rapidly evolving over the last two decades, partly due to the advances in computer technology and partly due to the growing interest in heavy element chemistry. While computer codes and theoretical methods have been the main focus of development, the construction of basis set has received far less attention, as seen by the paucity of published relativistic basis sets, especially when compared to the number of nonrelativistic ones. In this work we aim to present all-electron relativistic basis sets of medium to large sizes, with accuracies ranging from 10^2 to 10^{-3} mhartree for the main-block elements. To make comparison with nonrelativistic results easier we also provide nonrelativistic sets of same general characteristics (size, nuclear model etc).

Geometric Basis sets based upon the even-tempered sequence in relativistic calculations have been extensively used in relation with the Generator Coordinate Dirac-Fock Method of da Silva and Jorge¹. Our basis sets are based upon geometric series that are polynomial expansions of $\log \zeta_{i,l}$ (where $\zeta_{i,l}$ is the i -th exponent of a set with angular momentum l):

$$\log \zeta_{i,l} = p_{0,l} + p_{1,l}(i-1) + p_{2,l}(i-1)^2 + p_{3,l}(i-1)^4 \quad (1)$$

$$\log \zeta_{i,l} = p_{0,l} + p_{1,l}(i-1) + p_{2,l}(i-1)^2 + p_{3,l}(i-1)^3 + p_{4,l}(i-1)^4 \quad (2)$$

with $i = 1, \dots, N_l$ and N_l being the number of exponents of a given angular momentum. We should note that formula (2) was proposed by Klobukowski and (1) by one of the authors². The parameters $\{p_{k,l}\}$ were optimized with the simplex method of Nelder and Mead. A gaussian distribution³ was used to model a finite nucleus in both relativistic and nonrelativistic calculations.

As results we found that (a) the use of optimization and formulas such as (1) and (2) is very cost-effective in constructing basis sets for all-electron calculations; (b) for both nonrelativistic and relativistic calculations (2) was found to be somewhat better suited than (1) for building smaller basis sets, with the relative error between both series being considerably lower than their absolute errors. For larger basis sets both formulas are approximately equivalent, but using (1) is advantageous due to the optimization of less parameters than in (2); (c) it is possible to achieve accuracies ≤ 1 mhartree with medium-sized basis sets provided equations (1) or (2) are used instead of the even-tempered series; (d) the absolute error in relativistic calculations is consistently higher than that of nonrelativistic calculations with basis sets of same size, in agreement with results of fully optimized sets⁴.

FAPESP, CNPq

¹ see (a) A. B. F. da Silva, F. E. Jorge *J. Chem. Phys.* **104**,6278,1996. (b) A. B. F. da Silva, F. E. Jorge *J. Chem. Phys.* **105**,5503,1996. (c) F. E. Jorge et al *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **539**,11,2001 and references therein.

² (a) Klobukowski, *M. Chem. Phys. Lett.*, **214**(2),166,1993; (b) Gomes, A. S. P. *Msc. Dissertation, Unicamp, Feb. 2001*

³ Visscher, L. Dyall, K. G. *At. Nuc. Data Tables*, **67**(2),207,1997

⁴ Dyall, K. G. *Theor. Chem. Acc.* **99** 366,1998

BEOWULF-CLASS CLUSTER MONITORING USING THE SNMP PROTOCOL

André S. P. Gomes (PG) Luiz E. R. Cordeiro (PG), Pedro A. M. Vazquez (PQ),

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas Caixa Postal 6150, Barão Geraldo,
Campinas, SP 13083-970 picapau@iqm.unicamp.br

KEYWORDS: BEOWULF CLUSTER, MANAGEMENT, SNMP

The use of commodity-type computers (i.e. PCs using x86 or Alpha processors) for computational chemistry applications has been gaining acceptance over the last decade as a cost-effective alternative to the use of workstations, due to the fast developments in processor technology and the emergence of reliable, high-performance, freely available operating systems such as FreeBSD and Linux to these architectures. Another attractive feature of commodity-type computers is the possibility of combining a large number of individual machines in a "Beowulf-class" cluster, thus obtaining performance comparable to that of Massively Parallel Processors (MPPs) at a fraction of the cost of the latter.

One critical operational issue of a Beowulf-class cluster is its management overhead. Managing nodes manually is a tedious and error-prone task, particularly for a large number of nodes, as it involves the monitoring of several variables on each node. In order to overcome this problem several management softwares have been developed, usually as client-server applications. These softwares, though, share a weakness: the lack of a standard communication and management protocol, which can be a problem when porting to different operating systems or dealing with a heterogeneous environment made up of legacy machines (DEC, IBM, SGI etc.), PCs and associated infrastructure hardware (UPS, hubs/switches etc). Thus, in this work we propose a flexible cluster management scheme based upon an standardized network management protocol, the Simple Network Management Protocol (SNMP).

SNMP is a layer-4 protocol that operates over the connectionless UDP protocol and is designed to handle general internet host management. That makes it particularly suitable for managing and monitoring a beowulf-type cluster, where machines usually communicate over IP networks. As this protocol has an hierarchical design, we extended the object identifiers tree by the definition of new, site specific, MIB modules without interfering with the standard and third party MIBs. The SNMP approach brings several advantages other than standardization, such as (a) remote management tasks (reboots etc) can be performed easily; (b) it is possible to control and monitor the underlying hardware (UPS, hubs/switches); and (c) it is very easy to detect and diagnose abnormal and critical conditions (network/power surges, room/equipment temperature, etc) and issue alarms to the managers via trap messages.

The SNMP implementation used here is the NET-SNMP package, installed on a computational facility used for ab initio calculations, made of 10-node PCs, a Compaq/DEC server, two Alcatel switches and several APC no-breaks. Critical conditions data such as power line quality and room temperature were acquired from the UPS and switches. Other data, such as disk I/O, cpu/power status, network traffic, disk/memory usage, context switches etc were collected either from existing MIBs or by system-specific applications and then inserted into our own MIBs. All data collected is processed by a monitoring station and displayed with a standard http server. We found that our approach to cluster management is (a) very reliable, (b) straightforward to deploy and (c) easily extensible, allowing each research group to add functionality to the system as needed, thus making it well suited for clusters running scientific applications.

Structural Study of Tryptophan by Quantum and Classical Molecular Mechanics

André Tsutomu Ota – PQ — Departamento de Física – Centro de Ciências Exatas (CCE) Universidade Estadual de Londrina Campus Universitário – Cx. Postal 6001 CEP 86051-990 – Londrina – Paraná – BR - tsutomu@uel.br

Pedro Geraldo Pascutti – PQ - Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho – Universidade Federal do Rio de Janeiro

The spectral behavior of a chromophore is very influenced by structural-molecular neighborhood, depending on great portion by its conformations and the solvent polarizability. Tryptophan is an essential amino acid that constitutes many proteins. It has fluorescent properties mostly influenced by its conformational states and solvent exposure, providing structural and dynamical information about biomacromolecules. The tryptophan conformational states, either in proteins or in free Zwitterionic State (NH_3^+ -Trp- COO^-), is yet controversial. Using classical molecular mechanics and molecular dynamics it has been found six stable conformations. However, through quantum calculations we have found two conformations only. We have shown that populational rates of the six classical conformations are dependent on computational conditions, if it is in a continuum environment or in an explicitly atomic environment. Otherwise, using semiempirical AM1 method, scanning the energy surface in relation to the two dihedral angles of tryptophan side chain, in a zwitterionic form, with rotations of ten degrees and optimizing the correspondent structure, we have only two attraction basin. In addition, concerning these two tryptophan attraction basins, we could reduce to only one great attraction basin because the potential barrier is not so high. This result agrees with experimental data of Time Resolved Fluorescence, that identifies two principal lifetimes, corresponding probably two majority rotameric populations. We interpret these energy surface results on the basis of interactions between charged terminals and the molecular resonant pi structure of indol group, that is an effective polarization that conducts to energy surface other than that classical one. These results point to great attention when we treat classically groups with great polarization. New parameterizations have conducting to best agreement with some experimental aspects, e.g. ionic stabilization in proteins by aromatic groups, but other aspects remain uncovered. The water influence is one of these aspects that we have selected to understand.

Financial support: CAPES, CNPq/MCT, PRONEX, FAPERJ and UEL

ESTUDO TEÓRICO DA MOLÉCULA DE AZUL DE METILENO EM MEIO SOLVENTE: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS, FORMAÇÃO DE AGREGADOS E INTERAÇÕES DE HIDROGÊNIO

Andréa Dias Quintão¹ (PQ), Sylvio Canuto² (PQ)

¹ Universidade Metodista de São Paulo (UMESP), rua do Sacramento 230, 09640-000, S.B. Campo – SP

² IF/USP C.P. 66318, 05315-970 São Paulo – SP
aquintao@metodista.br

A molécula de Azul de Metileno é de grande interesse devido as suas várias aplicações em química e medicina. Além de estar sendo testada em um novo e promissor tratamento de câncer através de terapia fotodinâmica, o azul de metileno é interessante porque tem sido envolvido em tratamentos de alcoolismo, cirrose, síndrome hepatopulmonar, na investigação de atividades antivirais do HIV, em reprodução, fertilidade, defeitos de DNA, entre outros. Portanto, neste trabalho estudamos algumas atividades da molécula em solução, além de suas propriedades estruturais e espectroscópicas, utilizando métodos de primeiros princípios (HF, MBPT, DFT) e comparando-os com métodos semi-empíricos (AM1, PM3) e a resultados experimentais já conhecidos na literatura.

Trata-se de uma molécula carregada negativamente, que quando em solução aquosa forma vários tipos de ligações de hidrogênio, entre elas a mostrada na figura 1. Ao mesmo tempo, também em solução, a molécula prefere se agrupar com outras formando sobretudo dímeros, da maneira indicada na figura 2. Neste trabalho, procuramos mostrar como essas formações acontecem e influenciam os espectros IR, UV-Vis (calculado com o método INDO/CI) e algumas propriedades espectroscópicas, todos também medidos experimentalmente e bem conhecidos na literatura.

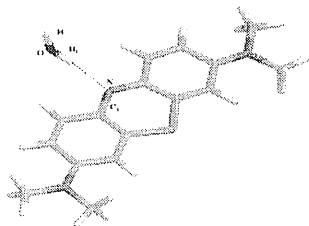


Figura 1 : Uma molécula de água aproxima-se de uma molécula de azul de metileno, formando uma espécie estável através de uma ponte de hidrogênio.

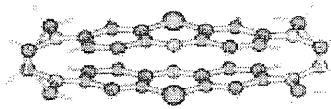


Figura 2: Em solução, duas moléculas de azul de metileno tendem-se a se agrupar formando dímeros que também são espécies estáveis

CONSTRUÇÃO DE SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL *AB INITIO* PARA MOLÉCULAS TRIATÔMICAS

Angelo Marconi Maniero (PG), Paulo Hora Acioli (PQ)

Núcleo de Física Atômica Molecular e Fluidos, Instituto de Física, Universidade de Brasília,
CP 04455, Brasília, DF, 70919-970, Brazil
angelo@fis.unb.br, pacioli@fis.unb.br

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 o outro com a parte eletrônica. A equação nuclear está relacionada com os fenômenos da dinâmica molecular, entre eles, os movimentos vibracional e rotacional, os estados meta-estáveis, o processo de fotodissociação e os espalhamentos elástico, inelástico e reativo de moléculas. Neste contexto, a interação entre os núcleos é descrita pela superfície de energia potencial que traz informação de um particular estado eletrônico do sistema molecular e da energia de repulsão núcleo-núcleo. A equação de Schrödinger eletrônica descreve os movimentos dos elétrons em uma dada configuração nuclear. Cada uma dessas configurações gera uma solução da energia no estado eletrônico de interesse. As superfícies de energia potencial são construídas a partir de um conjunto formado por essas soluções, e elas são normalmente funções analíticas multidimensionais com vários parâmetros ajustáveis. Tais parâmetros são ajustados para que a superfície reproduza dados que caracterizam um determinado estado eletrônico do sistema molecular. Esta comunicação está dividida em duas partes. Na primeira, apresentamos as superfícies de energia potencial para as moléculas Li_2 e Li_3 determinadas pela utilização dos métodos Monte Carlo Quântico (QMC), Interação de Configurações com Pseudopotencial (PP-CI) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) na aproximação de gradiente generalizado Perdew-Wang 91 (PW91). Usando os resultados do QMC como referência, nós analisamos a qualidade dos resultados PP-CI e DFT. Nós mostramos que os resultados calculados com PP-CI são mais acurados que os obtidos com o DFT. Para o Li_2 , nós comparamos o espectro vibracional através de uma curva experimental do tipo RKR (Rydberg-Klein-Rees). Na segunda parte, apresentamos a superfície de energia potencial para a molécula Li_2H utilizando o método PP-CI e o ajuste é feito com os procedimentos já estabelecidos na literatura.

CAPES, CNPq

EFFECTS OF METALLIC DISPLACEMENTS IN THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THE HOMOTELLIC IRON LUDWIGITE

Anivaldo Xavier de Souza (PQ) e Maria Matos (PQ)

Departamento de Física, PUC-Rio, CEP 22453-970, CP 38071, Rio de Janeiro, RJ

mmatos@fis.puc-rio.br

It has been recently observed, through X-ray diffraction, evidence of a structural change in the ludwigite $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ¹. It is manifested by the displacement of Fe ions in some crystalline sites, which leads to an alternation in the Fe-Fe distance in sites 2 and 3. These are the most important sites with regard to magnetic properties of the homometallic iron ludwigite².

The system has been studied² by using the extended Hückel semi empirical method. It was shown that a change in the metallic charge distribution among different sites, as compared to other ludwigites, may be explained by the formation of an anti bonding 3d band, ($3d-\sigma^*$). The $3d-\sigma^*$ band is shifted upwards from the t_{2g} group of bands, staying right above the Fermi level. The effect on the magnetic properties of the material has been discussed. It was suggested that the relative position of the $3d-\sigma^*$ empty band with respect to the valence band could lead to a situation which favoured high spin. Since Fe-Fe distance is of fundamental importance in the formation of that empty band, it was found stimulating to investigate the electronic structure of the material by taking into account the suggested displacement of the metal ions

In the present work the extended Hückel method is used to analyse the effects of the structural change on the electronic structure of $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, in particular the behavior of the t_{2g} band. Effects of self consistent charge iteration are also considered in the study.

1 – J. C. Fernandes et al., private communication.

2 – M. Matos, E. V. Anda, J.C. Fernandes and R.B. Guimarães, J. Mol. Struct., THEOCHEM, **539**, 181 (2001)

**MOLECULAR MODELLING OF SIDEROPHORES WITH
 α -HIDROXYCARBOXYLATE COORDINATION SITES AND YOURS
COMPLEXES WITH IRON(III) USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

Anna M. C. Benite(PG)¹, Bianca da C. Machado (PG)^{1,2}, Juan Omar Machuca-Herrera(PQ)¹ and Sérgio de P. Machado(PQ)^{*1} sergiopm@iq.ufrj.br

1- Laboratório de Química Inorgânica Computacional - Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

2-Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense.

keywords: coordination compounds, α -hidroxy-carboxylate, DFT.

Iron is the second metal (after aluminium) and the fourth most abundant element in the Earth's crust. Iron is an essential element for almost every living organisms². Based on its redox activity and its ability to form coordination compounds with a variety of different ligands, it is present in a large number of vital enzymes. However, its bioavailability is limited by its low solubility in physiological pH ($K_{as} = 10^{-38}$). As a response, the microorganisms excrete the siderophores, that are low molecular weight iron chelators, capable of complex, solubilize and transport iron to incorporate it in metabolism cells^{1,2}. Siderophores are formed generally by aerobic and facultative anaerobic bacteria and by fungi. Recently a new coordination sites has been characterized: the α -hidroxy-carboxylates which contain only hydroxy and carboxy functions as donor groups to Fe(III) and form high-spin complexes with Fe(III)³. These siderophores, have two chiral centers in the citric acid residues who are arranged in the R,R configuration, around the metal center⁴.

In this work we show theoretical results of α -hidroxy-carboxylate siderophores complexation with Fe(III), biomimethized by N-1,1-oxo-3-hydroxy-2-naphthoic acid (N-1,1-oxo-3-hydroxy-2-naphthoic acid) on PC SPARTAN Pro (Wavefunction Inc.).

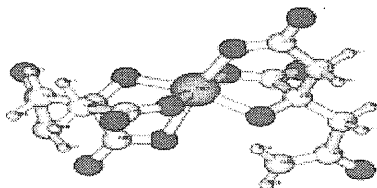


Figure 1. Structure of model complex.

The optimized structure can be seen on the figure 1. The table 1 shows some calculated bond lengths and bond angles for the model complex, using pBP method and numerical basis set DN**.

Table 1. Optimized geometry of model complex.

Bond	Calculated values(Å)	Angles	Calculated values (°)
Fe – O1	2.105	O1 – Fe – O4	91.77
Fe – O3	2.106	O4 – Fe – O3	88.67
Fe – O4	1.978	O3 – Fe – O7	80.07
Fe – O5	1.980	O7 – Fe – O5	96.51
Fe – O6	2.274	O5 – Fe – O6	77.18
Fe – O7	2.276	O6 – Fe – O1	88.74

As can be observed on Table 1, the Fe-O bond lengths present 3 different value groups, that is in concordance with the rhombic coordination environment observed by EPR dates⁵. The obtained results suggest that the used model give a similar coordination environment to the studied site. It also suggests that a theoretical methodology is in agreement with the experimental dates and, in this way, can be applied in future studies of the real complexes and their analogs.

¹ Guerinet, M.L.; (1994), *Annu. Rev. Microbiol.* 1994, 48, 743.

² Reigh, G. & O'Connell, M., *J. Bacteriol.* 1993, 175(1): 94.

³ Drechsel, H.; Tschierske, M.; Thienken, A.; Jung, G.; Záhner, H. e Winkelmann G.J. *Ind. Micro.* 1995, 14, 105.

⁴ Drechsel, H.; Jung, G.; Winkelmann, G. *BioMetals* 1992, 5, 141.

⁵ Carrano, C.J.; Drechsel, H.; Kaiser, D.; Jung, G.; Matzanke, B.; Winkelmann, G.; Rochet, N. e Albrecht-Gary, A. M. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 6429.

GAUSSIAN BASIS SETS FOR LOW-LYING EXCITED STATES OF THE ATOMS FROM He THROUGH Kr

Antônio Canal Neto^a (PG), Bernardo Lages Rodrigues^b (PQ), Francisco Elias Jorge^a (PQ), and Eustáquio Vinícios Ribeiro de Castro^b (PQ)

^a Departamento de Física

^b Departamento de Química

Universidade Federal do Espírito Santo

29060-900 Vitória, ES, Brazil

E-mail: canal@cce.ufes.br

The generator coordinate Hartree-Fock method is used to generate Gaussian basis sets for low-lying excited states of the neutral atoms from He ($Z=2$) through Kr ($Z=36$). In this method the Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock equations are integrated through the integral discretization technique. From these basis sets we have calculated total, excitation and orbital energies. For the atoms from He to Ar the differences between our total energies and those computed with numerical Hartree-Fock (NHF) calculations are smaller than 0.9 mhartree [except for Mg ($1P$) and Ar ($3p^5 4s^1 \ ^3P$)], and for K-Kr these differences are always smaller than 8.5 mhartree. Besides this, the excitation and orbital energies computed by us are in good agreement with the NHF results.

(CNPq / CAPES)

The $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ Transition in NiC

Antonio Carlos Borin (PQ)

Instituto de Química, USP, Av. Prof. Lineu Prestes 748, 05508-900, São Paulo,
S.P. (ancborin@quim.iq.usp.br)

Transition metal compounds have received considerable attention from experimentalists and theoreticians. From the experimental point of view, transition metal compounds have been the focus of attention due to their catalytic properties, besides being of astrochemical relevance. To the theoreticians, the high density of electronic states and the multitude of potential bonding schemes present in these systems have imposed a great challenge to computational quantum chemistry. Nowadays, in special, diatomics composed of a first-row transition metal and a main-group element have been investigated by several research groups, with the aim of understanding their catalytic and bonding properties. However, there are very few calculations on carbides, among which the most studied are FeC and CoC. According to Harrison (Chem. Rev., **100** (2000) 679) "there is a growing body of spectroscopic data on the carbides for which high-level calculations would be useful".

In this work, the $A^1\Pi$ state of NiC and the $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ electronic transition were investigated for the first time by ab initio calculations at the MRCl level with extended basis sets. The calculations show that the $A^1\Pi$ is located at 9427 cm^{-1} above the ground state, indicating that the $X^1\Sigma^+$ ground state is much more separated from the manifold of excited states than had been supposed earlier. At the equilibrium internuclear distance ($R_e=1.773\text{Å}$) the $A^1\Pi$ dipole moment is computed to be 1.822 D ($\text{Ni}^{6+}\text{C}^{6-}$), indicating that it is less ionic than predicted before. The computed dissociation energy is 1.82 eV . Based on the Franck-Condon factors, we conclude that several $A^1\Pi$ vibrational levels can be populated, with the most intense absorption bands in the intensity sequence: $q_{v,v'}(E, \text{cm}^{-1}) = q_{2,0}(10237.0\text{ cm}^{-1}) > q_{1,0}(9732.6\text{ cm}^{-1}) > q_{2,2}(7417.3\text{ cm}^{-1}) > q_{1,1}(8314.7\text{ cm}^{-1}) > q_{3,0}(10739.0\text{ cm}^{-1}) > q_{4,1}(10239.5\text{ cm}^{-1})$. The Einstein coefficients indicate that the relative intensities for the emission bands ending in the $X^1\Sigma^+$ ($v''=0$) vibronic state are: $A_{3,0} > A_{2,0} > A_{4,0} > A_{1,0} > A_{5,0} > A_{0,0}$. Radiative lifetimes (τ_v) for the first three $A^1\Pi$ vibronic states were computed to be $31.8\mu\text{s}$, $22.9\mu\text{s}$ and $18.8\mu\text{s}$ for $v=0-2$, respectively.

(FAPESP, CNPq, CENAPAD-S.P., LCCA-USP-S.P.)

The Photophysics of 2-Aminopurine

Antonio Carlos Borin^a (PQ), Luis Serrano-Andrés^b (PQ)

^aInstituto de Química, USP, Av. Prof. Lineu Prestes 748, 05508-900, São Paulo, S.P.
ancborin@quim.iq.usp.br

^bDepartamento de Química Física, Universitat de València, Dr. Moliner 50, Burjassot,
E-46100, Valencia, Spain
Luis.Serrano@uv.es

Detailed knowledge of electronic properties of nucleic acids is important for understanding several aspects of genetic materials. This means that reliable data for the excited state properties are necessary, from which excitation energies, oscillator strengths, and transition moments, for instance, can be obtained and used to understand static and dynamic properties of polynucleotides.

An important aspect for investigation is the photophysics of adenine, a constituent of DNA. However, adenine is nonfluorescent at room temperature; in order to obtain the necessary information, adenine must be labeled with a fluorophore, 2-aminopurine (2AP) being a good candidate for the following reasons: (1) its fluorescence quantum yield is very high compared to adenine, (2) its absorption is rather different in the low-energy region, and (3) the structure of the native double-helix is minimally perturbed by the incorporation of 2AP. Therefore, understanding the photophysics of 2AP we will be able to learn more about adenine and, consequently, DNA.

In this work, the CASSCF (complete active space SCF) and CASPT2 (multiconfigurational second-order perturbation theory) methods have been used to study the absorption spectra of both 2AP tautomers. The ground state geometries were optimized at the MP2 level of theory, using 6-31G* basis sets. Dipole moments, transition moments and directions were obtained at the CASSI level of theory and excitation energies with the CASPT2 method; in both cases, with ANO basis sets contracted to C,N[4s3p1d] and H[2s1p], supplemented with a 1s1p1d set of Rydberg functions. The active space comprises all π and π^* orbitals/electrons, which are necessary to describe the lowest-lying (π, π^*) states and $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions. In addition, other calculations including the n orbitals/electrons in the active space were also carried out in order to study the lowest (n, π^*) states.

(FAPESP, CNPq, CENAPAD-S.P., LCCA-USP-S.P.)

Excitação de camada interna da
anilina, nitrobenzeno e nitroanilinas isoméricas: C1s, N1s e O1s

Antonio Carlos de Oliveira Guerra (PG), Joselito Barbosa Maciel (PQ),
Sérgio de Paula Machado (PQ) e Cássia Curan Turci (PQ)

cassia@iq.ufrj.br

Instituto de Química, Univ. Federal do Rio de Janeiro, RJ-RJ, Brasil, 21910-900

Nesse trabalho são analisados aspectos da estrutura eletrônica da anilina, nitrobenzeno e nitroanilinas isoméricas, através dos espectros de fotoabsorção de camada interna, adquiridos com a luz síncrotron, e dos resultados de cálculos de orbitais moleculares, em nível *ab initio*, obtidos através do programa Titan, utilizando as bases 3-21G, 6-31G* e 6-31G**, para o estado fundamental e estados excitados de camada interna, dentro da analogia do carço iônico equivalente¹.

Os espectros de excitação de camada interna (C1s, N1s e O1s) das fases sólida e gasosa das nitroanilinas aromáticas e da fase gasosa da anilina e nitrobenzeno, são utilizados para investigar a sensibilidade da espectroscopia de camada interna em relação às interações de transferência de carga em moléculas aromáticas que apresentam, simultaneamente, substituintes doadores e receptores de elétrons. As estruturas encontradas nos espectros do C1s e N1s parecem depender fortemente do modelo de substituição: orto, meta e para. Esta análise é resultante da comparação entre os espectros adquiridos por perda de energia de elétrons, simulando fotoabsorção, e dos espectros de fotoabsorção, obtidos por detecção da produção total de elétrons (TEY), utilizando-se a radiação síncrotron, na estação experimental SGM, localizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP – Brasil.

Os resultados teóricos mostram que nas nitroanilinas neutras, o HOMO é localizado no anel e no substituinte doador NH₂, enquanto o LUMO é localizado no anel e no grupo receptor NO₂. Isto expressa a natureza doadora/receptora desses compostos². A excitação de um elétron do N1s, localizado no grupo doador NH₂, faz com que os níveis, com grande caráter NH₂, tornem-se mais estáveis em relação àqueles níveis localizados no anel de carbono ou no grupo NO₂. Nesta situação o "gap" HOMO-LUMO aumenta. De outro lado, se um "buraco" é criado no N1s, ou O1s, do grupo NO₂, os orbitais com caráter NO₂ ficam mais estáveis. Neste caso, o "gap" HOMO-LUMO diminui, facilitando a transferência de carga doador-receptor intramolecular em relação ao estado neutro. As principais estruturas dos espectros do N1s das três nitroanilinas, associadas com as excitações N 1s(NO₂) e N1s (NH₂), estão de acordo com esses resultados. Cálculos com o grupo NH₂ fora do plano, visando a remoção do componente de deslocalização $\pi_{C=C} / \pi_{NO}$ sobre o NH₂, também são avaliados.

1- Schwarz, W. H. E., Chem. Phys. 11, 217 (1975).

2- Domcke, W., Cederbaum, L. S., Schirmer, J., Niessen, W. V., Phys. Rev. Lett., 42, 1237 (1979).

UM MODELO MOLECULAR PARA PRÓTONS E NÊUTRONS

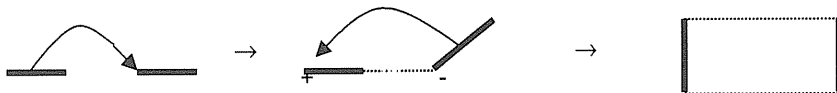
Antônio Carlos Pavão (PQ)*, Joacy Vicente Ferreira (PG) e Rogério Custódio(PQ)
Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50.670-901, Recife, PE, Brasil
pavão@npd.ufpe.br

Uma das propriedades mais características dos quarks é a das cargas elétricas fracionárias. Considerando apenas esta propriedade, o quark d ($-1/3e$) pode ser representado pelo sistema composto por um quark u ($+2/3e$) e um elétron ($u+e$). Assim, o próton (uud) e o nêutron (udd) podem ser descritos por sistemas do tipo ($uuu + 1 e$) e ($uuu + 2 e$), respectivamente. Sistemas moleculares similares a tais modelos para prótons e nêutrons são as moléculas de H_3^+ , isoeletrônica com o nêutron, e de H_3^{++} , isoeletrônica com o próton. A diferença, além das dimensões, é que nas moléculas de Hidrogênio as cargas nucleares são inteiras, enquanto que naqueles Hadrons elas são fracionárias e do tipo $+2/3e$. De acordo com o modelo proposto, o decaimento β^- do nêutron é um processo de ionização e, evidentemente, uma segunda ionização não seria possível, já que sistemas do tipo H_3^{+3} , com apenas três centros positivos, não são estáveis. Portanto, do ponto de vista qualitativo, o modelo proposto para nêutrons e prótons é perfeitamente coerente. Porém, ele também pode ser útil para análises quantitativas. Neste trabalho, através cálculos de orbitais moleculares, procuramos calcular a diferença de massa nêutron-próton pela diferença nas energias eletrônicas totais entre os dois sistemas. Para a construção dos orbitais moleculares foi preciso definir um conjunto de bases apropriado para cálculos em sistemas com dimensões de hadrons, que envolvem interações a distâncias da ordem de Fermi (10^{-5} Å). Foram empregadas funções Gaussianas ($exp-\alpha r^2$) e uma correlação entre a distância r e o inverso da raiz quadrada de α para definir um conjunto mais estendido de funções base. Sem incluir correções relativísticas e tendo corrigido as energias cinéticas através do teorema virial, foi possível determinar as energias totais do nêutron e do próton. Os resultados demonstram que a diferença de energia total entre estas duas partículas (0,7 MeV) está numa concordância razoável com o valor experimental da diferença de massa nêutron-próton (1,6 MeV).

UM MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRON PARA A REAÇÃO $O_2 + O_2 \rightarrow O_4$

A. C. Pavão (PQ)* e J. Carlos de F. Paula (PG)
Departamento de Química Fundamental, UFPE
50739, Recife, PE, Brasil,
pavao@npd.ufpe.br

Desde a previsão de Lewis, em 1924, sobre a existência do dímero magneticamente saturado formado por duas moléculas de O_2 , a molécula de tetracicloxigênio (O_4) tem despertado bastante interesse, principalmente a partir da década de 70 com vários estudos teóricos e experimentais. Algumas dessas investigações teóricas sugerem uma molécula de O_4 com simetria D_{2d} e outras D_{2h} , todas no estado singleto. Nossos cálculos CAS-SCF com bases cc-pVTZ para otimização de geometria conduzem à molécula diamagnética com simetria D_{2h} e uma baixa energia de dissociação $O_4(^1A_g) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-) + O_2(^3\Sigma_g^-)$, em concordância com dados experimentais. Combinando a *Teoria da Ressonância Não-Sincronizada das Ligações Químicas* de Pauling (RVB) com cálculos refinados de orbitais moleculares, desenvolvemos um mecanismo para a formação de O_4 considerando duas etapas de transferência de elétron entre as moléculas de O_2 :



No esquema RVB, a transferência de elétron corresponde à transferência de uma ligação química. Na primeira etapa do mecanismo, o dímero de colisão ocorre na estrutura colinear e acoplamento singleto. Com a transferência de elétron na primeira etapa (*donation*), o sistema evolui para um estado intermediário de geometria angular, favorecendo assim a transferência de ligação na etapa seguinte. O elétron é então transferido de modo a completar o ciclo e retornar ao átomo original (*back donation*), formando uma molécula de van der Waals D_{2h} saturada magneticamente. Cálculos *ab initio* permitem a correta identificação dos diversos estados moleculares previstos pelo mecanismo RVB.

INCLUSION COMPLEXES STUDIES WITH α - and β -CYCLODEXTRINS USING MOLECULAR MECHANICS.

Lino, A. C. S. (PG) e Takahata, Y.(PQ)

Departamento de Físico-Química- Universidades
Estadual de Campinas- IQ-Unicamp CP. 6154 CEP: 13083-340
Campinas-SP-Brasil e-mail: alino@iqm.unicamp.br

Were used the software HyperChem 6.03 and MacroModel 7.0 for all species present on the inclusion compounds formation reaction, like: this:



Using MM (Molecular Mechanics) was calculated the enthalpy of formation and the decrease of energy against inclusion compounds formation. The energy of binding how the difference between the some of the molecules free and the geometry of inclusion. The energy of binding is proportional to the stability of the complex formed.

The ability for MM from the software used can provide various forced field. Were used MM+, MM2, MM3, AMBER e OPLS to look for a better performance. All forced fields were used for comparaisom with the experimental data. For major clarity was used the same calculation in vacuo and water simulation. The solvent simulation was performed from GB/SA system, availuation with dielectric constant showed a good aggrement with calorimetric experimental data.

All results obtained showed a increase of energy of binding across the increase of carbon numbers. But, for larger molecules, we can see a broke of hidrophobic detence.

DINÂMICA MOLECULAR DE SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Silvana Mattedi (PQ)^{1,2} e Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ)¹

¹Laboratório de Química Teórica – Departamento de Química – UFSCAR, São Carlos – SP

²Departamento de Engenharia Química – UFBA, R. Aristides Novis 2, Federação, 40210-630 - Salvador-BA (e-mail: silvana@ufba.br)

Cadeias poliméricas em solução podem apresentar uma diversidade de conformações muito grande. Para estudar soluções poliméricas é importante caracterizar a forma das cadeias presentes, o que pode ser feito através do cálculo do raio de giro e da distância entre as pontas da cadeia. Para estudar as características configuracionais de moléculas poliméricas em solução, Flory (1969) propôs a teoria de Estados Isoméricos Rotacionais (*RIS – Rotational Isomeric States*), que foi aplicada a muitos polímeros por décadas. Pela teoria de Flory, cadeias poliméricas em solução seguem uma distribuição gaussiana de raio de giro e de distância entre pontas. Pereira (2001) estudou soluções de polietileno empregando o algoritmo de simulação molecular proposto por Metrópolis e os resultados obtidos mostram que o método reproduz a distribuição gaussiana proposta por Flory para o raio de giro e distância entre as pontas e também consegue calcular parâmetros para a solução na condição theta coerentes com a teoria. Por outro lado, efeitos específicos com o solvente não podem ser estudados por esta técnica. Uma outra forma de tratar o problema é utilizando a técnica de Dinâmica Molecular. Para sistemas ergódicos, a média temporal de uma propriedade é igual a média no espaço de fases utilizada no método de Monte Carlo. Uma dificuldade que aparece neste caso é a escala de tempo utilizada, as flutuações configuracionais espontâneas cobrem uma faixa de tempo muito larga, desde picosegundos para movimentos locais até milissegundos (e até mais lentos) para flutuações de larga escala no caso de polímeros fundidos (Clarke, 1995) e por isto existe um problema potencial sério de não ergodicidade. Se uma única cadeia for estudada, para mostrar todas as possíveis configurações da cadeia e reproduzir a distribuição gaussiana do raio de giro e da distância entre as pontas é preciso acompanhar sua trajetória por um tempo muito grande. Neste trabalho é estudado um sistema com quatro cadeias de polietileno, com cinquenta átomos cada, em uma solução contendo 6000 moléculas de um solvente com características tais que reproduzam a condição theta para o polietileno na temperatura estudada (300 K). O sistema é simulado com a técnica de Dinâmica Molecular utilizando o pacote computacional TINKER, o potencial intermolecular utilizado foi o OPLS-UA e o algoritmo de integração foi o de Beeman. Os resultados obtidos mostram que a envoltória da distribuição do raio de giro e da distância entre as pontas de todas as cadeias segue uma distribuição gaussiana como proposto pela teoria de Flory.

Clarke, J.H.R. *Molecular Dynamics of Glassy Polymers*: In Binder, K. *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, Oxford University Press, New York (1995).

Flory, P.J., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, New York (1969).

Pereira, C.S. Tese de M.Sc, Departamento de Química, UFSCAR

DFT STUDY OF THE N₂-He AND CO...He DIMERS

Antonio Hernández* (PQ), José.L. Paz (PQ) y Mary C. Salazar (PQ)

Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apdo.89000,
Caracas-Venezuela

The enormous interest in functional density theory (DFT) is due to its acceptance in the literature as an alternative to conventional ab initio or semiempirical methods to describe with high accuracy the electronic and bonding properties of large molecules, solids and surfaces. DFT includes electronic correlation intrinsically without introducing the scaling problems associated to Hartree-Fock, thus it has the potential to be used in very large systems..

In the present study, we have explored the use of DFT to describe the van der Waals complexes (GN)_n-X, (H₂)_n-X (X=N₂, CO; GN=He, Ne, Ar). Although DFT has proved relatively successful in describing charge transfer complex and hydrogen bonding, its application to van der Waals molecules lacks the asymptotic 1/R⁶ behavior of the dispersion energy, which dominates the bonding at relatively large distances. Only recently, there have appeared in the literature exchange functionals, as the mPW1 functional of Adamo y Barone (J.Chem.Phys. 108,1998, 664), with long-distance behavior improved to describe successfully van der Waals molecules.

The present quantum chemical studies of CO-He and N₂-He are performed in the framework of the supermolecule approach. The basis set superposition error (BSSE) is taken into account in all the calculations using the mPW1-PW91 functional. Atomic TZVP basis sets for nitrogen, carbon and oxygen and the DZVP2 basis set for He are used. In order to maximize the dispersion energy, the above basis sets are complemented with bond functions (BF) located in the middle of the van der Waals bond along the line joining the center of mass of the two subsystems. All atomic basis sets were all optimized at the DFT level of approximation used, which proved to be essential to described accurately these weak interacting van der Waals complexes.

These studies predicted a perpendicular structure (T structure) for N₂-He and lineal for CO-He (C closer to hydrogen) using mPW1-PW91 and optimized bond functions, in agreement with perturbation theory calculations used here as benchmarks.

*ajher@usb.ve

**STUDY OF STRUCTURAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE LIQUID
ETHYLENE GLYCOL WITH QM / MM METHODOLOGY IMPLEMENTED IN THE MONTE
CARLO METHOD**

Aparecido de Arruda Sobrinho (PG) e Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ)
Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos – São Carlos - SP
e-mail: aparrido@qt.dq.ufscar.br

KEYWORDS: computational simulation, ethylene glycol, structure of liquids.

Ethylene glycol and glycerol are liquids with internal freedom of rotation and intramolecular hydrogen bonding, and therefore with several conformational possibilities. Due to the capacity of these liquids to carry through one or more hydrogen bonding with appropriate solutes, the same ones has been used to verify the influences of these bonds in the conformational and thermodynamics properties of molecules. Between these studies, investigations can be detached experimental on conformations of peptides. Of the theoretical point of view, is necessary the development of parameters for force fields for representation molecular, what it can conveniently be effected studying first the structural and thermodynamic properties of these pure liquids. In investigation of these liquids, hybrid version (Quantum Mecanics/Molecular Mecanics, QM/MM) of the program of simulation DIADORIM was used one. In this hybrid program, intermolecular interactions are described using the classical force field OPLS-AA; Internal energies, what it includes contribution of intramolecular hydrogen bond, are obtained using one of the hamiltonian model included in program MOPAC. The phase space of the system and explored using method of Monte Carlo with algorithm of Metropoles. Structural and thermodynamic properties of liquid ethylene glycol in ensemble NpT the 300K and 1.0 atm had been calculated using hamiltonians AM1, PM3 and MNDO. Internal rotations to the long one of the axes defined by bonds C-O and C-C had been considered.

ALTERNATIVE PARAMETRIZATION OF RESONANCE INTEGRALS FOR OXYGEN WITHIN THE INDO/1 APPROXIMATION: A CRITICAL ANALYSIS

Armando de Lima Filho, Harley P. Martins Filho and Joaquim D. Da Motta Neto
*Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR),
P.O. Box 19081, C. Politécnico, Jardim das Américas, Curitiba, PR 81531-990, Brasil*

In this paper we carry out a careful examination of the INDO/1 parametrization of the resonance integrals for oxygen as recently suggested by Da Motta & Zerner [1,2] within the INDO/S [3,4] semiempirical method. Although better than the original INDO/1 parametrization, the current default [1,2] still fails in predicting the geometry of water dimer. That work [1,2] has already provided evidence that $\alpha(p\sigma)$ should be less than 0.03 bohr^{-2} . We will now offer an alternative parameter set for the oxygen atom, namely, $\beta(s\sigma) = -41.5 \text{ eV}$, $\alpha(s\sigma) = 0.077 \text{ bohr}^{-2}$, $\beta(p\sigma) = -45.2 \text{ eV}$, $\alpha(p\sigma) = 0.02 \text{ bohr}^{-2}$, $\beta(p\pi) = -69.6 \text{ eV}$ and $\alpha(p\pi) = 0.18 \text{ bohr}^{-2}$. Some results obtained with this new set are:

Molecules → Properties →	Monoxides of second row elements				O ₂	Water dimer	
	R _c (SiO)	R _c (PO)	R _c (SO)	R _c (ClO)	R _c (OO)	R(OO)	γ, deg.
Da Motta [1,2]	3.0209	2.9288	2.6599	1.7538	1.1024	3.5235	0.0
This work	1.6480	1.5845	1.5076	1.5803	1.0773	2.977	0.0
Exptl. [5,6,7]	1.5097	1.4759	1.4811	1.5697	1.2075	2.976	< 5.2

It is clear that the prediction for the geometry of the water dimer is much better than the current default [1,2]. Unfortunately the geometry of the water-ammonia dimer still presents some problems. On the other hand, the geometries of monoxides of second row elements are remarkably closer to the experimental values. This promising results suggest that this new set is likely to perform well if applied to transition metal oxides.

Unfortunately, molecules containing O-O bonds (ozone, peroxide and molecular oxygen) are still predicted too short. We will discuss some of the reasoning that led to the adoption of the current default [1] and carry out an extensive comparison between sets.

Bibliography

- [1] J.D. Da Motta Neto, *Ph.D. Dissertation*, University of Florida, Gainesville, 1997.
- [2] J.D. Da Motta Neto and M.C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* **81**(3), 187-201 (2001).
- [3] J.E. Ridley and M.C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **32**, 111-134 (1973).
- [4] Michael C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner and U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **102**(2), 589-599 (1980).
- [5] W.W. Clark & F.C. De Lucia, *J. Mol. Spectrosc.* **60**, 332-342 (1976).
- [6] P.W. McLoughlin & C.R. Park, *J. Mol. Spectrosc.* **162**, 307-326 (1993).
- [7] T.R. Dyke, K.M. Mack & J.S. Muenter, *J. Chem. Phys.* **66**, 498 (1977).

CARACTERIZAÇÃO DOS ESTADOS ELETRÔNICOS MAIS BAIXOS DA MOLÉCULA PCI

Artur Gomes da Silva Neto (IC)*, Orlando Roberto-Neto (PQ)[†] e Francisco Bolivar Correto Machado (PQ)

*Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 12228-900, São José dos Campos, SP, Brasil (arturesn@ief.ita.cta.br)

[†]Instituto de Estudos Avançados, Centro Técnico Aeroespacial, 12228-840, São José dos Campos, SP, Brasil

A molécula PCI é formada pelo produto da fotólise de vapor de PCl_3 . O possível uso como laser desta molécula e de outros sistemas diatômicos contendo átomos de cloro e flúor, tais como PF, NF e NCl, tem motivado o interesse do estudo dessas moléculas.

Recentemente, o estado fundamental da molécula PCI foi estudado, dando ênfase à determinação da energia de dissociação [1]. Este trabalho tem como objetivo caracterizar vinte estados eletrônicos de simetrias quinteto, tripleto e singlete, os quais, de acordo com as Regras de Wigner e Witmer, no limite dos átomos separados, correspondem aos dois primeiros canais de dissociação, $\text{P}(^4\text{S}_u) + \text{Cl}(^2\text{P}_u)$ e $\text{P}(^2\text{D}_u) + \text{Cl}(^2\text{P}_u)$.

Experimentalmente, alguns estados eletrônicos já são conhecidos há algum tempo [2]. Cálculos teóricos a nível pós-Hartree-Fock foram realizados para três estados usando os métodos MP2/6-31G* e MP4/6-31G* [3] e CASSCF-MRCl/cc-pVTZ [4].

Neste estudo, utilizou-se o método interação de configurações com excitações simples e duplas à partir de um conjunto de referências (MRSDCI) e o conjunto de funções base aug-cc-pVTZ de Dunning. Para cada simetria o conjunto de referência é constituído de todas as configurações com coeficientes $\geq 0,05$ em toda região do potencial e os orbitais moleculares utilizados na expansão da função de onda são aqueles obtidos pelo método ROHF, com espaço virtual modificado pelo método "k-orbital" para o estado $X^3\Sigma^-$. As funções de onda finais são constituídas por todas as configurações selecionadas por teoria de perturbação com limiar de energia igual a 10^{-6} hartree. Em todos os cálculos, os elétrons do caroço foram mantidos congelados. Desta forma, curvas de energia potencial, momentos de dipolo, frequências vibracionais e várias constantes espectroscópicas foram calculadas.

$^3\Sigma^-$	MRSDCI/cc-pVTZ [1]	MCSCF/cc-pVTZ [4]	MCSCF+SDCI/cc-pVTZ [4]	MRSDCI/aug-cc-pVTZ [Este]
R_e (u.a.)	3,878	3,910	3,866	3,865
D_e (u.a.)	67,0	-	-	70,3

[1] R. Bravo e F. B. C. Machado, Chem. Phys. Lett., **307**, 511 (1999).

[2] K. P. Huber e G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, NY, 1979.

[3] M. T. Nguyen, Chem. Phys., **179**, 325 (1994).

[4] A. Papakondylis, A. Mavridis e A. Metropoulos, J. Phys. Chem., **99**, 10759 (1995). (FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP)

Aspectos técnicos envolvidos na construção de um *cluster* computacional

Atualpa Albert Carmo Braga (PG), Nelson Henrique Morgon (PQ)

Dep. de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, CP 6154,
Campinas S.P, CEP 13083-970 atabraga@iqm.unicamp.br

O trabalho em química teórica depende bastante de recursos computacionais, exigindo dos pesquisadores conhecimento, tanto de programas como de componentes de *hardware*, que possa facilitar suas tarefas. Este trabalho visa a trazer informações técnicas a respeito da construção e configuração de um *cluster* com vários tipos de PC's; equipamentos estes de alto desempenho e fáceis de administrar, com um custo financeiro relativamente baixo.

O cuidado que se deve ter na escolha do *hardware* pode ser exemplificado com a opção pelo processador. O Pentium 3 está ficando obsoleto; testes com o Gaussian98¹ mostram que mesmo os Athlons com *cache* L2 de 512KB, *half-speed*, são mais rápidos que Pentiums 3 Coopermine de mesmo *clock*, com *cache* L2 de 256KB, *full-speed*, demonstrando a superioridade técnica dos coprocessadores matemáticos da AMD. O alto *clock* do Pentium 4 (devido principalmente ao seu extenso estágio de *pipeline*) e seu rápido acesso a memória (resultado da organização dos dados no *cache*) não refletem sua *performance* nem seu alto preço, e.g. processadores de 1.7 GHz são superados, na maioria dos aplicativos, por Athlons 1.33 GHz.

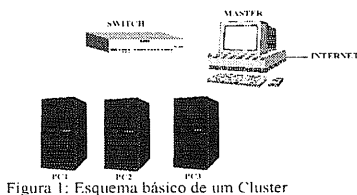


Figura 1: Esquema básico de um *Cluster*

Na Fig. 1 observa-se esquema deste tipo de equipamento, apresentando como características: **a)** O *cluster* configurado fica oculto à *internet*, usando IP's reservados a rede locais (RFC 1918), procurando-se assim diminuir o tráfego e facilitar o controle quanto à segurança na rede. **b)** Aproveita-se várias tecnologias de *hardware* (mesmo as menos desenvolvidas) usando-as de modo racional, diminuindo o custo computacional final. Para isto precisa-se de programas paralelizados (e.g. GAMESS e NWCHEM) e de uma rede estável. **c)** DQS é implementado como sistema de filas, gerenciando a submissão e execução dos cálculos de forma automática. **d)** Todo o sistema de arquivos para gravação de dados e executáveis são centralizados, "montados" por NFS (*Network File System*). Assim, os programas usados localmente por máquina são compilados e instalados uma única vez na *master*. **e)** Da mesma forma, as contas dos usuários são cópias locais daquelas na servidora, facilitando o gerenciamento. **f)** O sistema operacional escolhido, que proporciona estabilidade, confiabilidade, segurança, facilidade na construção e administração da rede, além de ser de domínio público, foi o **FreeBSD 4.3**. Cálculos comparativos demonstram que não há prejuízo algum em usar uma máquina servidora de arquivos e programas (por NFS). Pelo contrário, a possibilidade de paralelismo, aproveitamento de máquinas menos recentes, a facilidade administrativa e o baixo custo sugerem a construção de *clusters* em trabalhos científicos que exigem alto desempenho computacional.

¹Gentilmente cedidos pelo Prof. Pedro Vazquez

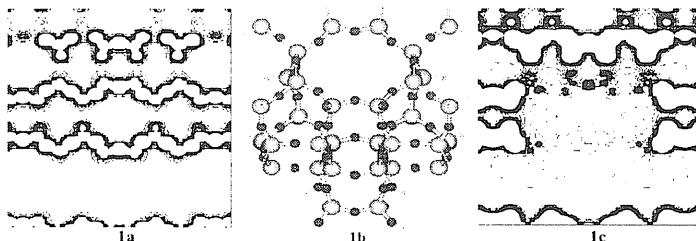
Modelagem Teórica de Estruturas do Zeólito ZSM-5

Ataualpa Albert Carmo Braga (PG), Nelson Henrique Morgon (PQ)

Dep. de Físico-Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, CP 6154,
Campinas S.P, CEP 13083-970 atabraga@iqm.unicamp.br

Introdução: Zeólitos podem ser descritos como estruturas resultantes da ligação entre sucessivos tetraedros do tipo TO_4 , T sendo Si ou Al, representado por $[(SiO_2)(AlO_2)]M_n^{n+} \cdot \omega H_2O$, onde M é um cátion de valência n . Uma estrutura zeolítica bastante empregada em processos catalíticos e de craqueamento é o ZSM-5, que possui razão Si/Al bastante alta. Cálculos teóricos para zeólitos geralmente compreendem duas técnicas, a formação de um *cluster* ou a consideração de uma supercela. Quanto ao ZSM-5, a cela unitária possui 304 átomos, inviabilizando o uso de supercelas. Já os *clusters*, por serem menores, podem ser empregados em cálculos teóricos mais sofisticados. Uma limitação de muitos trabalhos está na negligência aos efeitos do tamanho e das bordas do *cluster*. Este trabalho propõe-se a fazer uma avaliação dos efeitos da saturação por hidrogênio e do tamanho do *cluster* em função do sistema periódico total, com posterior aplicação de métodos quânticos híbridos (ONIOM) na obtenção de estruturas otimizadas e propriedades termodinâmicas (e.g. afinidade protônica, catálise de olefinas e adsorção).

Metodologia: Sabe-se que ZSM-5 possui duas redes de canais, sendo uma reta (visão 010) e a outra senoidal (visão 100); na intersecção destas ocorrem os processos catalíticos. Esta é a região onde, usando o programa CRYSTAL98, "recortou-se" o *cluster*, saturando as bordas com hidrogênios para diminuir efeitos espúrios do corte.



Resultados e Discussão: As Figs. 1a - 1c representam os resultados obtidos para a silicalita (ZSM-5, sem pontes Al-O-Si), a partir de cortes 2D dos poros em (100). A Fig. 1a representa a densidade de carga total do sistema periódico. A Fig. 1b corresponde ao *cluster* obtido e a Fig. 1c à diferença entre as densidades de carga¹. Observa-se, na parte superior do poro, o efeito dos hidrogênios adicionados como borda, enquanto a parte inferior reflete a correspondência entre o sistema não-periódico do *cluster* e o cristal propriamente dito. Cálculos semelhantes foram feitos no poro em (010), obtendo-se os mesmos resultados. Conclui-se que, para adsorção na parte inferior este *cluster* proporcionaria resultados coerentes com cálculos para sistemas periódicos; entretanto, se a parte superior do poro, tanto na visão (100), como na (010), participar de alguma forma do processo, os resultados serão altamente questionáveis.

CTPetro, CNPq, FAPESP

¹Linhas contínuas e ponto-tracejadas correspondem às diferenças positivas e zero, respectivamente. As iso-linhas diferem-se por 0,01 e 0,001 e /bohr³ para os mapas de densidade total e diferencial, respectivamente.

MECHANISM OF ANION RETENTION FROM DENSITY FUNCTIONAL CALCULATIONS: ARSENIC ADSORBED ON GIBBSITE

Augusto Faria Oliveira (IC) and Hélio Anderson Duarte (PQ)

*Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM),
Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG),
Belo Horizonte, MG, 31.270-901, Brazil
augustof@netuno.qui.ufmg.br



The increasing contamination of soils amplified the interest about the adsorptive properties of minerals, most of them responsible for the immobilisation of toxic substances. Arsenate and arsenite ions, for example, are highly toxic species, which may be present in aquatic environments as a result of geothermal activities, pesticides and dissolution of mine wastes.

Most studies of arsenic adsorption in natural environments indicated ferric oxides as the main adsorbents. However, aluminium is one of the most abundant elements on earth where it occurs mainly as silicates, oxides and hydroxides. Gibbsite $[Al(OH)_3]$ is an aluminium hydroxide with an expressive surface area and an important adsorbent of elements in surface and groundwater systems. Few investigations have focused adsorption properties of gibbsite relative to arsenic species.

In the past decades surface complexation models have been developed based on macroscopic data of sorption reactions at solid/liquid interfaces. At the present time, it is almost impossible to precisely study reactions at solid/water interfaces without spectroscopic evidence in order to understand the mechanism of adsorption at molecular level. EXAFS (Extended X-rays Absorption Fine Structure) has been used to determine the structural model of arsenic surface complex on gibbsite mineral¹. Although structural adsorption model could be purposed from the EXAFS data, the mechanism of this process at molecular level has not been fully understood.

In this work a theoretical model has been developed to study adsorption of As(V) and As(III) on the gibbsite through DFT (Density Functional Theory) calculations. The results of the adsorption of arsenate are in good agreement with the EXAFS results showing evidences that the monodentate-binuclear site of adsorption is the preferred one.

CENAPAD-MG/CO, CNPq, FAPEMIG, FINEP

¹A. C. Q. Ladeira, V. S. T. Ciminelli, H. A. Duarte, M. C. M. Alves and A. Y. Ramos; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 8, 2001, pp 1211-1217.

ESTUDO DE COMPLEXOS DE INCLUSÃO FORMADOS POR ÁCIDOS CARBOXÍLICOS EM β -CICLODEXTRINAS VIA DINÂMICA MOLECULAR

B. A. Ferreira^{1,2*} (PQ), L. R. M. Teixeira¹(IC), C. G. Durães¹(IC), F. S. Emerick²(PG), H. F. Dos Santos³ (PQ), W. B. De Almeida² (PQ)

¹FACIBIS, Unicentro Newton Paiva, Belo Horizonte, MG, Brasil, 30460-000.
* beatriz@netuno.qui.ufmg.br



² Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM), Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, 31.270-901, Brasil



³ Núcleo de Estudos em Química Computacional (NEQC), Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, MG, 36.036-330, Brasil

Ciclodextrinas (CD) são oligossacarídeos cíclicos de baixa massa molar relativa, constituídas por unidades de glicose unidas por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$, sendo os derivados com 6 (α -CD), 7 (β -CD) e 8 (γ -CD) monômeros, os mais abundantes e disponíveis no mercado.

Do ponto de vista estrutural, as CD's apresentam-se na forma de "cones truncados", possuindo caráter hidrofóbico no interior da cavidade e hidrofílico na parte externa, o que propicia a formação de complexos de inclusão e dissolução em solução aquosa de substratos hidrofóbicos. Uma das principais aplicações das CD's é na indústria farmacêutica, buscando obter novos medicamentos com características físico-químicas específicas.

Os ácidos carboxílicos 3-clorocinâmico, α -hidroxifenilacético e 3-tiofenoacético têm sido utilizados como agentes quelantes na obtenção de carboxilatos de Rh(II), os quais apresentam atividade antitumoral. Um dos principais problemas relacionados com esses compostos é a baixa solubilidade em água, o que restringe a utilização desse fármaco na terapêutica. Com o objetivo de contribuir para a melhoria da sua solubilidade e biodisponibilidade, complexos de inclusão com β -CD's têm sido investigados.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo teórico via simulações de Dinâmica Molecular (DM), dos processos de inclusão de ácidos carboxílicos em β -CD. As simulações foram realizadas a partir de estruturas otimizadas no nível semi-empírico (método AM1), utilizando o campo de força OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) implementado no pacote computacional MacroModel. Os sistemas (β -CD, ácidos carboxílicos e complexos de inclusão) foram simulados a temperatura T = 298 K durante um tempo total t = 500 ps ($\Delta t = 1$ fs) no vácuo ($\epsilon = 1$) e em meio aquoso ($\epsilon = 80$). Os efeitos do meio foram incluídos utilizando o método GB/SA (Generalized Born Surface Area), onde a energia livre de solvatação (G_{sol}) é descrita como a soma de termos não-eletrostáticos ($G_{cav} + G_{vdw}$) e eletrostáticos (G_{pol}).

Os resultados do estudo teórico da reação β -CD + S \rightarrow [β -CD...S], onde S = α -hidroxifenilacético mostraram que não houve uma significativa mudança na conformação das espécies β -CD, S e β -CD...S após a simulação DM, o que significa que a estrutura otimizada no nível semi-empírico AM1 é representativa para o equilíbrio. Não foram observadas mudanças bruscas nas energias de átomos ligados durante a simulação no vácuo e em meio aquoso, sendo que a inclusão da água no sistema não levou a variações significativas dessas contribuições. Por outro lado, as energias devido aos átomos não ligados (van der Waals e eletrostática) são as principais contribuições para a energia total do sistema, e sofrem as maiores alterações quando o solvente é incluído em todos os sistemas. As contribuições intermoleculares para o processo de solvatação revelaram a natureza associada da água ($G_{cav} + G_{vdw} > 0$). O termo G_{pol} é proporcional à constante dielétrica, mostrando uma forte interação eletrostática entre o soluto e o solvente.

Unicentro Newton Paiva, LQC-MM, FAPEMIG, CNPq

**QUANTITATIVE STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP ANALYSIS
OF PHENOLIC ANTIOXIDANTS**

Benedito Lobato¹ (PG) e Cláudio Nahum Alves² (PQ)

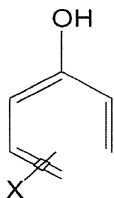
^{1,2}*Coordenação de Física, Departamento de Ensino, Centro Federal de Educação Tecnológica do Pará, CEP 66093-020 Belém, PA, Brasil.*

²*Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CP 11101, 66075-110 Belém, PA, Brasil.*

E-mail: nahum@ufpa.br

Antioxidants are of great interest because of their involvement in important biological and industrial processes. They have been found to possess anticancer, anti-cardiovascular disease, anti-inflammation and many other activities. Phenols, vitamin E derivatives and flavonoids have recently gained significant interest among various antioxidants. Many authors have attempted to elucidate the quantitative structure-activity relationship (QSAR) of antioxidants by using different physicochemical parameters like the heat of formation, the number of hydroxyl groups (OH) and Hammett σ or Brown σ^+ .

The *ab initio* (HF/6-31G*) and DFT (B3LYP/6-31G*) methods were employed to calculate a set of molecular properties (variables or descriptors) of 31 substituted phenols with antioxidant activity. The correlation between antioxidant activity and structural properties was obtained by using the multiple linear regression method. The model obtained showed not only statistical significance but also predictive ability.



X= 4-NO₂, 4-CN, 4-H, 4-Br, 4-Cl etc.

Figure 1. Structure of substituted phenols

QUANTITATIVE STRUCTURE RETENTION RELATIONSHIPS (QSRR) FOR POLYMETHYL-BRANCHED ALKANES PRODUCED BY INSECTS USING THE OPTIMAL SEMI-EMPIRICAL TOPOLOGICAL INDEX

Berenice da Silva Junkes(PG), Renata Dias de Mello Castanho Amboni(PG),
Rosendo Augusto Yunes(PQ), Vilma Edite Fonseca Heinzen(PQ)
Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus
Universitário, Trindade, CEP: 88040-900, Florianópolis-SC. Brasil.
E-mail:berenice@qmc.ufsc.br

In the last 30 years, there has been a rapidly expanding interest in the research of insect pheromones, at partially in an effort to provide new pest insect control technology[1]. Insects produce a great variety of methyl-branched alkanes, but the structural differences between them are generally quite limited. The identification of these alkanes using gas chromatography (GC) and GC- mass spectrometry(GC-MS) is very problematic. Thus, the QSRR can be used as an additional tool for the identification of these compounds during gas-chromatographic separation[2]. In a recent study, a new semi-empirical topological method (I_{ET}) was developed by Yunes and Heinzen[3] for prediction of the chromatographic retention of 157 linear and branched alkanes. In spite of the excellent statistical parameters obtained, this I_{ET} was not able to distinguish methylalkanes isomeric. This work has two primary goals: to improve the I_{ET} in order to distinguish the methyl-branched alkanes isomers and to use this topological index to predict the methylalkanes produced by insects. The retention indexes of 178 mono-, di-, tri-, and tetra-methylalkanes, determined on an apolar stationary phase, were taken from ref. 2. The regression analysis were carried out using the Origin program. To test the quality of the regression equation, the correlation coefficient (r), the coefficient of determination (r^2), and the standard deviation (SD) were utilized as a statistical parameters. It was introduced new terms in the calculation of I_{ET} , in order to represent the experimental chromatographic behavior observed for the mono-, di-, tri- and tetramethyl alkanes. The final expression to calculate the optimal semi-empirical topological index ($I_{ET(opt)}$) for polymethyl-branched alkanes is represented by:

$$I_{ET(opt)} = I_{ET} - 1/3 \{(\log n_1 + 1) + (\log n_2 + 8) + (\log n_3 + 24) + (\log n_4 + 14)\}$$

Where, I_{ET} is the semi-empirical topological index [3]; n_1 , n_2 , n_3 and n_4 are the positions of the 1st, 2nd, 3rd and 4th methyl group connected to the carbon backbone, respectively. The simple linear correlation between the experimental IR and $I_{ET(opt)}$ for the 178 methyl-branched alkanes is of excellent quality. The best linear equation is:

$$RI_{Exp} = -39.5251 + 123.1610 I_{ET(opt)}; (N=178; r=0.9999; r^2=0.9999; SD=4.31)$$

The $I_{ET(opt)}$ reflects the relative position, the number of the methyl groups connected to the carbon backbone and the length of the carbon backbone. We have shown above that the $I_{ET(opt)}$ has useful and accurate applicability to distinguish the retention indexes of methylalkanes isomers.

1- Koutek, B., Hoskovec, M., Streinz, L., et al.. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 1351-1356, 1998.

2- Katritzky, A.L., Chem, K., Maran, U., Carlson, D.A. *Anal. Chem.*, 72, 101-109, 2000.

3- Heinzen, V.H.F., Soares, M.F., Yunes, R.A.. *J. Chromatogr. A*, 849, 495-506, 1999.

QUANTUM CHEMISTRY CALCULATION AND BAND STRUCTURE OF POLYCARBONITRILE: NEW CONFORMATIONAL ASPECTS

Bernardo Laks (PQ)

Instituto de Física – UNICAMP – CEP: 13083-970 – Campinas – SP (Brazil)

* laks@ifi.unicamp.br

Jordan Del Nero (PQ)

Departamento de Física – UFPE – CEP: 50670-901 – Recife – PE (Brazil)

Rogério Custodio (PQ)

Instituto de Química – UNICAMP – CEP: 13083-970 – Campinas – SP (Brazil)

Organic conjugated polymers have received a great amount of attention over the last two decades ever since the discovery that polyacetylene, which is a very poor conductor in the pure state, could be turned into a highly conductive polymer after treatments with oxidizing or reducing agents.

The polycarbonitrile polymer is isoelectronic with the unsubstituted polyacetylene (Figure 1).

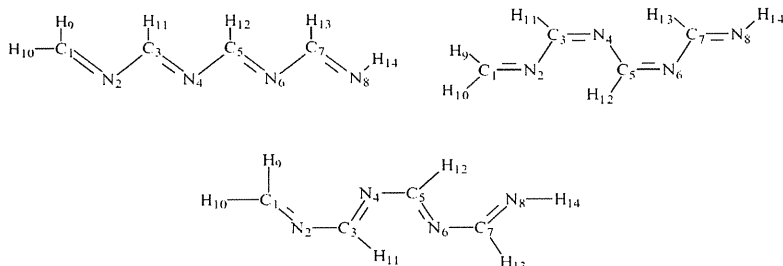


Figure 1. Schematic representation of trans, cis-trans and trans-cis of Polycarbonitrile structures, respectively.

In this work the molecular geometry of the dimer, trimer and tetramer of carbonitrile were fully optimized using semiempirical (AM1 and PM3), *ab initio* (at the Hartree-Fock level) and density functional theory (using the correlation functional of Vosko, Wilk and Nussair) were used to analyze the conformational stability of the all-trans and all-cis dimers, trimers and tetramers of polycarbonitrile. While the all-cis compounds presented a planar structure for any of the three methods, the all-trans polymer showed a strong deviation of planarity with a set of local minima in its energy surface. These results suggest that the deviations of the planarity can affect significantly the electronic properties of this polymer. Utilizing tight binding methodology coupled with *ab initio* and semiempirical methods for band structure of polycarbonitrile we found a delocalized HOMO state on the presence of polaron type defects.

UM ESTUDO MP2 E DFT DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ENERGÉTICAS DE COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO ENTRE OXIRANO-HX E AZIRIDINA-HX COM X=F, Cl, CN E CCH

Boaz G. Oliveira (PG), ^aRegiane C.M.U. Araújo (PQ), Mozart N. Ramos (PQ) e Antônio B. Carvalho (PQ)

^aDepartamento de Química–CCEN-Universidade Federal da Paraíba–58000-000–PB
E-Mail: regiane@quimica.ufpb.br

O estudo teórico de complexos de hidrogênio, R-HX, é essencial para um melhor entendimento da natureza da interação entre as espécies R e HX, a qual é crucial para a elucidação da estrutura. Entretanto, são necessários cálculos químico-quânticos de alto nível, em geral, envolvendo correlação eletrônica, MP₂, com conjuntos de base robustos, para uma descrição apropriada dos complexos de hidrogênio. Vale ressaltar que a correlação eletrônica é muito importante nos cálculos desses sistemas por considerar as forças de dispersão. A teoria do funcional de densidade, DFT, por sua vez, é uma opção mais fácil e conveniente de incluir efeitos de correlação eletrônica em sistemas no estado fundamental, com custos computacionais menos dispendiosos do que os cálculos MP₂.

O objetivo desse trabalho é explorar a performance dos cálculos DFT frente aos cálculos MP₂, utilizando o conjunto de base 6-31++G**, na investigação das propriedades estruturais e energéticas dos complexos de hidrogênio oxirano-HX e aziridina-HX com X=F, Cl, CN e CCH. Estudos experimentais de espectroscopia de microondas com FT, estabelecem que a simetria desses complexos é C_s, com a interação entre as espécies R e HX se dando através da transferência de carga do par de elétrons não-compartilhado no oxirano e aziridina para o orbital sigma antiligante do átomo de hidrogênio nas espécies HX. É estabelecido também que há uma segunda ligação de hidrogênio, mais fraca, entre os hidrogênios do oxirano e aziridina e a insaturação das espécies HCN e HCCH.

Os resultados obtidos a partir dos cálculos propostos mostram que as distâncias, R_H, e energias, ΔE, de ligação de hidrogênio MP₂ são, em geral, maiores do que os valores DFT (valores DFT entre parênteses):

- (i) Os valores de R_H para os complexos oxirano-HX correspondem a: 1,656 Å (1,628Å), 1,793 Å (1,755 Å), 2,008 Å (2,004 Å) e 2,132 Å (2,140 Å),
- (ii) Os valores de R_H para os complexos aziridina-HX são: 1,610 Å (1,588 Å), 1,641 Å (1,496 Å), 2,025 Å (1,994 Å) e 2,138 Å (2,154 Å),
- (iii) Os valores de ΔE para os complexos oxirano-HX são iguais a: 46,7 kJ.mol⁻¹ (44,4 kJ.mol⁻¹), 35,8 kJ.mol⁻¹ (29,7 kJ.mol⁻¹), 28,10 kJ.mol⁻¹ (23,3 kJ.mol⁻¹) e 19,4 kJ.mol⁻¹ (13,3 kJ.mol⁻¹) e,
- (iv) Os valores de ΔE para os complexos aziridina-HX correspondem a: 67,2 kJ.mol⁻¹ (66,3 kJ.mol⁻¹), 52,4 kJ.mol⁻¹ (51,4 kJ.mol⁻¹), 37,9 kJ.mol⁻¹ (33,0 kJ.mol⁻¹) e 25,3 kJ.mol⁻¹ (18,8 kJ.mol⁻¹),

com X= F, Cl, CN e CCH, respectivamente.

Nos dois tipos de cálculos a simetria encontrada para os complexos com oxirano e aziridina, é C_s e, ambos os cálculos mostram a formação da segunda ligação de hidrogênio, mais fraca, entre os hidrogênios dos anéis e a insaturação nas espécies HCN e HCCH.

INSTANTANEOUS NORMAL MODE ANALYSIS OF THE HYDRATED ELECTRON SOLVATION DYNAMICS

C.-Y. Yang² (PQ), Munir S. Skaf¹ (PQ), P. J. Rossky² (PQ)

¹Departamento de Físico-Química, Instituto de Química – UNICAMP. Cx. P. 6154
Campinas, SP 13083-970

²Chemistry Department, University of Texas at Austin, Austin, TX 78712, EUA
skaf@iqm.unicamp.br

The instantaneous normal mode (INM) theory of liquid state dynamics is implemented within the context of mixed quantum-classical molecular dynamics (MQCMD) simulations and applied to study the short-time solvation dynamics of the hydrated electron. Numerically suitable equations for computing the solvent dynamical matrix (Hessian) for both ground and excited electronic states are derived using analytical derivative methods of quantum chemistry. The eigenfrequencies and eigenvalues of the Hessian that underlie the INM theory are obtained by standard diagonalization. The INM formalism is applied particularly to explore details of the solvation dynamics of the electron in a bath of classical water molecules. Response functions for both upward and downward transitions computed by full MQCMD and via the INM formalism are compared with each other, showing that INMs are capable of accurately reproducing the solvation response up to ~ 100 fs. The distinct contributions from translational, rotational, librational and vibrational solvent motions to the solvation responses are analyzed using the INM solvation spectra. Contributions from first and second solvation shells are analyzed in similar fashion.

A DETERMINISTIC ALGORITHM FOR MINIMIZATION OF POTENTIAL ENERGY OF MOLECULES

Carlile Campos Lavor (PG)
Nelson Maculan (PQ)

Programa de Engenharia de Sistemas e Computação – COPPE
Universidade Federal do Rio de Janeiro
C.P. 68511 CEP: 21945-970 Rio de Janeiro – RJ
e-mail: carlile@cos.ufrj.br

The number of possible conformations of a molecule depends on the number of the freely rotating bonds. One of these conformations, the most stable one, is of particular importance because it dictates most of the properties of the molecule. Experimental evidence shows that in the vast majority of cases the most stable conformation corresponds to the one involving the global minimum potential energy of the molecule.

The problem of minimizing molecular potential energy functions is an instance of a global optimization problem. Computing the global minimum of these functions is very difficult because they have a very large number of local minima which grow exponentially with problem size. Most of the methods that have been developed to this problem are stochastic or heuristic methods and do not guarantee that the global minimum has been found.

In this work, we use a deterministic algorithm based on a *branch and bound method* that applies techniques of *interval analysis* to provide the bounds. Then, we can guarantee that the global minimum is found.

A branch and bound algorithm generally alternates between two main steps: *branching*, which is a recursive subdivision of the set S that contains the global minimizer, and *bounding*, which is the computation of lower and upper bounds for the global minimum of the function f in a subregion of S . Subregions where the lower bound for f is greater than the current upper bound for the global minimum of f can be discarded, because they cannot contain a global minimizer.

Interval analysis, also known as interval arithmetic, is a model for numerical computation where each real quantity is represented by an interval of floating-point numbers. These intervals are added, subtracted, multiplied, divided, etc., in such a way that each computed interval is guaranteed to contain the (unknown) value of the corresponding real quantity.

Traditional global optimization algorithms can sample the function to be minimized at only a finite number of distinct points. Hence, there is no way of knowing whether the function drops to some unexpectedly small value between sample points. On the other hand, interval analysis provides bounds for a function over a continuum of points, including those that are not finitely representable.

Finally, using a test function similar to the function used in molecular mechanics, the proposed approach was successfully applied to example problems involving up to 30 atoms.

MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF THE COMPLEX Pb(II) - 2-AMINE-METHYL-18-CROWN-6-ETHER IN WATER.

Carlos Frederico de Souza Castro (PQ) and Sílvia Keli de B. Alcanfor (PQ)
Curso de Química. Universidade Católica de Brasília. Q.S. 07, Lote 1, EPCT –
Águas Claras, Taguatinga – DF. CEP: 72030-120. email: fred@ucb.br

keywords: molecular dynamics, crown ether, host-guest system, mndo/d.

One of us (Alcanfor) has developed Pb(II) sensitive electrodes for direct potentiometric detection in water. Such electrodes follow a host-guest model.

The quelant agent chosen was 2-aminemethyl-18-crown-6-ether, which was immobilized upon a suport material in an indirect way throught glutaraldehyde, using comercial grafitte as suport material for the electrodes.

Our main purpose is to obtain insight on the molecular dynamics occurring between the crown ether and the analite Pb(II) to better understand the ongoing process at molecular level.

All investigations were done by molecular dynamics simulations, using the HyperChem molecular software, version 5.02.

To simulate the electrode surface, a three glutaraldehyde monomer part was chosen, with an quelant agente crown ether bonded to the central monomer.

This structure was minimized at mndo/d semi-empirical level and submitted to molecular dynamics at 300 K for 50 ps, using the amber94 force field and the final structure was minimized again at mndo/d level. The atomic charges used were calculated at mndo/d semi-empirical level.

The final structure obtained was used to simulate the complexes with Li(I) and Pb(II). The water solvent was simulated with about 220 water molecules. All structures obtained at the end of the molecular dynamics simulation were minimized at the mndo/d level.

An special atention was drawn upon possible hydrogen bridges in case they apeared.

By the structures obtained we noticed the formation of hydrogen bridges between water molecules and oxigens atoms of the carbonils in the glutaraldehyde. But no hydrogen bridges were observed between the crown ether oxigens.

Such fact lead us to conclude that the water solvent must not have great participation in the stabilizaton of the complex formed between the quelant agent crown ether and the Li(I) or Pb(II).

PEROXYACETYL NITRATE ATMOSPHERIC FORMATION STUDY AT G3 LEVEL

Carlos Frederico de Souza Castro (PQ)

Curso de Química, Universidade Católica de Brasília, Q.S. 07, Lote 1, EPCT –
Águas Claras, Taguatinga – DF. CEP: 72030-120. email: fred@ucb.br

The atmospheric chemistry of alcohols has become increasingly significant in the context of urban air quality as they are used vehicle fuel. Brazil is the only country where a large-scale alcohol fuel program has been implemented. We use an ethanol-gasoline mixture, which contains about 24% of ethanol.

Several studies indicate the formation of peroxyacetyl nitrate, acetaldehyde and formadehyde from oxidation of ethanol in the atmosphere. Specially peroxyacetyl nitrate has receive attention due to its adverse effects on human health.

Our purpose is to investigate the energetics of ethanol oxidation leading to peroxyacetyl nitrate, acetaldehyde and formaldehyde formation.

The mechanism involving such oxidation have been reviewed by Grosjean¹.

Our calculations were done at G3 level using the Gaussian98 for Windows molecular program.

Table 1. Reaction enthalpies at G3 level.

Formed species	ΔH_f (kcal.mol ⁻¹ at G3 level)
CH ₃ CH ₂ O	417.80
CH₃CHOH	406.73
CH ₂ CH ₂ OH	414.24

The mechanism initiates by the H-atom abstraction reaction with OH and ethanol. There are three possible pathways and their reaction enthalpies are shown in Table 1. The most probable one leads to the formation of an α -hydroxyalkyl radical that originates acetaldehyde which in turn decomposes to formaldehyde and peroxyacetyl nitrate as final products².

The production of acetaldehyde occurs with a reaction enthalpy equal to 501.93 and accounts for 76 to almost 100% of aldehydes formed in the combustion of ethanol fuel. Formaldehyde is produced with a reaction enthalpy of 730.06 kcal.mol⁻¹ and peroxyacetyl nitrate with 829.19 kcal.mol⁻¹.

References.

- Grosjean, D. J. *Braz. Chem. Soc.* **1997**, 8, 433-442.
- Pereira, P.A. P. e Andrade, J. B. de. *Quimica Nova*, **1998**, 6, 744-754.

THEORETICAL STUDY OF DIPHOSPHINE LIGANDS

Carlos Henrique F. Almeida(PG), Sérgio de Paula Machado(PQ)
and Juan Omar Machuca-Herrera (PQ)

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do
Rio de Janeiro
carrigue@iq.ufrj.br

Diphosphine ligands have a large applicability in chemistry. When these compounds are coordinated to nickel, the complexes act as precursors in some organic catalytic reactions^{1,2}. The understanding of the coordination chemistry process involving diphosphine ligands and metal centers has been generated some studies^{3,4} and based on this interest, we will present a study of some diphosphine ligands using a combination of RHF-MP2 level ab initio calculations, with 6-31+G(d) and 6-31G(d) basis set. All calculations were carried out in a Pentium II 450 Mhz computer with FreeBSD 4.X operation system, using GAMESS program.

In this work, the geometry optimization was done in two possible diphosphine conformations: the first favorable to the coordination with the PH₂ group in symmetric position as a bidentate ligand (syn conformation); the second considering the repulsive force between the lone pairs placing the group PH₂ in an antisymmetric situation to each other (anti conformation).

Considering the calculation level used in this work, two models of simple diphosphines were created, all of them with hydrogen atoms, one containing two carbon atoms with sp² hybridization in the chain between the phosphorus atoms (model A), and the second with two carbon atoms with sp³ hybridization (model B). The table presents the energy values calculated for the structures with their respective differences.

Table : Total energy values (hartree) and ΔE of model A and model B compounds.

	E _A (anti)	E _A (syn)	$\Delta E_{\text{SYN-ANTI}}$	E _B (anti)	E _B (syn)	$\Delta E_{\text{SYN-ANTI}}$
MP2/6-31+G(d)	-761.087979	-761.083678	0.0043	-762.286082	-762.265254	0.02084
MP2/6-31G(d)	-761.077705	-761.073738	0.00397	-762.278130	-762.257396	0.02074

The energy results showed that the anti conformation is more stable than the syn conformation, although the analysis of the HOMO orbitals indicate that the coordination to a metal center is more favorable in the syn conformation than the anti conformation, once the first shows a no bonding character and the second presents a bonding character between phosphorous atoms and the carbon chain.

REFERENCES:

- ¹ Rahn, J. A.; Delian, A.; Nelson, J. H. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 215.
- ² Mastroianni, P. & Sacco, A.; *J. Chem. Soc. Dalton trans.* **1994**, 2761.
- ³ Sadler, P. J. & Jarrett, P. S.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2098.
- ⁴ Oberhauser, W.; Bachmann, C.; Brüggeller, P.; *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, *238*, 35.

APLICAÇÃO DE DFT/GIAO NO ESTUDO DO DESLOCAMENTO QUÍMICO DE ¹³C DE α-HALO-CÂNFORAS.

Carlos Kaiser (PQ)^{a*}, Roberto Rittner (PQ)^b e Teodorico C. Ramalho (PG)^c

^aInstituto de Química, UFRJ, Ilha do Fundão, CT, Bloco A, sala 605, Caixa Postal 068556, 21941-972 Rio de Janeiro-RJ; ^bInstituto de Química, Unicamp, Caixa Postal 6154, 13083-970 Campinas-SP;

^cDept. de Química, IME, Pça. Gen. Tibúrcio 80, Praia Vermelha, 22290-270 Rio de Janeiro-RJ

*kaiser@iq.ufrj.br

O efeito de α-substituintes no deslocamento químico de carbono-13 (δ_c) em RMN de compostos carbonilados, são normalmente bem justificados como consequência dos efeitos eletrônicos e estéricos dos substituintes. No entanto, ainda não há uma explicação razoável para o efeito da não-aditividade nas posições α_x e β_{CO} , ou seja há um desvio considerável (sempre de proteção ou blindagem) quando comparamos compostos carbonílicos α-substituídos com estruturas similares (compostos substituídos não carbonilados). O presente trabalho tem por objetivo estudar o efeito de α-halo-substituintes (X = Flúor e Cloro, *endo* e *exo*) no deslocamento químico das posições C-2 e C-3 da cânfora (Figura 1), através de cálculos DFT/GIAO que já demonstraram ser uma excelente ferramenta para a estimativa e entendimento de δ_c . [1-3]

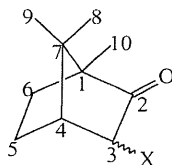


Figura 1. α-halo-cânfora.

As estruturas foram inicialmente otimizadas utilizando-se DFT, B3LYP/6-31G*. Os tensores magnéticos foram calculados pelo método GIAO com bases B3LYP/6-31G**(d,p) em ppm relativos ao TMS calculado no mesmo nível (Tabela 1). As interações entre os orbitais foram estudadas por cálculo de NBO (*Natural Bond Order*). [2-4]

Tabela 1. Deslocamento químico calculado e observado (ppm) para a cânfora.

Composto	Observado (C-2)	Calculado(C-2)	Observado (C-3)	Calculado(C-3)
Cânfora	214,43	210,92	42,60	42,43
F- <i>exo</i>	209,93	209,93	92,22	95,10
F- <i>endo</i>	209,32	209,13	90,91	94,02
Cl- <i>exo</i>	209,64	209,93	58,85	60,68
Cl- <i>endo</i>	208,45	206,03	60,65	61,32

Os resultados obtidos com DFT/GIAO utilizando-se B3LYP/6-31G**(d,p) forneceram um erro médio de 5 ppm em relação aos valores de deslocamento químico de ¹³C encontrados na literatura para a cânfora e derivados [1]. O efeito da não aditividade nos carbonos C-2 e C-3 é bastante intrigante e, pelos resultados obtidos, sugere ser devido a uma acentuada interação existente entre os orbitais $\pi_{C=O}/\sigma^*_{C-X}$ nos derivados α-substituídos da cânfora.

1. Kaiser, C. R., Basso, E. A., Rittner, R.; *Magn. Reson. Chem.*, **2001**, 39, *in press*.
2. Smith, W. B.; *Magn. Reson. Chem.*, **1999**, 37, 103.
3. Kupka, T., Pasterna, G., Lodowski, P., Szeja, W.; *Magn. Reson. Chem.*, **1999**, 37, 421.
4. Salzner, U., Schleyer, P. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10231.

CÁLCULO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO RELATIVO DE INIBIDORES DE TROMBINA VIA PERTURBAÇÃO DA ENERGIA LIVRE

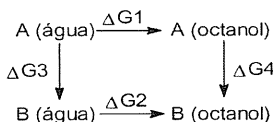
César Augusto Fernandes de Oliveira (IC), Cristiano Ruch Werneck Guimarães (PG) & Ricardo Bicca de Alencastro (PQ)

Laboratório de Modelagem Molecular, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

A trombina, uma serina protease responsável pela conversão de fibrinogênio em fibrina, é o mais potente estimulante conhecido da agregação plaquetária. Novos inibidores de trombina com alta afinidade *in vitro*, porém baixa eficácia, tem sido propostos recentemente. Uma forma de avaliar o caráter hidrofílico ou hidrofóbico de uma determinada substância é o logaritmo de seu coeficiente de partição ($\log P$). Construímos, um modelo teórico para o cálculo do coeficiente de partição relativo ($\Delta \log P$) de inibidores de trombina considerando-se o ciclo termodinâmico abaixo, em que:

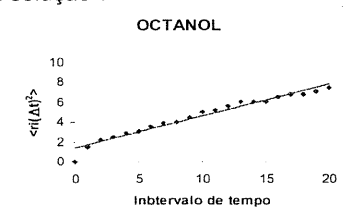
$$\Delta G_2(B) - \Delta G_1(A) = \Delta G_4(\text{sol. sat. octanol}) - \Delta G_3(\text{água}) = -RT 2,3 \Delta \log P.$$

Ciclo termodinâmico



Para o cálculo da diferença de energia livre envolvida na transformação do composto A no composto B em água e na solução saturada de água em octanol utilizou-se o algoritmo de integração termodinâmica de diferença finita (FDTI) contido no módulo *Discover* 2.9.7 do programa *InsightII*. Em etapas preliminares deste trabalho, validamos o 1-octanol no estado líquido através do cálculo de propriedades termodinâmicas como densidade e entalpia de vaporização (ΔH_{vap}). Uma nova metodologia baseada em procedimento de ineficiência estatística foi desenvolvida para obtenção de cargas parciais que melhoraram a descrição eletrostática do 1-octanol em solução¹.

A solução saturada de água em 1-octanol foi obtida acrescentando-se moléculas de água ao 1-octanol líquido, na fração molar experimental de 0,25, à temperatura de 298K e pressão 1 bar. Esta solução foi caracterizada estruturalmente por funções de distribuição radial e validada através da comparação dos valores calculados com os valores experimentais de propriedades como o coeficiente de auto-difusão da água e do octanol e o volume molar da solução. O coeficiente de auto-difusão D , é obtido do gráfico *mean squared displacement* versus tempo t.



	Volume(A ³ /sistema)	D _{octanol} (cm ² /s)	D _{água} (cm ² /s)
Calculado	34850	0,55x10 ⁻⁵ (oct puro)	0,52x10 ⁻⁵ (água pura)
Experimental	34100	0,18x10 ⁻⁵ (oct puro)	2,30x10 ⁻⁵ (água pura)

No estágio atual, estamos calculando o coeficiente de partição relativo de derivados da benzamida, candidatas a ação anti-trombótica.

A DOCKING APPROACH FOR THE DEPOSITION OF PERYLENE DERIVATIVES ON A WATER SURFACE

C. B. Oliveira (PG)*, M. Trsic (PQ)*, I. Caracelli (PQ)**, C. J. L. Constantino (PQ)***, P. A. Antunes (PG)*** and R. F. Aroca (PQ)***

*Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Cx. Postal 780, São Carlos, SP, 13560-170, Brazil
e-mail: cintia@iqsc.sc.usp.br

**Laboratório de Cristalografia, Estereodinâmica e Modelagem Molecular (LaCrEMM)-DQ UFSCar, Cx Postal 676, São Carlos, SP, 13565-905, Brazil

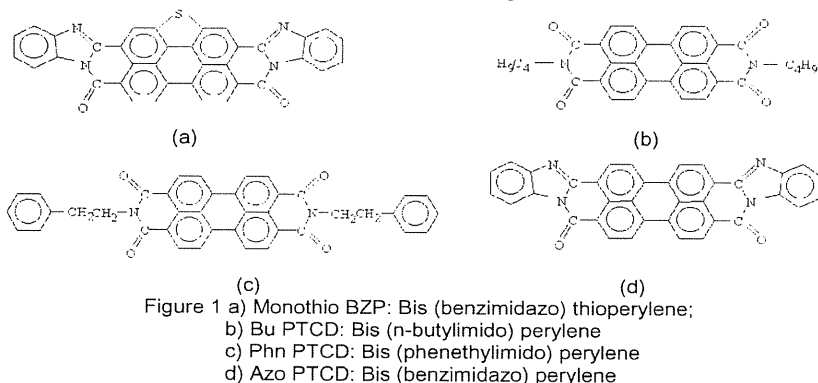
***Materials and Surface Science Group, School of Chemical Sciences, University of Windsor, Windsor, On. N9B 3P4 Canada

The properties of technological interest of the mono and diimido perylene derivatives appear when Langmuir-Blodgett or another kind of film is produced with these compounds. The substituents attached to the ends of the chromophore do not affect directly the properties of the molecules but they can interact strongly with the water layer under the film, lifting the molecules to some degree with respect to the aqueous plane. This geometrical change can favor the excimer emission appearance.

The rigid docking method was designed for the study of the insertion of a drug molecule in a protein receptor site. Here we undertake the task to use this methodology to view the arrangement of the perylene derivatives when they form a monolayer on a water surface. We give special attention to the spatial arrangement of a deposited perylene molecule and to the orientation of a second perylene molecule with respect to the first one. Thus, initially, a frozen water box plays the role of "receptor" and the perylene derivative of the "drug". For the study of the interaction of the second perylene derivative, the previous resulting water plus perylene arrangement take the role of "receptor".

We aim to test the versatility of the docking method and to have an estimate of possible favorable arrangements for the appearance of excimer emission.

The perylene derivatives studied are shown in Figure 1.



The docking method was very efficient to preview the perylene derivatives behavior with respect to the water layer and it was possible to establish a new application for this method, commonly used just for proteins.

**OBTENÇÃO DOS CONFÔRMEROS MAIS ESTÁVEIS DA
(β -1,4) β -LACTOSE**

Clarissa Oliveira Silva(PQ) e Marco Antonio Chaer Nascimento(PQ)
Departamento de Físico-química, Instituto de Química, UFRJ, CT, bloco A, sala412.
Cidade Universitária, Rio de Janeiro – RJ – 21949-900
clarissa@chaer.iq.ufrj.br

Presentes em todos os organismos vivos, os sacarídeos desempenham função estrutural, de reserva, e principalmente de produção de energia. Para melhor entender as funções de um composto em qualquer processo químico ou bioquímico, o primeiro ponto a ser investigado é sua estrutura. Assim sendo, a obtenção de estruturas termodinamicamente estáveis é geralmente o ponto de partida de muitos estudos tipo estrutura-atividade.

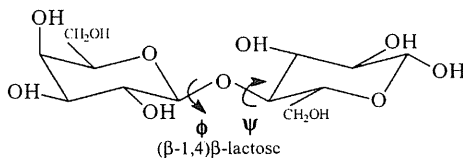
Geralmente, na abordagem dos problemas químicos ou bioquímicos que envolvem a obtenção da(s) estrutura(s) de um dissacarídeo, são utilizados procedimentos de mecânica e dinâmica moleculares, por tratarem-se de sistemas de dimensões consideráveis com uma superfície de energia potencial com alta densidade de mínimos¹.

Entretanto, como muitas interações presentes em carboidratos (ligação hidrogênio e efeito anomérico) são dificilmente descritas na correta extensão através de campos de força², propõe-se aqui uma metodologia puramente ab-initio para a obtenção dos confôrmeros mais estáveis de dissacarídeos em solução.

Esta metodologia vem primeiramente apresentada e testada para a (β -1,4) β -lactose, porém pretende-se que seja estendida a outros dissacarídeos com ligação glicosídica do tipo 1,4 e 1,1.

Os confôrmeros obtidos foram os seguintes:

Confôrmero	ϕ	ψ
A	207°	162°
B	172°	197°
C	142°	225°
D	237°	305°
E	207°	347°



¹ R. J. Woods, *Glycoconjugate J.* (1998) **15**, 209-216.

² S. Pérez, A. Imberty, S. B. Elgensen, J. Gruza, K. Mazeau, J. Jimenez-Barbero, A. Poveda, J. F. Espinosa, B. P. van Eyck, G. Johnson, A. D. French, M. L. C. E. Kouwijzer, P. D. J. Grootenuis, A. Bernardi, L. Raimondi, H. Senderowitz, V. Durier, G. Vergoten, K. Rasmussen. *Carbohydr. Res.* (1998) **314**, 141-155.

COMPUTATIONAL SIMULATION OF THE METAL ION ADSORPTION ON ORGANIC SUBSTRAT

Claudia de Figueiredo Braga (PG) and Ricardo Luiz Longo (PQ)

Departamento de Química Fundamental – CCEN
Universidade Federal de Pernambuco
Recife – PE - Brazil – CEP: 50670-901
e-mail: claudiafb@bol.com.br

Recently efforts have been made to develop the process of metal accumulation by biomass into technique for treatment of toxic metal-bearing industrial effluents. For marine algae it is has been established that alginates play a key role in the metal ion adsorption.

Simulations have been performed on the two regular glycuronans: α -L-(1 \rightarrow 4) polyguluronic, β -D(1 \rightarrow 4) polymannuronic. A conformational study has been performed with the AMBER force field designed for saccharides.

The most stable conformes were then used to develop force field parameters for the interaction with metal ions, in particular, Pb^{2+} (Figure 1) *Ab Initio* methods (B3LYP/6-31G and MP2/6-31G) have been used to provide geometry and interaction energy data for the force field parametrization.

The force field will then be used with molecular dynamics (MD) and Monte Carlo (MC) methods for estimating the diffusion coefficients of the metal ions and the thermodynamic perturbation theory will be used to compute the binding constant to be used into the equilibrium adsorption isotherm.

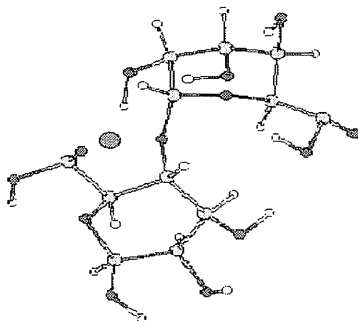


Fig. 1 Model Molecular used for the evaluation of the conformational features of Pb^{+2} in acid glucuronic.

**DYNAMICS OF POLARONS AND BIPOLARONS WITH INTERCHAIN COUPLING
IN CONJUGATED POLYMER**

Cleber da Silva Pinheiro (PG), Geraldo Magela e Silva (PQ)

Instituto da Física, Universidade de Brasília, CP 04455, Brasília-DF, CEP 70919-970
cleber@fis.unb.br

The interchain charge transfer and interactions of two parallel chains are studied numerically through the dynamics of charged polaron and bipolaron in the presence of an electric field by using the Pariser-Parr-Pople model combined with the Su-Schrieffer-Heeger model. The electron-lattice coupling and the Brazovskii-Kirova-Type symmetry-breaking interaction are introduced in the present model. The electric field is introduced in terms of a time-dependent vector potential which is included in the Hamiltonian through a Peierls substitution of the phase factor to the transfer integral. The charge-transfer probability between charged polarons and bipolarons belonging to neighboring chains is determined by the numerical resolution of the equations of motion within the Unrestricted Hartree-Fock Approximation. The effects of confinement on the polaron and bipolaron motion are determined.

CNPq

A CHARACTERISTIC GROUP SCALE FACTOR METHOD FOR CALCULATING VIBRATIONAL FREQUENCIES

Cleber N. Borges (PG) e Roy E. Bruns (PQ)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP6154, 13083-970
Campinas, SP

Scale factors have long been proposed to correct vibrational frequencies calculated from quantum chemical wave functions in order to obtain better agreement with experimental values. The scale factor thus corrects inaccuracies in theoretical results owing to defects in wave functions as well as to those arising from the harmonic oscillator approximation. Most attempts center on obtaining average scale factors for each type of wave function using results from a large selection of molecules.

The objective here is to determine individual scale factors for characteristic groups of large molecules by performing model calculations on similar but smaller molecules. The vibrational frequencies of HC_3N are estimated using theoretical values and scale factors obtained from HCN and C_2H_2 .

Wave functions for HCN , C_2H_2 and HC_3N were calculated according to a 2^4 factorial design. The following factors and levels were investigated: 1) B3LYP or MP2 correlation electron treatment, 2) 6-31G or 6-311G basis set, 3) inclusion of polarization functions or not and 4) inclusion of diffuse functions or not.

One unexpected result is that some wave functions at the MP2 perturbation level without polarization orbitals in the basis set are incapable of determining the correct linear geometries for C_2H_2 and HC_3N . Even though this did not affect the quality of scale factors calculated for high frequency vibrations their scale factors for vibrations below 1000 cm^{-1} are not reliable. No problems were detected for the B3LYP wave functions.

The proposed method works exceptionally well for the CH stretching vibrations which are the ones expected to show the largest anharmonicity contributions. Values calculated for the ν_1 - ν_6 frequencies for HC_3N , 3325, 2264, 2029, 867, 653 and 576 cm^{-1} are in excellent agreement with the experimental values of 3327, 2272, 2077, 863, 664 and 498 cm^{-1} . The method is expected to provide even more accurate results as the quality of the wave function improves since anharmonic effects are expected to become the increasingly dominant cause of discrepancies between theoretical and experimental values. Furthermore the model calculations result in only a small increase in cpu time when compared with the time used in calculations for the molecule(s) of interest.

ESTUDO TEÓRICO DAS POLARIZABILIDADES DE OLIGÔMEROS DE POLIACETILENO COM UM ÁTOMO DE BORO INCORPORADO

Cristiano de Siqueira Esteves (IC), Leonardo Bruno Assis Oliveira (IC), Tertius Lima da Fonseca (PQ) e Marcos Antônio de Castro (PQ)

Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, 74001-970, Goiânia, Goiás, Brasil

E-mail: tertius@fis.ufg.br

Ultimamente as propriedades ópticas de polímeros orgânicos conjugados têm sido estudadas, tanto teórica como experimentalmente, porque esses compostos formam uma classe promissora de materiais orgânicos com características interessantes para aplicações em dispositivos eletroópticos e fotônicos. Estudos teóricos têm demonstrado que mudanças na geometria desses sistemas causadas pela presença de grupos doadores e aceitadores de elétrons e/ou defeitos conformacionais carregados podem aumentar substancialmente suas polarizabilidades. Neste trabalho, usando o método de Hartree-Fock com o conjunto base 6-31G, investigamos a influência da incorporação de um átomo de boro sobre a polarizabilidade linear e a segunda hiperpolarizabilidade de oligômeros de poliacetileno. As estruturas conjugadas idealizadas são representadas pela série $C_{2n}BH_{2n+3}$, com $2 \leq n \leq 15$. As mudanças estruturais devidas à presença do átomo de boro foram obtidas otimizando completamente a geometria de cada oligômero. Com o objetivo de se obter uma melhor compreensão das relações entre propriedades estruturais e ópticas dessas cadeias, calculamos o grau de alternância entre os comprimentos de ligações (BLA) definido como a média das diferenças entre a ligação BC e as ligações CC consecutivas. Os resultados para o BLA indicam a presença de duas famílias distintas para a série considerada. As componentes longitudinais das polarizabilidades foram determinadas através do método de campo finito a partir das geometrias otimizadas. Os resultados mostram que existe uma correlação entre as mudanças no BLA e as polarizabilidades em função do crescimento da cadeia. Em particular, a segunda hiperpolarizabilidade de cadeias com n par tem sinal positivo, enquanto que para cadeias menores com n ímpar o sinal é negativo. Todos os cálculos foram realizados usando o programa GAUSSIAN 94.

THE MODIFIED ELECTRON MASS CORRECTION IN THE GENERALIZED VALENCE BOND APPROACH

Cristina Porto Gonçalves (PG), José Rachid Mohallem (PQ)

Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais, Departamento de Física, ICEx,
Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 30123-970, Belo Horizonte, MG, Brasil

In recent papers [1,2], we presented the modified electron mass approach (MEMA) for the calculation of adiabatic potential energy curves of one and two-electron molecules isotopomers of hydrogen atoms. The adiabatic correction appeared as a term to be added to the usual Born-Oppenheimer energy, that corresponds to a finite nuclear mass effect that is exact at the separated atom limit. This corresponds to the mean value of the electronic kinetic energy operator divided by the nuclear mass taken relatively to a 1s STO centered on each hydrogen atom. Recently [3] we argued that the appropriate method to extend MEMA to larger systems is the generalized valence bond (GVB) method. It becomes important to check whether the modified electron mass correction can be obtained with the atomic GVB orbital instead of just the STO orbital. We calculate the correction with the GVB orbital for the H₂ molecule and compare it with our latter results and with "exact" results from reference [4]. We also check the quality of our results with the virial theorem.

1. J. R. Mohallem, *J. Phys. B. At Mol Opt. Phys.* **32**, 3805 (1999).
2. J. R. Mohallem, F. Rolim and C. P. Gonçalves, *Mol Phys.* **99**, 87 (2001).
3. C. P. Gonçalves, F. Rolim, V. C. Mota and J. R. Mohallem, *Theochem*, in press.
4. L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **99**, 1851 (1993).

Supported by CNPq.

DIFUSÃO DE ÍONS EM ÁGUA. ESTUDO UTILIZANDO DINÂMICA MOLECULAR

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

Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos – São Carlos – SP.
e-mail: cris@qt.dq.ufscar.br

A difusão, definida como o fluxo de matéria devido a um gradiente de concentração, está relacionada com o movimento aparentemente randômico das partículas de um sistema¹. De maneira geral o comportamento difusivo de uma substância pode ser quantificado através de seu coeficiente de difusão¹. Em anos recentes, com o desenvolvimento de metodologias para estudar o comportamento da matéria a nível molecular, estudos têm sido realizados para relacionar, no sistema de interesse, o coeficiente de difusão com detalhes da estrutura atômica. O cálculo do coeficiente de difusão a partir da descrição molecular de um sistema implica necessariamente no conhecimento das coordenadas das partículas em função do tempo. Desta forma, o método de Dinâmica Molecular² (DM) é a técnica de simulação computacional adequada para estudo da difusão em sistemas moleculares modelo.

Neste trabalho, simulações de DM foram realizadas para estudo da difusão dos íons Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- , Cl^- , Br^- e do par iônico Na^+Cl^- em água. As simulações, realizadas com o programa Tinker, foram conduzidas no *ensemble* canônico NVT a 25°C e volume definido pela densidade experimental da água. Para tratamento das interações eletrostáticas, de longo alcance, foi utilizado o método soma de Ewald. As moléculas de água foram representadas segundo o modelo SPC, compatível com o campo de força OPLSAA, utilizado para representação dos íons.

A partir do conhecimento das trajetórias, efetuou-se o cálculo do coeficiente de difusão (D) das espécies no meio e um estudo estrutural dos sistemas. Resultados obtidos para D apresentaram excelente concordância com dados experimentais³ (Tabela 1) mostrando o grande potencial do método de DM para estudo da difusão.

Espécie	D Calculado (cm^2/s)	D Experimental (cm^2/s)
F^-	$1,913 \times 10^{-5}$	$1,475 \times 10^{-5}$
Cl^-	$1,856 \times 10^{-5}$	$2,032 \times 10^{-5}$
Br^-	$1,112 \times 10^{-5}$	$2,080 \times 10^{-5}$
Li^+	$2,461 \times 10^{-5}$	$1,029 \times 10^{-5}$
Na^+	$2,240 \times 10^{-5}$	$1,334 \times 10^{-5}$
K^+	$2,102 \times 10^{-5}$	$1,957 \times 10^{-5}$

1- Cussler, E.L. *Diffusion, Mass Transfer In Fluids Systems*. 2^a Ed. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

2- Rapaport, D.C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

3- Lide, D.R. (Ed.). *Handbook of Chemistry and Physics 78th edition*. CRC Press, Florida, 1997-1998.

**REVISITANDO A DERIVAÇÃO DE PARÂMETROS
ELETROSTÁTICOS EM CAMPOS DE FORÇA PARA
CARBOIDRATOS**

Pereira, Cristina S. (PG)¹; Freitas, Luiz C. G. (PQ)¹; Lins, Roberto D. (PQ)²

¹Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - São Carlos – SP

²Department of Physical Chemistry - ETH Zürich - Zürich, Switzerland

e-mail: cris@qt.dq.ufscar.br

Ciclodextrinas são oligossacarídeos cíclicos constituídos por unidades de α -D-glicose, unidas através de ligações glicosídicas α -(1-4). Esta organização molecular gera uma estrutura cônica característica, apresentando uma superfície exterior hidrofílica e uma cavidade interior hidrofóbica. Em consequência desta

CÁLCULO DE SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL PARA A MOLÉCULA DE H_3^+ USANDO O MÉTODO GENERALIZED SIMULATED ANNEALING.

Curt Max A. Panisset¹(PG), Joaquim J. S. Neto² (PQ) e Kleber C. Mundim³ (PQ).

^{1,3} Instituto de Química – Universidade de Brasília, CP 04478, Brasília (DF)

² Instituto de Física – Universidade de Brasília, CP 04455, Brasília (DF)
curtmax@unb.br

Fazendo-se uso do método Generalized Simulated Annealing (GSA) ajustou-se uma superfície de energia potencial (SEP), analítica, sobre uma distribuição discreta de pontos, calculados via métodos *ab-initio* para a molécula de H_3^+ . Esta superfície foi usada na descrição das propriedades dinâmicas de processos reativos. Sabe-se que o conhecimento da SEP permite estudar os movimentos nucleares numa dinâmica molecular.

Mostrou-se que os resultados obtidos, nesta nova metodologia, são compatíveis com os melhores resultados conhecidos na literatura. Mostrou-se também a viabilidade e eficiência do método GSA no mapeamento da hiper-superfície de energia potencial.

CNPQ, FINEP-CTPETRO

RELATIVISTIC METHOD TO GET EXACT SOLUTIONS FOR MANY-BODY PROBLEMS: APPLICATION TO THE H_2^+ MOLECULE.

Daniel Lima Nascimento(PG) and Antonio Luciano de A. Fonseca(PQ)
Instituto de Física – UnB, C.P. 04455, Brasília-DF, CEP 70919-970
alaf@fis.unb.br

We present a new method for solving many body-problems which starts from the direct quantization of the relativistic space-time metric function. The main advantage of this method, in comparison with the non-relativistic quantum methods usually employed, which need ad hoc corrections, are:

- It is not necessary to take into account the spins of the particles, since such effects automatically arise in the solutions of the wave equations; these equations come, for the H_2^+ problem, from an analysis of the two body problem in the frame of the system center-of-mass, in fact consisting of a couple of Klein-Gordon-like equations. The method is self-consistent in the wave functions and in the field potentials.
- This method allows getting, besides the average values for energies and radii, the very charge distribution, which has generated the potentials, which by its turn causes the motion itself.
- It allows the generation of everywhere finite potentials, what eliminates the problems relative to an infinite self-energy and hence turns the renormalization process unnecessary.
- It is not necessary to suppose that the electron mass is too small in comparison to the nuclei masses.
- Every possible degrees of freedom in molecular problems, together with the respective energy contributions, arise naturally here, that is, rotation, vibration, precession and nutation; therefore it is not necessary to make use of perturbative or variational techniques to get them.
- A remarkable feature of this method (which allows the use of effective geometrical models, as well as a visual picture of them, e.g., the rigid rotor model), is to allow to get, very closely, in effective terms, the results that would be obtained in Classical Mechanics with similar potentials.

Finally, although the model does not yield remarkable quantitative improvements in the H_2^+ case, it brings substantial qualitative advantages, which will in the future allow exact applications to the cluster system H_n^+ . In such a system it is expected the average electron velocity to become much less negligible in comparison with light speed than in ordinary molecular systems, therefore relativistic corrections becoming quite important.

**A STUDY OF THE INTENSE ELECTRONIC ABSORPTION
TRANSITION OF THE β -CAROTENE MOLECULE IN SOLVENTS**

Daniel Trzesniak⁽¹⁾ (PG) Kaline Coutinho⁽²⁾ (PQ) Sylvio Canuto⁽¹⁾ (PQ)

dtrzes@if.usp.br

kaline@umc.br

canuto@if.usp.br

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

⁽²⁾ CCET / UMC, CP 411 08701-970, Mogi das Cruzes, SP

In the past few years there has been a growing interest to apply hybrid methods to study solvation problems. The combined use of a classical discrete model and quantum mechanics is a natural approach to describe large systems such as molecules in solution.

Most applications consider the solvent just as classical point charges. A more interesting way to treat this is to consider the solvent molecules explicitly so that the polarization effects on the surrounding chemical environment are accounted for. However, to perform such super-molecular calculation, it is necessary to determine the cluster size; i.e. the total number of molecules. One possibility is to use the radial distribution function to define solvation shells (Fig. 1). This kind of distribution generates spherical arrangement of solvent molecules and may not be convenient for some special solute shapes. We have thus developed a minimum distance distribution function (Fig. 2) and used it to obtain the solvent effect on the absorption spectrum of this sort of solutes. One example is β -Carotene.

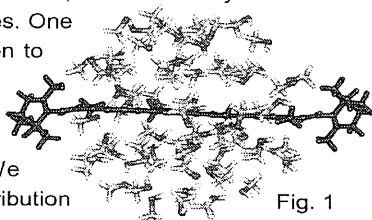


Fig. 1

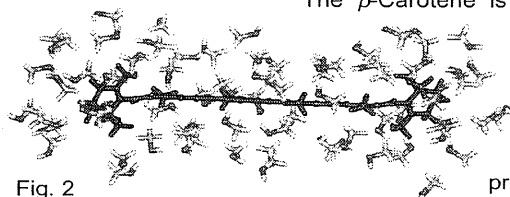


Fig. 2

The β -Carotene is a non-polar molecule with a long chain containing conjugated π bonds. The intense characteristic electronic transition is located in the region of 450 nm. It is a π - π^* , HOMO-LUMO single electron promotion transition. These orbitals are both delocalized over the β -Carotene molecule. Thus we have to carefully choose the solvent molecules to avoid a misbalanced distribution around the solute. A sequential Monte Carlo and quantum mechanical procedure with the minimum distance distribution has been successfully used to obtain the solvent effects in β -Carotene in different solvents. The solvatochromic shift is small and it occurs due to dispersion interaction.

ESTRUTURA DE SOLVATAÇÃO DE ENCEFALINAS

Davi Serradella Vieira (PG), Léo Degrève (PQ)

Grupo de Simulação Molecular, Depto. de Química

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brasil

e-mail: leo@obelix.fccrlp.usp.br e davisv@usp.br

O termo encefalina foi usado por Hughes *et al*¹ para denominar uma mistura de ligantes opióides isolada do cérebro de porco. Estruturas cerebrais ricas em ligantes desta natureza são os sinaptossomas e a glândula hipófise. A encefalina é composta por dois pentapeptídeos, a metionina-encefalina e a leucina-encefalina, que diferem apenas quanto a um dos aminoácidos terminais.

Metionina-encefalina : Tyr – Gly – Gly – Phe – Met

Leucina-encefalina : Tyr – Gly – Gly – Phe – Leu

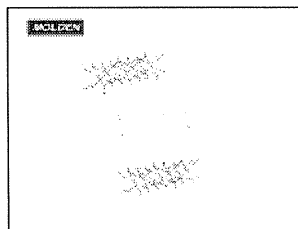
Em pH fisiológico os grupos carboxila e amina destes peptídeos estão ionizados. A encefalina natural, amplamente distribuída em todo o sistema nervoso central, é constituída de 75% de metionina-encefalina e 25% de leucina-encefalina. As encefalinas se ligam a sítios estereoespecíficos de receptores opióides no cérebro, ou seja, ambos os peptídeos atuam como neuro-hormônios naturais no mecanismo central de inibição da dor. As encefalinas são similares à morfina quanto à ação como analgésico, porém elas alcançam o efeito de analgesia máxima mais rapidamente que a morfina, mas com efeito de duração mais curto devido à sua rápida degradação enzimática. No presente trabalho, apresentamos a estrutura de solvatação das duas encefalinas obtida via simulação de dinâmica molecular no ensemble NVT dos sistemas constituídos de uma molécula do soluto e moléculas de água SPC na concentração de 48.9 mol/L à 298K em pH fisiológico. O soluto e o solvente são modelados pelo campo de força Gromos. O objetivo é comparar as estruturas de solvatação desses peptídeos. As análises foram feitas utilizando funções de distribuição radial e perfis de energia para detectar as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. A estrutura de solvatação dos grupos COO⁻, NH₃⁺ e OH da cadeia lateral da tirosina são bem caracterizadas, apresentando picos bem definidos nas funções de distribuição radial. Os perfis energéticos revelam a formação de ligações de hidrogênio dos átomos de oxigênio do grupo carboxilato, dos átomos de hidrogênio do grupo amônio, dos átomos de oxigênio e hidrogênio da hidroxila com as moléculas de água. Ligações de hidrogênio mais fracas foram observadas para os átomos de oxigênio do grupo carbonila e hidrogênio das ligações N—H presentes no esqueleto do peptídeo. Os aminoácidos terminais responsáveis pela diferença na composição desses peptídeos, possuem cadeias laterais R, Met (R ≡ —CH₂CH₂SCH₃) e Leu (R ≡ —CH₂CH(CH₃)₂) que se assemelham por serem bastante hidrofóbicas. Apesar da metionina possuir um índice hidropático de 1.9 e a leucina de 3.8, indicando que a solvatação da metionina deve ser mais efetiva que a da leucina, as funções de distribuição radial mostram a ausência de uma estrutura das moléculas de água ao redor de ambas cadeias. Desse modo, os aminoácidos terminais Leu e Met praticamente não causam nenhuma diferença entre as estruturas de solvatação destes peptídeos.

¹ J. Hughes, T. W. Smith, H. W. Kosterlitz, L. A. Fothergill, B. A. Morgan, H. R. Morris, *Nature (London)*, **258**, 577, (1975)

PARAMETRIZAÇÃO PM3 APLICADA NO ESTUDO DE SISTEMAS LAMELARES DUPLOS DO TIPO Mg_xOH_y

Denis Bornatowski (IC), Marcos Roberto Ribas (IC), Priscila Tabita do Amorim (IC), Fernando Wypych (PQ) e Eduardo Lemos de Sá (PQ)*
Universidade Federal do Paraná - Departamento de Química - Centro Politécnico - Jardim das Américas - Curitiba - PR
* edulsa@quimica.ufpr.br

Substâncias lamelares são amplamente estudadas e com propósitos muito distintos em diversas áreas. As conhecidas estruturas LDH (Hidróxido-dupla-camada) estão sendo aplicadas em catálise, medicina, eletroquímica e exploração de petróleo [1]. As propriedades químicas e estruturais de espécies intercaladas entre as lamelas podem ser previstas por cálculos de mecânica quântica. Assim, neste trabalho, a montagem computacional e otimização geométrica de estruturas lamelares foram realizadas e comparadas aos resultados experimentais. Devido a complexidade no tratamento teórico das estruturas duplo-lamelares de hidróxi-magnésio (Mg_xOH_y), um estudo preliminar envolveu pequenas porções representativas destas grandes camadas a que chamaremos de *lamelas-estudo*. Assim, preservando-se a condição de ligação entre os átomos, ou seja, átomos de Mg ligados octaedricamente aos átomos de O e de forma que cada um destes oxigênios esteja ligado a três átomos de magnésio (O:Mg: 1/3) otimizou-se a estrutura de Mg_7OH_{24} empregando-se a parametrização PM3/MOPAC6 [2]. Os intercalantes estudados foram água (1 e 2 moléculas), íons carbonato e tereftalato. A distância de ligação Mg-O otimizada é igual a 1,866 Å. Os sistemas de duplacamada foram montados a partir de *lamelas-estudo* rígidas (ligação Mg-O congelada) onde se fez a inserção dos intercalantes (o tereftalato intercalado é mostrado na figura ao lado). Os resultados mostraram que o íon tereftalato é o melhor estabilizado pelo sistema duplo lamelar, seguido em mesma extensão por água e carbonato. A distância entre as lamelas variou na faixa de 6,0 Å até 13,0 Å em função da geometria de intercalação: espécies intercaladas perpendicularmente provocam um afastamento entre as lamelas, enquanto que um intercalante em uma conformação tipo *sanduíche* facilita a aproximação. Estes valores se encontram em boa concordância com aqueles reportados na literatura [1].



- 1) AICKEN, M.; BELL, I.S.; COVENEY, P.V.; JONES, W. *Adv.Mater.* **9** (#6) (1997) 496
- 2) J.J.P. STEWART. *MOPAC Version 6.0, QCPE No455*. Department of Chemistry, Indiana University, 1990.

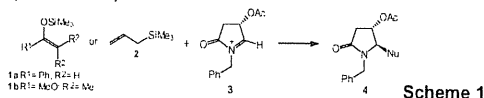
**A RATIONALE FOR THE ANTI-SELECTIVE ADDITION OF SILYLATED
CARBON NUCLEOPHILES TO N-ACYLIMINIUM IONS USING THE
SEMIEMPIRICAL CALCULATIONS**

Dennis Russowsky*(PQ), Marla N. Godoi(PG),
Paulo F. B. Gonçalves(PG) and Hubert Stassen(PQ)

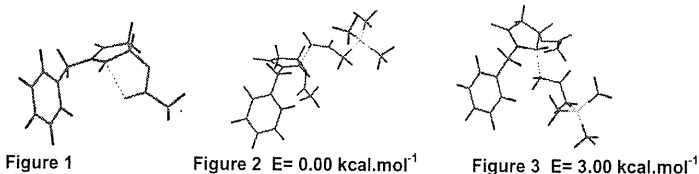
*E-mail: dennis@iq.ufrgs.br

Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil

The control of the π -facial selectivity in the addition reactions of nucleophiles to chiral cyclic N-acyliminium ions has assumed an important role in the stereoselective synthesis of nitrogen-containing natural compounds^{1,2}. Previous results^{3,4} have shown the preferential *trans*-addition of silyl enolates **1a,b** and allylsilane **2** to the N-acyliminium ion **3**, affording the respective adducts **4** with dr=75-98% (Scheme 1).



In order to investigate the features controlling the observed diastereofacial selectivity, we carried out AM1 calculations using MOPAC93r2 of the ion **3** and transitions states for the *si* and *re* facial attack of allyltrimethylsilane (**2**). The optimized geometry of the ion **3** in Figure 1 exhibits the carbonyl oxygen of the acetyl protector group blocking the *si* face of the cation.



The transition states for the addition of allyltrimethylsilane (**2**) throughout the *re* face (Figure 2, favored), leading to the preferential *trans*-adduct, is stabilized by 3.00 Kcal.mol⁻¹ when compared to the adduct at the *si* face of the N-acyliminium ion (Figure 3). In conclusion, the semiempirical AM1 calculations are in good qualitative agreement with the experimental results.

1 - Pilli, R.A.; Russowsky, D. *Trends Org. Chem.* 1997, 6, 101.

2 - Speckamp, W.N.; Moolenaar, M.J. *Tetrahedron* 2000, 56, 3817.

3 - Speckamp, W.N. *Pure Appl. Chem.* 1996, 68, 695.

4 - Russowsky, D.; Petersen, R.Z.; Godoi, M.N.; Pilli, R.A. *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 9939.

AN MNDO-d STUDY OF RING-OPENING POLYMERIZATION OF TETRAHYDROFURAN CATALYSED BY I₂

Écio José França (PQ), Alvaro Antonio Alencar de Queiroz (PQ)

Escola Federal de Engenharia de Itajubá - EFEI
 Departamento de Física e Química/Instituto de Ciências.
 Av. BPS, 1303, CEP: 37500-903, Itajubá-MG, Brasil.
 E-mail: alencar@efe.br

Iodine shows a strong tendency to form charge transfer complexes even with weak donors. Such complexes have usually a large contribution from dative structures and frequently I₃⁻ and I₅⁻ species result from these interactions. The iodine charge-transfer complexes (CTC) have gained synthetic and mechanistic significance due to their potential applications in organic synthesis and development of novel materials. Recently, it has been discovered that iodine is able to promote the polymerization of cyclic ethers like tetrahydrofuran (THF) to a high molecular weight polymer having interesting engineering properties. In spite of some investigations about THF polymerization by iodine, as far as the authors are aware, no quantum chemical calculations about THF:I₂ CTC as well as the species involved in the propagation mechanism were reported till the moment. Quantum chemical calculations can provide reliable information on the stereo and the electronic structures of monomers and molecular complexes involved in the ring-opening polymerization. The semi-empirical calculations reported in this paper were performed using the MNDO-d model inside of the TITAN 1.05 suite of programs, which provides a state-of-the-art package for *ab initio* calculations. The monomeric THF structures were obtained by direct minimization of the total energies in a classical molecular mechanic methods with respect to all geometric variables, i.e. bond lengths and angles. Where necessary several starting structures were used to achieve convergence. These structures were then refined by successive reoptimization of the geometry using MNDO-d basis sets, except where intractable convergence difficulties were encountered or the system was too large for our computational resources. The output includes the optimized geometry, molecular orbital energies (eigenvalues) and total electronic energy as well as orbital population. The reactivity of both, THF monomer and THF:I₂ CTC were interpreted by means of the potential energy surfaces (PES), determined by semi-empirical computations (MNDO-d). The analysis of the oligomeric THF isosurfaces indicate the existence of a weakly lone pair character of C-O bonds suggesting a THF ring-opening specificity. The results suggest that the formation of the THF:I₂ CTC leads to the ring-opening of the THF structure with the protonation of the cyclic ether and the formation as the highly polarized polymerization precursor oxonium ions (THF)⁺. The calculated band gap (HOMO/LUMO differences) is in good agreement with experimental results. The band gaps of THF oligomers larger than octamer increase with increasing length which may be due to the onset of a helical structure.

DENSITY FUNCTIONAL STUDY OF THE M-M AND M-Sn (M=Ru, Rh, Pd) METAL DIMERS.

Eder Severino Xavier (PG), Hélio Anderson Duarte (PQ), Wagner B. de Almeida (PQ)



Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM),
Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG),
Belo Horizonte, MG, 31.270-901, Brasil
eder@netuno.qui.ufmg.br

Recently, it has been shown that the Tin containing alloys of noble metals like Ru, Rh and Pd present better performance towards the catalytic hydrodechlorination of chlorine containing compounds. The mechanism of this catalytic reaction has been studied intensely. However, the influence of the Tin in the performance of Ru, Rh and Pd based catalysts remains to be understood at a molecular level.

Density functional methods have been applied to study metal dimers and to understand the influence of the Tin in the electronic structure of the Tin containing alloys. Metal dimers are the simplest model that one can use to study the interaction between Tin and the noble metals. We have characterized the electronic structure and geometric properties of the homonuclear (M_2) and the heteronuclear (M-Sn) metal dimers and their differences have been highlighted.

In our calculations, we have used different generalized gradient approaches (GGA) to the exchange/correlation functionals implemented in the deMon program (KS3p5). The GGA-BP, GGA-PP and GGA-PD91 approaches have been used in the present work.

The relativistic effects were treated by appropriate pseudopotentials; the low lying electronic excited and the ground states have been calculated for all dimers. Our calculated bond lengths of the homonuclear dimers are in good agreement with the experimental data. The calculated binding energy ($29.3 \text{ Kcal mol}^{-1}$) of the homonuclear dimer is in excellent agreement with the experimental value of $25.4 \text{ Kcal mol}^{-1}$. Another excellent result was found in the vibrational frequency calculated for the homonuclear Tin dimer: 182.84 cm^{-1} may be compared with 189.73 cm^{-1} , and the bond length of 2.78 \AA with 2.75 \AA . We have observed that the M-Sn bond energies are higher than the respective M-M bond energies.

The relation of the electronic structure of the dimers and the influence of the Tin to the catalytic properties of the Tin containing alloys of Ru, Rh and Pd will be briefly discussed.

¹V.E.Bondybey, M.C. Heaven, and T.A. Miller, *J.Chem. Phys.* **78**, 3593 (1983)

²Ho,j.M.L. and Lineberger W.C., *J.Chem. Phys.* **96**(1), 147 (1992)

³Li,S. R.J. Van zee, and W.Weltner Jr., *J.Chem. Phys.* **100**(10),7079 (1994)

⁴A.Goursot, I. Papai and D.R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 7454 (1992)

**THEORETICAL STUDY
OF THE REGIOSELECTIVE NITRATION OF
3-ACETYLINDOLE – PART II**

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

Instituto de Química, Universidade de Brasília - C.P. 04478, CEP 70919-970
Brasília-DF, Brazil
garciae@unb.br

Ottoni¹ recently reported a new procedure for nitration of 3-acetylindole in the presence of SnCl₄ obtaining 5 and/or 6-nitro-3-acetylindole in high yields. The 3-nitroindole and 4-nitro-3-acetylindole by-products are not formed and the regioselectivity is controlled by simply varying the temperature. In a former theoretical studies² we proposed an explanation based on a study of model intermediates protonated at the carbon atoms of the system, carbonyl oxygen and nitrogen atom of the 3-acetylindole. Through an electrophilic substitution mechanism we could explain the 5-nitro product formation at low temperatures but not the regioselectivity towards the 6 position observed at high temperatures². We now present a new hypothesis involving the interplay of two different mechanisms which is supported by experimental evidence³, and *ab initio* and density functional calculations. According to our results formation of 6-nitro-3-acetylindole at high temperatures proceeds by an irreversible charge-transfer mechanism. The 3-acetylindole transfers an electron to the nitronium ion forming a radical-pair which regioselectively collapses at the highest spin density position 6. Experimental ionization potentials validate our theoretical calculation for some aromatic systems.

References

1. Olivia Ottoni, Rosimeire P.A. Cruz e Norbert H. Kramer *Tetrahedron Letters* **40**, 1117-1120, 1999.
2. Edgardo García, Amarílis de V.F. Neder, Olivia Ottoni, Rosimeire P.A. Cruz, Theoretical study of the regioselective nitration of 3-acetylindole, X Congresso da Sociedade Brasileira de Química Teórica, 21 a 24 de Novembro de 1999, Caxambu, Minas Gerais, Brasil.
3. Tanaka, M. et al. *J. Org. Chem.* **65**, 2972-2978, 2000.; Perrin, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5516-5517, 1977.

QSAR study with Natural Bond Orbitals (NBO)

Edilson Grünheid Borges (PG), Yuji Takahata (PQ)

Instituto de Química, Universidade estadual de Campinas, CP 6154, Campinas, CEP 13083-970 eborges@iqm.unicamp.br

Among H^+/K^+ -ATPase inhibitors, 2-[(2-pyridyl)methyl]sulfinyl]benzimidazoles (PSBs) such as Omeprazol, Lansoprazole and Pantoprazole have been found to have superior properties responsible for complete suppression of gastric acid secretion, irreversibly binding to the enzyme. The PSBs act as prodrugs, being chemically transformed in an acidic environment such as the apical membrane of the parietal cell.

Compounds like 2-(Benzylsulfinyl)-N-(4-pyridyl)nicotinamides¹, 2-[(2,4-dimethoxybenzyl)sulfinyl]-N-(4-pyridyl)pyrine-3-carboxiamides² and 2-[(2-aminobenzyl and α -methylbenzyl)sulfinyl]-N-(4-pyridinyl)-3-pyridinecarboxiamides³ which have the common skeleton pictured in the Figure 1 are structurally similar to the PSBs. Although they are irreversible H^+/K^+ -ATPase, their mechanism are not known. However we assume their mechanism were the same as PSBs. The reaction involved in the production of the biologically active drugs is an important step. Since the studied compounds are not the effective structures, the descriptor set has to be related to its chemical reactivity.

The Localized Natural Bond Orbitals⁴ are used as descriptors for building the regression models for the IC_{50} of the compounds. These regression models are built using subsets of descriptor set. The results listed on Table 1 are for 'leave on out' crossvalidation. The values listed are the PRESS (Prediction Error Sum of Squares), the SDEP (Standard Deviation of Prediction), r (coefficient of correlation between the experimental values and the predicted values) and n (the total number of compounds used for building the model).

These predictions are reasonable, considering that the compounds that were used in the quantum chemical calculations are not the same as those which binds to the enzyme. Establishing some correlation between the values of the NBO descriptors, like energies of the σ and σ^* NBO, the bond order and the occupancy-weighted, is one of the possibilities for studying the reaction of the prodrug.



Figure 1. Structure of the principal skeleton of the studied compounds.

	LO1	LO2
PRESS	22.0	26.0
SDEP	0.73	0.76
r	0.71	0.66
n	45	48

Table 1. Regression quality parameters for the PLS model with 3 VLs using 22 quantum descriptors obtained with the NBO decomposition.

CNPq, FAPESP

¹Terauchi, H.; Tanitame, A.; Tada, K.; Nakamura, K.; Seto, Y.; Nishikawa, Y.: *J. Med. Chem.*, **1997**, *40*(3), 313–321

²Terauchi, H.; Tanitame, A.; Tada, K.; Nakamura, K.; Seto, Y.; Nishikawa, Y.: *Chem. Pharm. Bull.*, **1997**, *45*(6), 1027–1038

³Terauchi, H.; Tanitame, A.; Tada, K.; Nakamura, K.; Seto, Y.; Nishikawa, Y.: *Chem. Pharm. Bull.*, **1997**, *45*(7), 1177–1182

⁴Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F.: *Chem. Rev.*, **1988**, *88*(6), 899–926

FOTOIONIZAÇÃO DE CF₄ NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA DE VÁCUO

Edmar Moraes do Nascimento (PG)[#], Luiz Eugênio Machado (PQ)^{*}, Lee Mu-Tao (PQ)[§], Luiz Marco Brescansin (PQ)⁺

Instituto de Física, UFBA, Campus Universitário de Ondina, 40210-340, Salvador/Ba, Brasil
+ Instituto de Física Gleb Wathagin, UNICAMP, 13083-970, Campinas/SP, Brasil

§ Departamento de Química UFSCar, Rod. Washington Luiz km235, São Carlos/SP Brasil,
CEP 13565-905

* Departamento de Física, UFSCar, Rod. Washington Luiz km235, São Carlos/SP Brasil,
CEP 13565-905 edmar@df.ufscar.br

A molécula de CF₄ tem sido, de há muito, objeto de investigações constantes tanto experimentais quanto teóricas. Em particular, seções de choque totais de fotoionização no canal parcial (σ) e parâmetros de distribuição angular dos fotoelétrons (parâmetros de assimetria) (β), foram medidos há mais de quinze anos atrás para grandes faixas de energia do fotoelétron. Fotofragmentação na região do ultravioleta de vácuo (VUV) e, mais recentemente fotoionização dissociativa de CF₄ foram também estudadas experimentalmente. Por outro lado, estudos teóricos sobre a fotoionização na camada de valência de CF₄ são muito mais escassos. Dois artigos registram valores calculados para σ e β usando o método de espalhamento múltiplo (MS-X α).

Neste trabalho realizamos um estudo teórico da fotoionização da molécula de CF₄. Em particular apresentamos resultados de seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização dos cinco orbitais mais externos da camada de valência desta molécula, para energias do fóton incidente desde o limiar de ionização até aproximadamente 50eV. Na obtenção das seções de choque e dos parâmetros de assimetria, a determinação dos orbitais do fotoelétron é feita pelo método variacional iterativo de Schwinger dentro da aproximação estático-torca e os orbitais do íon são tomados idênticos aos da molécula neutra (aproximação de carço congelado)

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

POTENCIAIS AB INITIO PARA DÍMEROS DE GASES NOBRES

Eduardo F. Laschuk^{1*} (PG), Márcio M. Martins¹ (PG) e Stefano Evangelisti (PQ)

¹Grupo de Química Teórica, Instituto de Química UFRGS

Av. Bento Gonçalves, 9500 – Porto Alegre – RS

* fischli@iq.ufrgs.br

A descrição precisa de interações intermoleculares fracas é um dos maiores desafios para as metodologias *ab initio*. Este problema não só necessita de grandes conjuntos de base para descrever a função de onda, como exige tratamentos de correlação eletrônica altamente sofisticados. Neste sentido, o ponto de partida natural para uma investigação *ab initio* de sistemas fracamente interagentes são os dímeros de gases nobres. Não só os cálculos envolvendo um par de átomos são muito mais acessíveis do que cálculos envolvendo um par de moléculas, mas também existe um único parâmetro geométrico a ser explorado, a separação internuclear.

Nossos cálculos abordam os sistemas diméricos dos gases nobres hélio, neônio e argônio. Foram utilizados conjuntos de base de correlação consistente duplamente aumentados com funções difusas (*d-aug-cc-pVnZ*, $n = D, T, Q$) e tratamentos de correlação eletrônica MP4 e CCSD(T). Os potenciais interatômicos foram determinados por meio de cálculos em uma série de distâncias internucleares na faixa de 45 a 60 pontos. O erro de superposição de conjuntos de base (ESCB) foi corrigido por meio do procedimento de contrapeso padrão, que evita rigorosamente o ESCB. As energias obtidas em cálculos duplo-, triplo- e quádruplo-zeta foram extrapoladas para o limite de conjunto de base completo (CBC) por meio do modelo exponencial padrão.

Os potenciais extrapolados assim obtidos foram comparados com outros resultados de cálculos *ab initio*, bem como com potenciais empíricos bem estabelecidos. Além disso, os potenciais foram utilizados para prever o segundo coeficiente virial e determinar parâmetros espectroscópicos roto-vibacionais, que representam testes altamente rigorosos para os potenciais.

**ANÁLISE CINÉTICA DO FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO E OZÔNIO NA
ATMOSFERA URBANA DO RIO DE JANEIRO UTILIZANDO UM
MODELO DE TRAJETÓRIAS OZIPR.**

Eduardo M. Martins(PG) Graciela Arbilla(PQ)

Departamento de Físico-Química – Instituto de Química - UFRJ

eduardo@iq.ufrj.br

Neste trabalho foi realizado um estudo das concentrações e da reatividade do ozônio, do formaldeído e do acetaldeído na atmosfera da cidade do Rio de Janeiro. O estudo foi realizado na Avenida Presidente Vargas, local que possui um alto fluxo veicular sendo estas emissões as principais fontes de poluição do local. Foram analisados os processos cinéticos que levam à formação e consumo dos aldeídos, do ozônio assim como do etanol que no Brasil é usado como combustível e como aditivo da gasolina.

A análise cinética foi feita usando o modelo trajetórias OZIPR que descreve de forma simplificada os fenômenos que ocorrem na baixa atmosfera. O modelo químico utilizado juntamente com o modelo de trajetórias foi o SAPRC modificado.

As simulações mostram que, no início do dia, as concentrações de aldeídos de origem secundários são desprezíveis, mas com o passar do dia aumentam rapidamente; já os aldeídos primários têm as suas concentrações diminuídas. Ao meio dia, o formaldeído representa 65,5% do total e o acetaldeído secundário representa 69,4% do total.

Os alcenos são a principal fonte de formaldeído secundário no início da manhã, sendo que sua importância diminui no decorrer do dia. No início da manhã os alcenos formam 67% do formaldeído secundário e às 17:00 horas, quando a sua importância é menor, o valor é de 48%. O etanol contribui muito pouco para a formação do formaldeído. Já para o acetaldeído, os alcenos são responsáveis por 94% desse aldeído secundário no início da manhã, essa contribuição diminui com o decorrer do dia, mas continua sendo a principal fonte de acetaldeído secundário no final do dia. O etanol contribui com valores entre 3 e 7% dependendo do horário do dia.

Foram analisadas a contribuição individual dos VOCs na formação do ozônio. Os resultados dependem do mecanismo químico, das condições do caso base, da mistura dos compostos orgânicos voláteis e da concentração de NO_x . Também foi estudado a reatividade das espécies orgânicas com o radical OH. Os resultados calculados dependem da hora do dia. Para às 15:00 horas as espécies mais reativas são CO, acetaldeído, formaldeído e propeno.

A quantidade de ozônio formada foi também avaliada usando diferentes escalas de reatividade. Os compostos mais produtivos são os aromáticos, alquenos e o formaldeído.

O uso de modelos de qualidade do ar, tem-se mostrado uma excelente ferramenta para uma melhor compreensão dos processos cinéticos que ocorrem na atmosfera.

ACETALDEÍDO E FORMALDEÍDO NA AVENIDA PRESIDENTE VARGAS, RIO DE JANEIRO. SINERGIA ENTRE SIMULAÇÃO E MONITORAMENTO.

Eduardo M. Martins (PG)¹; Sergio M. Corrêa (PG)^{1,2}; Graciela Arbilla (PQ)¹.

1) Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UFRJ. Centro de Tecnologia, Bloco A, Sala 408. Cidade Universitária. 21949-900. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

2) Engenharia de Produção - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Campus Regional de Resende, 27523-000, Resende, Brasil

eduardo@iq.ufrj.br

Os estudos teóricos e experimentais da composição da atmosfera urbana têm demonstrado que os processos envolvidos são extremamente complexos e estão relacionados de forma não-linear. Como consequência disso é impossível saber, a priori, quais serão as consequências de uma mudança nas condições (emissões, clima, meteorologia) ou qual será a resposta efetiva à uma medida destinada a melhorar a qualidade do ar. Para responder essas perguntas e para explicar os processos que levam a uma determinada composição da atmosfera, é necessário o uso de modelos. Por outro lado, esses modelos devem ser ajustados e validados com dados experimentais. Essa interação constante entra simulação e monitoramento (i.e. entre modelos matemáticos de processos cinéticos e de transporte e técnicas analíticas sofisticadas) faz com que o estudo da atmosfera urbana seja multidisciplinar e envolva diversas áreas de pesquisa.

Foram recolhidas 28 amostras de ar, no período entre 04 de agosto de 1998 e 17 de janeiro de 2001. Os valores médios das concentrações, para o período de 8:00 às 14:00 horas, foram 13,69 e 13,36 ppb para o formaldeído e acetaldeído, respectivamente, com máximos centrados no horário entre 11:00 e 12:00 horas. A relação acetaldeído/formaldeído ≥ 1 , dependendo do horário e dia, é típica das cidades brasileiras e anormalmente altas quando comparada com outras cidades do mundo. As simulações foram realizadas usando um modelo atmosférico de trajetórias e o mecanismo fotoquímico SAPRC. O modelo foi calibrado usando dados experimentais de monóxido de carbono, obtido nos meses de agosto e dezembro de 1999 no mesmo local. Os dados iniciais de concentração e os dados meteorológicos para às 8:00 horas são valores experimentais médios para esses meses.

Os resultados simulados forneceram a relações acetaldeído/formaldeído maiores que 1, com máximos entre 1,4 e 1,5 por volta das 11:00 horas, dependendo do fluxo solar actínico e o trânsito veicular.

Estes resultados e uma análise cinética dos processos químicos envolvidos mostrou que os valores medidos para as concentrações de acetaldeído são uma consequência das emissões dos veículos leves que usam etanol e gasool como combustível e da oxidação fotoquímica dos hidrocarbonetos, principalmente olefinas e aromáticos, que compõem o gasool e o diesel.

EFEITO DE SOLVENTE NA ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DA URÉIA EM ÁGUA E COMPARAÇÃO CLUSTER VERSUS LÍQUIDO PARA ENERGIA DE LIGAÇÃO

Eduardo Rissi¹ (PG), Kaline Coutinho² (PQ) e Sylvio Canuto¹ (PQ)
earissi@if.usp.br kaline@umc.br canuto@if.usp.br

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

²CCET, UMC, CP 4111, 08701-970 Mogi das Cruzes, SP

Sistemas em fase líquida são de grande importância tanto em química quanto em biologia. Embora grande parte dos cálculos de química quântica sejam realizados para sistemas em fase gasosa, a grande maioria das medidas são feitas em fase líquida. A presença da fase líquida se evidencia ainda mais para sistemas biológicos.

Tradicionalmente existem duas metodologias para tratar efeitos de solvente. A mais antiga considera o soluto numa cavidade, cercada por um meio contínuo caracterizado por uma constante dielétrica (método do campo de reação). A mais recente considera o soluto cercado por um conjunto de moléculas do solvente e trata soluto mais solvente como uma supermolécula em que se realiza cálculos quânticos (método supermolecular). O método supermolecular trata o solvente como um meio discreto, podendo ser obtida a contribuição de cada camada de solvatação para a propriedade de interesse, além de permitir uma análise detalhada das interações específicas, incluindo as ligações de hidrogênio.

Nesse trabalho estudamos o efeito de solvente nas propriedades da molécula de uréia. O sistema é representado por uma molécula de uréia e trezentas moléculas de água. Geramos as estruturas do líquido através de simulação de Monte Carlo Metrópolis, utilizando o programa DICE, no ensemble canônico (NVT). Sessenta mil configurações são geradas e selecionamos sessenta e duas configurações decorrelacionadas para obter o espectro de transições eletrônicas através de cálculos de interação de configurações com excitações simples (CIS). Analisamos o efeito de solvatação na transição $n \rightarrow \pi^*$ da molécula de uréia.

Realizamos também um estudo comparativo das energias de ligação do complexo uréia:água, através de ligação de hidrogênio, num cluster e num líquido. Para tanto otimizamos as geometrias, do complexo e das partes, em nível MP2/6-311++G** e, levando em consideração correções para BSSE, obtivemos a energia de ligação da uréia com uma molécula de água no cluster ($\Delta E=8,16$ kcal/mol). Para cada uma das 64 configurações do líquido calculamos a energia de ligação com correção para BSSE e obtivemos um valor médio de $\Delta E=3,69 \pm 0,17$ kcal/mol. Esses resultados são indicativos de que cluster e líquido são situações físicas distintas. Portanto, não se deve esperar que medidas em fase líquida tenham necessariamente boa concordância com cálculos realizados em clusters.

Suporte: CNPq e FAPESP

**INTERAÇÕES ESTRE 5-DIAZAPITERIDINAS E AS ENZIMAS
DIHIDROFOLATO REDUTASE HUMANA E DA MYCOBACTERIUM
TUBERCULOSIS : DESIGN DE NOVAS DROGAS**

Elaine Fontes F. da Cunha (PG)¹✉, Ricardo Bicca de Alencastro (PQ)^{1*}, Elaine Rosc Maia (PQ)²

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Departamento de Química orgânica

Centro de Tecnologia-BI A-Sala 609, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro -R.J.-CEP 21949-900

²Universidade de Brasília – UnB, Departamento de Físico-Química, Campus Darcy Ribeiro

✉elainejunha@hotmail.com

Embora a tuberculose (TB) seja uma das doenças transmissíveis estudadas há mais tempo, ela ainda permanece como um sério problema de saúde pública.¹ Segundo o relatório da Organização Mundial de Saúde (OMS) sobre doenças infecciosas publicado em 1999, a TB é responsável pela morte de 1,5 milhão de pessoas por ano, sem contar os casos associados a pacientes HIV positivos. O número de casos de pacientes resistentes ao tratamento tem levado pesquisadores a investigar as bases moleculares da patogenicidade e a propor novas drogas, mais eficazes contra a TB.⁴

Dihidrofolato Redutase (DHFR) catalisa a redução de NADPH, dependente do dehidrofolato, tetrafolato, essencial para a síntese de trimidilato, purinas e vários aminoácidos requeridos para a síntese de DNA, RNA e proteínas. Esta enzima tem sido estudada extensivamente como alvo de drogas antibacteriais. A sequência de alinhamento da DHFR humana e da *Mycobacterium Tuberculosis* indica somente 26% de semelhança e a comparação estrutural revela diferenças específicas no sítio dessas duas enzimas, sugerindo o *design* de inibidores seletivos para a DHFR-TB.⁵

Vários inibidores da DHFR foram investigados e os compostos mais promissores foram os derivados da 2,4-diamino-5-metil-5-diazapiteridina (DMDP) com estrutura semelhante à da classe de folatos trimetrexato e piritrexina.⁶

O presente trabalho tem por objetivo estudar o modo de interação dos análogos DMDP com as enzimas DHFR humana e do *Mycobacterium Tuberculosis*, identificando potenciais grupos farmacofóricos para o desenvolvimento de novas drogas antituberculose.

As coordenadas iniciais do complexo ternário (DHFR-NADPH-DROGA) das enzimas humana e TB, incluindo águas de cristalização foram obtidas do *Protein Data Bank (PDB 1dg5 e 1ohj)*. Suas estruturas foram corrigidas, minimizadas e solvatadas⁷. Os nove análogos DMDP foram construídos utilizando o programa *SKETCHER*, suas estruturas e respectivas cargas parciais minimizadas por *MOPAC/AM1*. A análise conformacional sistemática por AM1, utilizando o programa *PC SPARTAN Pro 1.0* forneceu a melhor conformação para cada análogo. A posição e orientação inicial para o *docking* da DMPD na DHFR foi obtida, primeiramente através da sobreposição dos átomos do anel diazopteridina.

Cada complexo ternário foi minimizado com o algoritmo matemático *Conjugate Gradient* até convergência de 0,001kcal.mol⁻¹.Å⁻¹ utilizando o programa *DISCOVER 3.0.0* com o campo de força CVFF. As interações dos análogos com as duas enzimas foram analisadas através do *Insight II*⁸ e comparadas qualitativamente com dados de atividade da DHFR.

Pode-se observar que há uma ligação de hidrogênio no anel diazopteridina, existente somente na TB, que confere maior estabilização a este complexo ternário.

1 - Leite, C. Q. F.; Telarolli, R. Jr., *Ver. Ciênc. Farm.*, São Paulo, **1997**, 18(1): 17-28

2 - WORLD HEALTH ORGANIZATION REPORT ON INFESTIOUS DISEASES. Removing Obstacles Healthy Development, WHO/CDS/99.1, **1999**.

3 - Werneck a. s.; Neto M. D.; Maia E. R.; THEOCHEM –J. Mol. Struc., **1998**, 427(16):15-23

4 - Gorse, A. D.; Greedy, J. E., *Protein Enginnerins*, **1997**, 10(1):23-30

5 - Li, R.; Sirawaraporn, R.; Chitnumpub, P. *J. Mil. Biol.*, **2000**, 295:307-323

6 - Grese, T.A.; Cho, S., et al, *J. Med. Chem.*, **1997**, 40: 146-167.

7 - Broughton, H.B., *J. Molecular Graphics Modelling*, **2000**, 18: 247-257.

8 - Cummins, P.R.; Greedy, J.E., *J. Am. Chem.*, **1991**, 113: 8247 - 8256.

STUDY OF STRUCTURE AND STABILITY CRYPTATES USING COMPUTER SIMULATION.

Leite, Elisa S. (PG); Freitas, Luiz C. Gomide (PQ)

Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos – São Carlos – SP.
e-mail: elisa@qt.dq.ufscar.br

The work consists on the study of the relationships between the structure and stability of supermolecular complexes in gas phase and solution, using a combination of quantum chemistry and statistic thermodynamics methods.

The systems studied are cryptates¹ formed from the complexation of oxygen-nitrogen donor cryptands from the family [2.2.2] ([2.2.2], MP[2.2.2], MP3[2.2.2]) with alkaline cations (Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺), in a solution water/methanol 20/80 at 25 °C. The energies and geometries of cryptand molecules and cation-cryptand complexes were obtained in gas phase using *ab initio* methods [GAUSSIAN 98 - HF/6-311G**]. Base set superpositions error and zero point energies were considered. Free energy of solvation were calculated using thermodynamic perturbation theory implemented with Monte Carlo Method². The interaction energy between cryptate-solvent and solvent-solvent molecules were calculated using the force field approximation.

Experimental works³ indicated that the thermodynamic stability of cryptates strongly depend on the match between the size of cation and the ionic radii of cryptand cavity, and also the symmetry of the complex formed. In this work, the molecular details of cation-cryptand interaction and also the influence of solvent molecules in the complex stability are being investigated, giving new information about the specific interactions observed in that systems at molecular level.

1- *Supramolecular Chemistry*, Lehn JM, VCH, New York (1995).

2- *Programa DIADORIM*, Freitas LCG, version 2.0, DQ UFSCar (1993).

3- *Approaches to improvement of metal ion selectivity by cryptands*, Zhang XX, Izatt RM, Bradshaw JS, Krakowiak KE, COORDINATION CHEM. REV. 174, 179 (1998).

**ESTUDO ANALÍTICO DOS NÍVEIS DE
ENERGIA DE POÇO DUPLO QUADRADO**

Elsó Drigo Filho (PQ), Marco A. Cândido Ribeiro (PQ) e
Angelo Rober Pulici (PG)

Departamento de Física / IBILCE / UNESP

15054-000 – São José do Rio Preto / SP / Brasil

arpulici@aol.com

Uma partícula quântica localizada, inicialmente, na vizinhança de um ponto de mínimo local de um potencial de poço duplo, tem uma probabilidade finita de ser encontrada no outro ponto de mínimo devido ao fenômeno conhecido como efeito túnel. Este efeito puramente quântico é de grande relevância em muitas áreas da física e da química. Um exemplo deste processo de tunelamento é a inversão intramolecular da amônia; outro exemplo importante é dado pelo movimento de prótons em ligações de hidrogênio, fenômeno que é de fundamental significado em vários sistemas biológicos.

Normalmente, a quantidade de interesse no estudo deste tipo de potencial é a pequena diferença entre os dois autovalores mais próximos de energia que ocorrem devido ao processo de tunelamento. Neste estudo são determinadas, analiticamente, as soluções para um potencial de poço duplo quadrado simétrico e assimétrico. Os níveis de energia são obtidos para diferentes valores da profundidade dos poços e da largura da barreira. É explorada, também, a propriedade de sistemas de dois níveis, onde é introduzida uma perturbação para obtenção do tempo de tunelamento, com a utilização da fórmula de Rabi. Foi analisada a dependência deste tempo em ambos casos, ressonante e não ressonante.

Suporte: CAPES

ESTUDO TEÓRICO DE REAÇÕES DE ATIVAÇÃO DE ALCANOS CATALISADAS POR ZEÓLITAS

Emerson Allevato Furtado (PG), Edilson Clemente da Silva (PQ)
e Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ).

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio
de Janeiro, CT, Bloco A, Sala 412, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ,
CEP 21949-900.

e-mail: emerson@chaer.iq.ufrj.br

No contexto da catálise heterogênea pode-se destacar de maneira relevante os processos catalisados por zeólitas em decorrência de sua grande importância econômica e tecnológica (estrutura de canais e cavidades de diversos tamanhos que permite uma seletividade quanto à forma e tamanho dos reagentes, produtos e estados de transição) e ambiental na obtenção de insumos derivados do petróleo, em síntese de química fina, etc. Sua utilização como catalisador não é a única possível, pois podem também ser usadas como peneiras moleculares, agentes adsorventes de metais pesados, etc. A atividade catalítica de zeólitas está intimamente relacionada a presença em sua estrutura de sítios ácidos de Brønsted.

Em decorrência do exposto acima observa-se, um grande interesse no estudo tanto teórico como experimental de reações catalisadas por zeólitas. Apesar deste interesse ainda se sabe muito pouco a respeito dos mecanismos destas reações.

Assim sendo, foram estudadas as etapas das reações de (ativação) desidrogenação e craqueamento de etano e propano. Os mecanismos das reações estudadas foram investigados em nível de cálculo DFT (B3LYP) usando as bases *double-zeta* 6-31G** e *triple-zeta* 6-311G** e para representar a estrutura zeolítica foram utilizados aglomerados-modelo do tipo 3T e 5T. Inicialmente os substratos foram adsorvidos na estrutura do aglomerado-modelo e a partir destas estruturas calcularam-se os estados de transição para cada reação estudada.

Os resultados preliminares mostram que as estruturas dos estados de transição para reação de desidrogenação (etano e propano) são do tipo iônico e semelhantes a íons carbênios primários. Para a reação de craqueamento do etano observa-se a formação de um estado de transição do tipo íon carbênio. O estudo da reação de craqueamento do propano evidenciou três canais diferentes de reação com energias de ativação diferentes.

Outro fato importante é a pouca diferença observada nos valores de energia de ativação, estruturas e natureza de estados de transição para diferentes tipos de representação da zeólita (3T ou 5T), ou seja, o tamanho do aglomerado, neste nível de representação, está influenciando pouco na qualidade da descrição.

No momento estamos estudando o efeito da cavidade zeolítica (Aglomerados modelo tipo 34T e 60T) na estabilização de estados de transição iônicos, calculando os potenciais eletrostáticos na região em que se localizam os estados de transição obtidos para as reações de ativação de alcanos.

Elastic scattering of low-energy electrons by NF_3

Emerson Joucoski (PG), Márcio Henrique Franco Bettega (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, Curitiba,
Paraná, CEP 81531-990 joucoski@fisica.ufrpr.br

NF_3 is widely used as a gas precursor for plasma processing materials [1]. It has the advantage to be not plagued by the deposition of polymer films commonly found in fluorocarbon plasma. It is also less aggressive for the environment than other perfluorocarbons (PCF's).

Electron-molecule collision cross sections represent a very important piece of information for plasma modellers. Despite the current use of NF_3 in plasma processes, little is known about the e^- - NF_3 collision process. Concerning low-energy electron scattering by NF_3 we can cite the complex Kohn calculations by Rescigno [2], and the experiments by Boesten *et al.* [3] on vibrationally inelastic and elastic e^- - NF_3 collisions. Both works have reported the existence of a shape resonance in the NF_3 cross section. It has also been reported that the NF_3 dissociates through electron attachment [4], where the most dominant channel dissociates along the N-F bond. In this work we present our results of e^- - NF_3 collision calculations for energies up to 60 eV. To compute the elastic integral, differential and momentum transfer cross sections we have employed the Schwinger multichannel method pseudopotentials (SMCPP) [5] at the fixed-nuclei static-exchange approximation. We have found shape resonances in the NF_3 elastic integral cross section around 7 eV, and through its symmetry decomposition we assigned the resonances to the A_1 and E representations of the C_{3v} group. We compared our results with the complex Kohn results of Rescigno and with the experimental data of Boesten *et al.*, and found in general good agreement. Rescigno reported a shape resonance at 5.5 eV while Boesten reported at 3 eV, and assigned it to the E representation. It is well known that the resonance position is very sensitive to polarization effects. In order to improve our resonances positions we have included polarization effects only in the A_1 and E symmetries. For the E shape resonance we found that its position moves from 7 eV to about 4 eV. We have also discussed the possible role of the shape resonance in the dissociative attachment of NF_3 by electron impact.

[1] See, for example, L. Pruette, S. Karecki, R. Chatterjee, R. Reif, T. Sparks, V. Vartanian, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 2749 (2000); J. R. LaRoche, F. Ren, R. Lothian, J. Hong, S. J. Pearton, E. Lambers, C. H. Hsu, C. S. Wu, M. Hoppe, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 283 (2000).

[2] T. N. Rescigno, Phys. Rev. A **52**, 329 (1995).

[3] L. Boesten, Y. Tachibana, Y. Nakano, T. Shinohara, H. Tanaka, and M. A. Dillon, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, 5475 (1996).

[4] P. W. Harland, J. L. Franklin, J. Chem. Phys. **61**, 1621 (1974); D. Nandi, S. A. Rangwala, S. V. K. Kumar, and E. Krishnakumar, Int. J. Mass Spectrom. **205**, 111 (2001).

[5] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 1111 (1993).

**INCLUSION OF NON-ORTHOGONALITY ON THE TWO STATE MODEL
FOR NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF PUSH-PULL DIPOLAR
MOLECULES.**E. Squitieri^{*,‡}, M. Gorayed[‡], J. L. Paz[†] and V. Mujica[‡]

[‡] Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela,
Apartado 47102, Caracas 1020A, Venezuela

[†] Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas
1080A, Venezuela

Abstract

In models based on valence bond theory for predicting nonlinear optical properties of push-pull molecules, the resonance structures wave functions are assumed orthogonal. In this article, we have extended the two state valence-bond charge-transfer model without this simplification. Our results show that the nonzero overlap leads to breakdown symmetries and degenerations of the nonlinear optical responses.*

* E-mail: esquitie@strix.ciens.ucv.ve

UM ESTUDO *AB INITIO* DE COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO DO TIPO ACETILENO-*n*HCl E 2-BUTINO-*n*HCl COM *n*=1 E 2

Emmanuela F. Lima (PG), Washington L.V. Silva (IC), ^aRegiane C.M.U. Araújo (PQ)
e Mozart N. Ramos (PQ)

^aDepartamento de Química—CCEN—Universidade Federal da Paraíba—58000-000—PB
E-Mail: regiane@quimica.ufpb.br

Nas últimas décadas, a literatura especializada tem apresentado centenas de trabalhos a respeito de complexos de hidrogênio formados a partir da interação de espécies que apresentam uma região de alta densidade eletrônica, R, com espécies que contêm átomos de hidrogênio deficientes em elétrons, HX. A formação de complexos de hidrogênio entre acetileno e espécies HX, tais como, HF, HCl, HCN, etc, têm sido exaustivamente investigados, tanto experimentalmente como teoricamente e, estes trabalhos mostram que a simetria desses complexos é C_{2v} com a espécie HX alinhada ao longo do eixo C_2 e fazendo uma ligação de hidrogênio perpendicular ao ponto médio da ligação tripla no acetileno. Neste contexto, surgiu o interesse de investigar a possibilidade de uma segunda complexação na molécula de acetileno, uma vez que Mootz e Deeg determinaram experimentalmente, através de difração de raios-x, a estrutura C_{2v} do complexo de hidrogênio entre o 2-butino e 2 moléculas de HCl, ou seja, $C_4H_6 \cdot 2HCl$.

Este trabalho apresenta uma investigação, através de cálculos de orbitais moleculares *ab initio* HF/6-31G e MP2/6-311++G**, de propriedades estruturais e eletrônicas de complexos de hidrogênio do tipo R-*n*HCl com *n*=1 e 2 e R=acetileno e 2-butino (os cálculos para os complexos com 2-butino foram realizados em nível Hartree-Fock com o conjunto de base 6-31G). Os parâmetros enfocados nesta investigação são: distância, R_H , e energia, ΔE , de ligação de hidrogênio. Convém ressaltar aqui que os valores dos parâmetros enfocados para os complexos R-2HCl são os valores correspondentes a cada ligação de hidrogênio presente nesses sistemas.

Para os complexos acetileno-HCl e 2-butino-HCl os valores de distância intermolecular são menores do que para os respectivos complexos com 2 espécies HCl (valores experimentais entre parênteses): $R_{H(Acetileno-HCl)}=3,715 \text{ \AA}$ (3,699 Å), $R_{H(Acetileno-2HCl)}=3,760 \text{ \AA}$, $R_{H(2-butino-HCl)}=3,698 \text{ \AA}$ (3,440 Å) e $R_{H(2-butino-2HCl)}=3,771 \text{ \AA}$ (3,534 Å). A discrepância entre os resultados teóricos e experimentais para os complexos com 2-butino é devido ao nível de cálculo e ao conjunto de base utilizados para o cálculo desses complexos. Os valores da energia de ligação de hidrogênio para os complexos com apenas uma ligação de hidrogênio são maiores do que para os respectivos complexos com duas ligações intermoleculares: $\Delta E_{(Acetileno-HCl)}=13,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta E_{(Acetileno-2HCl)}=11,46 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta E_{(2-butino-HCl)}=11,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\Delta E_{(2-butino-2HCl)}=9,28 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Para os complexos de acetileno-*n*HCl, os valores de transferência de carga, ΔQ , utilizando as cargas corrigidas (segundo o modelo *Carga-Fluxo de Carga-Overlap*, CCFOM e obtidas a partir dos cálculos dos espectros vibracionais dos complexos), são iguais a 0,04 e para acetileno-HCl e 0,03 e para acetileno-2HCl, respectivamente. A maior transferência de carga no complexo acetileno-HCl está coerente com o maior valor de ΔE nesse complexo quando comparado com o complexo acetileno-2HCl.

SIMULATIONS OF LARGE BIOLOGICAL SYSTEMS USING STOCHASTIC BOUNDARY CONDITIONS AND MEAN REACTION FIELD

Ernesto R. Caffarena, Alan W. Sousa da Silva, Pedro G. Pascutti and Paulo M. Bisch
Instituto de Biofísica "Carlos Chagas Filho" - Universidade Federal do Rio de Janeiro

ernesto@biof.ufrj.br

Most of Molecular Dynamics simulations on most biological systems are memory and computer demanding due to their size and the large number of atoms involved. For a detailed study of their properties it is necessary to perform long simulations, which very often require a not allowed CPU time. A feature of these biological systems is that the process of interest is generally spatially located and a few atoms participate directly, when compared to the whole system. For that reason, atoms far enough from the active site can be eliminated in the detailed calculation, and can be replaced by a reaction field. The main problem is to develop a Molecular Dynamics simulation technique for a finite system, taking into account the influence of the atoms that are outside the limits of the region of interest.

The system can be divided in three regions when performing a simulation with stochastic boundary conditions. The inner region is called the reaction region and has a spherical form centered in the active site. Atoms in this region affect directly the processes that occur in the active site. Atoms in the intermediate region, an adjacent spherical shell, defining the boundary region (or buffer region), are affected by the processes that occur close to the active site, and evolve according to the Langevin equation. Atoms that are in the most outer region (the reservoir) do not participate in the calculations, but their effect can be better considered as a heterogeneous reaction field. Long distance interactions are truncated due to the exclusion of the reservoir atoms. One way to minimize this effect is to calculate the mean force field produced by those atoms. To do this, it is calculated a grid encompassing the volume and the electrostatic potential, due to the excluded atoms, is estimated at each point of the grid. Using the interpolation method B-spline we produce a smooth approximation of the electrostatic potential at any point in the active site region, making possible the use of Molecular Dynamics without noises.

This methodology was incorporated to the THOR program and has been successfully applied to the study of interactions between lectins and oligosaccharides, and the HIV protease complexed to inhibitors. Results agree fairly well with experiences.

**DETERMINAÇÃO DA PRIMEIRA HIPERPOLARIZABILIDADE DA
MOLÉCULA DE PIRIDINA EM ÁGUA**

Eudes Fileti (PG) Thaciana Fileti (PG), *Kaline Coutinho (PQ) e Sylvio Canuto (PQ)

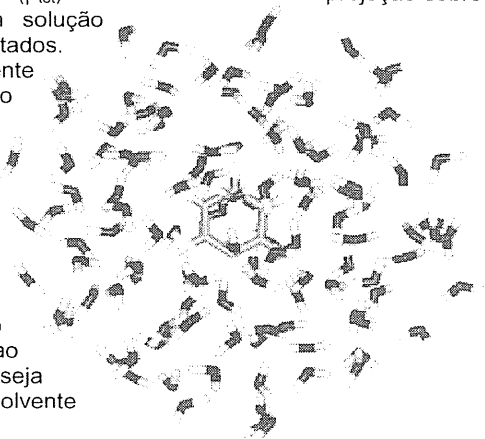
Instituto de Física da USP, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP

*CCET / Univ. Mogi das Cruzes, CP 411, 08701-970, Mogi das Cruzes, SP

fileti@if.usp.br, thaciana@if.usp.br, kaline@umc.br, canuto@if.usp.br

Nosso trabalho se dedica a entender as modificações das propriedades ópticas e eletrônicas de moléculas em solução (líquido) comparativamente à fase gasosa. No cálculo destas propriedades incluímos explicitamente as moléculas de solvente. As conformações moleculares, que descrevem o líquido, foram geradas a partir de simulações computacionais utilizando o método Monte Carlo (MC).

Aqui estudamos a primeira hiperpolarizabilidade, β , da molécula de piridina em solução aquosa. Para isso, calculamos primeiramente a geometria otimizada da piridina isoladamente e obtivemos o valor de β . Em seguida realizamos uma simulação MC de 90×10^6 passos no ensemble canônico. Desta simulação retiramos 166 configurações estatisticamente descorrelacionadas, donde extraímos estruturas supermoleculares conforme a distribuição das camadas de solvatação da água ao redor da piridina. Estas estruturas foram então utilizadas nos cálculos quânticos e obtivemos o valor médio do β total (β_{tot}) e de sua projeção sobre o dipolo (β_{vec}) para a piridina em solução utilizando a técnica Soma Sobre Estados. Esta técnica foi cuidadosamente escolhida para estes cálculos devido ao problema de separabilidade desta grandeza quando realizados em estruturas supermoleculares. Assim, pudemos selecionar apenas os estados da piridina de maneira a obter o valor de seu β modificado pelo meio solvente. Analisamos adicionalmente a convergência do valor médio β com relação ao número de estruturas supermoleculares e ao tamanho destas estruturas, ou seja quantidade de moléculas de solvente incluídas nos cálculos.



**Electron-impact core excitation of
Carbon Disulfide -CS₂ and Carbonyl Sulfide - COS
Spectroscopy in the S 2p, C 1s, and O 1s regions**

Eveline B. Fraga (IC), Fernanda Rodrigues (IC),
Fabiana da S. Simões (IC), and Cássia C. Turci (PQ)
Iulia G. Eustatiu* (PG), Tolek Tylliszczak* (PQ) and Adam P. Hitchcock* (PQ)

Instituto de Química, Univ. Federal do Rio de Janeiro, RJ – RJ, 21910-900 Brazil
*Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, ON, L8S 4M1 Canada

Electron energy-loss spectra of CS₂ and COS have been recorded in the region of S 2p, C 1s and O 1s, using both dipole and strongly non-dipole conditions, in the momentum transfer range (K) of ($2 \text{ au}^2 < K^2 < 40 \text{ au}^2$). For the CS₂, inner-shell triplet states have also been observed by measuring near threshold C 1s energy loss spectra using a wide range of angles ($4^\circ - 34^\circ$) and impact energies (130 – 1300 eV). All the spectra were acquired in a variable scattering angle electron energy loss spectrometer that allows measurements up to very high momentum transfer¹.

Relative to dipole EELS or photoabsorption, there are large intensity redistributions in both the C 1s and S 2p spectra under nondipole conditions. In contrast, the O 1s spectrum of COS is essentially the same in near-dipole and nondipole scattering regimes. The electron energy loss spectra in the region of C 1s and O 1s are dominated by the first discrete transition similar to the spectra of the isoelectronic molecule CO₂².

The literature on the core excitation spectra of CS₂ and COS contain inconsistencies in both spectra shapes and interpretation. In particular the positions of the core $\rightarrow \sigma^*$ excitations are not well established. One goal of this study is to provide a consistent spectral interpretation of the core excitation spectra. A previous study on CO₂² was able to find the dipole forbidden, quadrupole allowed C 1s $\rightarrow 5\sigma^*$ transition. A similar situation may exist in CS₂ which is the valence isoelectronic and iso-symmetric to CO₂.

- 1- I.G. Eustatiu, J. T. Francis, T. Tylliszczak, C. C. Turci, A. L. D. Kilcoyne, and A. P. Hitchcock, Chem. Phys. **257** (2000) 235 – 252.
- 2- I.G. Eustatiu, T. Tylliszczak, A. P. Hitchcock, C. C. Turci, A. B. Rocha, and C. E. Bielschowsky, Phys. Rev. A. **61** (2000) 042505-1 (14 páginas).

ESTUDO TEÓRICO DA RELAÇÃO ESTRUTURA-ATIVIDADE (SAR) EM COMPOSTOS BIFLAVONÓIDES COM ATIVIDADE ANTI-HIV

Fábio A. de Molfetta (PG), Albérico B. F. da Silva (PQ) – Instituto de Química de São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular - USP
Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos – SP
e-mail: famolfetta@iqsc.sc.usp.br

A infecção pelo Vírus da Imunodeficiência Humana (HIV) e a doença por ele provocada, a Síndrome da Imunodeficiência Adquirida (AIDS), têm sido intensa e amplamente estudada desde o aparecimento dos primeiros casos. Em menos de 20 anos transformou-se numa epidemia de grandes proporções com focos de disseminação e propagação em todos os continentes. Diversas classes de compostos estão sendo testadas contra o HIV. Entre elas, a dos flavonóides.

Os flavonóides têm lugar de destaque dentre os interesses farmacêuticos possuindo propriedades antitumorais e antivirais, entre outras. Derivados estruturalmente das flavonas, ocorrem em uma variedade de formas todas contendo 15 átomos de carbono em seu núcleo básico. São compostos fenólicos e estão presentes em todas as partes das plantas, desde as raízes até as flores e frutos. Neste trabalho são estudados os biflavonóides. O primeiro biflavonóide, uma biflavona, foi isolada em 1929, por Furukawa da *Ginkgo biloba* L. um pigmento amarelo, nomeado de ginkgetin. Desde então, aproximadamente 100 biflavonóides foram isolados.

Neste trabalho, procurou-se estabelecer a relação entre a atividade inibidora da transcriptase reversa anti-HIV-1 (atividade esta apresentada pelos 14 compostos biflavonóides estudados, através de testes *in vivo*) com as propriedades físico-químicas e estruturais destes compostos. Essas propriedades foram calculadas teoricamente através de métodos de mecânica molecular (MM+) e métodos de química quântica (semi-empíricos – AM1), disponíveis nos pacotes computacionais AMPAC 5.0, Spartan 5.0, HyperChem 4.5 e Chemplus 1.5. Utilizou-se técnicas estatísticas para processar os dados assim obtidos. Essas técnicas foram: Análise de Componentes Principais (PCA: *Principal Components Analysis*) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA: *Hierarchical Clusters Analysis*), e Análise Discriminante por Passo (SDA: *Stepwise Discriminant Analysis*), disponíveis no programa Pirouette 2.0 e Programa *Statistical*. Estas técnicas têm a finalidade de "separar" os 14 compostos em duas classes, ativos e não-ativos. As propriedades responsáveis por essa separação foram: energia do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*: orbital molecular ocupado de maior energia), energia do LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*: orbital molecular desocupado de menor energia) e a área de superfície, sendo as energias do HOMO e LUMO propriedades eletrônicas e área superficial, uma propriedade estérica.

O comportamento destas três propriedades podem ser úteis na tentativa de se obter outros compostos biflavonóides com elevada atividade inibidora da transcriptase reversa anti-HIV-1.

**ESTUDO COLISIONAL DE AGLOMERADOS ANIÔNICOS DE
CARBONO E SILÍCIO**

F. Zappa (PG), L. F. S. Coelho (PQ), S. D. Magalhães (PQ), J. C. Acquadro (PQ),
T. S. Cabral (PQ), G. Jalbert (PQ) e N. V. de Castro Faria (PQ)

LaCAM, IF-UFRJ, Cx.P. 68528, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
zappa@if.ufrj.br

O estudo de aglomerados neutros e catiônicos de elementos do grupo IV tais como o silício, carbono e germânio, tem sido uma área muito ativa de pesquisa durante a última década [1]. Aglomerados aniônicos, embora menos estudados, apresentam aspectos importantes como a forte correlação eletrônica e, no que se refere a colisões, o estudo da perda de um elétron pode ajudar a entender o papel desempenhado pela interação coulombiana de longo alcance quando esse resultado é comparado com o caso de aglomerados neutros.

Utilizando-se o método de cinemática inversa [2] em que o objeto de estudo é o projétil, mediu-se as seções de choque de destruição de pequenos aglomerados X_n^- ($X = \text{Si e C}$, $n=2, 3$ e 4) colidindo com gases nobres (He, Ne e Ar), com velocidades relativas variando entre 0,10 a 0,95 a.u para o Si e 0,20 a 1,20 para o C. As seções de choque medidas aumentam monotonicamente com o tamanho dos alvos e dos projéteis, o que é de se esperar do ponto de vista geométrico. Em particular as seções de choque de destruição dos aglomerados de carbono variam linearmente com o número de átomos, o que está de acordo com um modelo simples baseado na estrutura linear de tais aglomerados. Além disso, verificamos que as razões entre seções de choque para diferentes alvos e um mesmo projétil seguem curvas "universais", que independem do cluster, o que sugere que a seção de choque para estes sistemas possa ser escrita como o produto de um fator dependente do projétil por um fator dependente do alvo.

Referências:

[1] B. M. Smirnov e M. B. Smirnov, *Clusters and Small Particles in Gases and Plasmas*, Springer Verlag, Berlin (2000).

[2] H. Luna, F. Zappa, M. H. P. Martins, S. D. Magalhães, Ginette Jalbert, L. F. S. Coelho e N. V. de Castro Faria, *Phys. Rev. A* **63**, 2705 (2001).

CAPTURA ELETRÔNICA COM IONIZAÇÃO SIMPLES E MÚLTIPLA EM COLISÕES DE IONS RÁPIDOS C^{+5} COM GASES NOBRES

Fabio Zappa(PG), Nelson Velho de Castro Faria (PQ), Stenio Dore Magalhães (PQ), Luiz Felipe de Souza Coelho (PQ)

LaCAM, IF-UFRJ, Cx.P. 68528, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
zappa@if.ufrj.br

Colisões entre ions nús ou com um elétron e gases nobres têm sido intensamente estudadas na última década, particularmente através de medidas coincidentes do projétil, do alvo e de eventuais elétrons ejetados. A ionização múltipla dos alvos constitui o caso de maior interesse pois é mais difícil de ser descrita teoricamente, principalmente no regime de velocidades intermediárias, onde aproximações perturbativas não são mais válidas. Nesta região tem sido usado o modelo CDW-EIS [1], assim como o PWBA em ordens mais altas da perturbação [2]. Também têm sido feitas medidas [3], inclusive utilizando técnicas de espectroscopia de momento dos elétrons.

Estamos realizando um estudo sistemático de colisões de C^{+5} e C^{+6} com He, Ne e Ar, com a medição coincidente do projétil e do alvo. A faixa de velocidades do projétil vai de 4,2 a 5,1 u.a.. O alvo é um jato gasoso e sua espessura foi normalizada medindo a seção de choque de ionização total do He por impacto de ions C^+ . Em resultados preliminares obtivemos seções de choque de mesma ordem de grandeza para a ionização simples e dupla do hélio quando C^{+5} captura um elétron, em marcante contraste com o que ocorre na ausência de captura, quando a ionização simples é muito mais provável que a dupla.

Referências:

[1] P. D. Fainstein, L. Gulyás, A. Dubois, J. Phys. B **31** (1998) L171; S. Sahoo, R. Das, N. C. Cil, S. C. Mukherjee, K. Roy, Phys. Rev. A **62**, 022716 (2000); M. McCartney, Nucl. Instrum. Meth. B **155** (1999) 343-348.

[2] T. Mukoyama, Nucl. Instrum. Meth. B **154** (1999) 54-61.

[3] M. A. Abdallah, W. Wolff, H. E. Wolf, L. F. S. Coelho, C. L. Cocke, M. Stöckli, Phys. Rev. A **62** (2000) 2711; E. Wells, I. Ben-Itzhak, K. D. Carnes, V. Krishnamurti, Phys. Rev. A **60**, 5 (1999) 3734.

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO E DA VISCOSIDADE DE FLUIDOS TIPO LENNARD-JONES ATRAVÉS DE DINÂMICA MOLECULAR

Fabrizio da Costa Silva (PG)¹, Márcio J. E. M. Cardoso (PQ)¹ e Frederico W. Tavares (PQ)²

¹ Departamento de Físico-química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, (e-mail: fcosta@eq.ufrj.br, marcio@iq.ufrj.br)

² Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro C. P. 68542, Rio de Janeiro – RJ, CEP – 21949-900 (e-mail: tavares@h2o.eq.ufrj.br)

A técnica de dinâmica molecular de equilíbrio foi empregada para determinar o coeficiente de difusão e a viscosidade de substâncias puras. Os sistemas estudados foram compostos por moléculas esféricas, interagindo entre si através do potencial de Lennard-Jones. As simulações foram conduzidas em uma caixa cúbica, com condições periódicas de contorno impostas em todas as direções, em sistemas com 256 moléculas. Todos os resultados foram obtidos no *ensemble* canônico, e o termostato de Hoover-Nosé [1] foi utilizado para manter a temperatura no valor especificado. Utilizou-se a relação de Einstein para calcular o coeficiente de difusão, e a viscosidade foi determinada a partir da modificação da relação de Einstein, aplicável em sistemas periódicos, proposta por Haile [2]. Foram feitas simulações em várias condições de temperatura e densidade, e os resultados obtidos foram comparados a dados de simulação da literatura [3,4], apresentando uma concordância satisfatória. Com base nos resultados obtidos, observa-se que o programa desenvolvido consegue gerar resultados comparáveis aos encontrados na literatura.

Coeficiente de difusão (D)				Viscosidade(η)			
$\rho^* = \rho\sigma^3$	$T^* = kT/\epsilon$	$D^* = D [m/(\epsilon\sigma^2)]^{1/2}$		$\rho^* = \rho\sigma^3$	$T^* = kT/\epsilon$	$\eta^* = \eta \sigma^2/[me]^{1/2}$	
		Literatura [3]	Este trabalho			Literatura [4]	Este trabalho
0.1	1.0	1.337	1.112	0.8442	0.73	3.188	3.441
0.4	1.0	0.281	0.274	0.8531	0.68	3.653	3.682
0.8	1.0	0.065	0.064	0.8010	0.94	1.982	1.968
0.1	2.1	2.759	2.092	0.7200	1.00	1.306	1.564
0.4	2.1	0.577	0.532	0.7310	1.05	1.439	1.839
0.8	2.1	0.148	0.129				

(T – temperatura, ρ – densidade numérica, k – constante de Boltzman, σ – parâmetro de tamanho do potencial de Lennard-Jones, ϵ – parâmetro de energia do potencial de Lennard-Jones, m – massa da molécula)

Referências:

- Allen, M. P. e Tildesley, D. J., Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press., Oxford, 1987
- Haile, J. M., Molecular Dynamics Simulation, John Wiley, New York, 1993
- Rowley, R. L. e Painter, M. M., International Journal of Thermophysics, vol. 18, No. 5, 1109-1121, 1997
- Schoen, M. e Hoheisel, C., Molecular Physics, Vol. 56, No. 3, 653-672, 1985

Energia configuracional e hidrofobicidade de aminoácidos em solução aquosa.

Fernanda Marur Mazzé (PG), Léo Degreve (PQ)

Grupo de Simulação Molecular, Depto. de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. dos Bandeirantes 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil.

e-mail: leo@obelix.ffclrp.usp.br

As proteínas possuem um papel de grande destaque entre as macromoléculas celulares devido a sua grande abundância e diversidade de funções biológicas. As proteínas são moléculas poliméricas, cujos monômeros são principalmente 20 aminoácidos. Os aminoácidos possuem um grupo carboxila, um grupamento amino, um átomo de hidrogênio e uma cadeia lateral, R, ligados ao mesmo átomo de carbono, denominado carbono α . Eles diferem uns dos outros através de suas cadeias laterais que podem ser apolares, polares não-carregadas ou polares carregadas. As proteínas diferem umas das outras porque apresentam cada uma um número e uma seqüência de resíduos de aminoácidos próprio: é a estrutura primária. As estruturas secundárias e terciárias descrevem o arranjo tridimensional de uma proteína, sendo que a estrutura secundária é determinada pelo esqueleto enquanto que a estrutura terciária é conferida pelas interações entre os aminoácidos situados a longas distâncias. Um dos maiores problemas da química das proteínas tem sido desvendar e entender as várias forças que promovem as dobras das cadeias dos polipeptídeos na formação de sua conformação, visto que a estrutura de uma proteína está intimamente ligada à sua função biológica. Neste sentido, simulações moleculares de pequenos peptídeos pelo método de dinâmica molecular tem sido realizadas com o objetivo de melhor compreender a influência de cada um dos aminoácidos nas dobras de uma cadeia peptídica. Peptídeos pequenos, contendo um aminoácido específico central (*aa*) e glicina (*GLY*) nas suas extremidades, com seqüências *GLY-aa-GLY* e *GLY-GLY-aa-GLY-GLY*, foram analisados. Os valores das energias configuracionais para cada um desses peptídeos foram obtidas, indicando uma possível convergência em função da extensão da cadeia para os peptídeos que possuem o mesmo aminoácido central. É geralmente aceito que duas tendências opostas, mas não independentes, são refletidas na estrutura nativa das proteínas. A estrutura final resultante permite que as cadeias laterais hidrofílicas tenham acesso ao solvente enquanto que, ao mesmo tempo, minimize o contato entre as cadeias laterais hidrofóbicas e a água. Estas propriedades se refletem nas energias configuracionais que, portanto, podem ser referência para a avaliação da hidrofobicidade dos aminoácidos.

IONIC AGGREGATION AND MICROSTRUCTURES IN AN AQUEOUS LiCl SOLUTION.

Fernanda Marur Mazzé (PG), Léo Degreve (PQ)

Grupo de Simulação Molecular, Depto. De Química, Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. dos
Bandeirantes 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil.
e-mail: leo@obelix.ffclrp.usp.br

The structure of 1.0M aqueous LiCl solution was determined by molecular dynamics simulations conducted on a realistically modeled solution at 293K. The ion-ion radial distribution functions present maxima at 0.373, 0.213 and 0.388 nm for the pairs Cl^-/Cl^- , Cl^-/Li^+ and Li^+/Li^+ respectively and minima at 0.463, 0.328 and 0.488 nm. The interionic distance criterion was used to identify the ions that form a cluster. As usual, the positions of the minima were chosen as limiting interionic distances. The fractions of non-associated ions were found as equal to 15.2% of Cl^- and 25.4% of Li^+ , the remaining ions are associated in some charged or uncharged clusters. Important ones were identified as Cl^-/Li^+ , Cl^-/Li_2^+ , Cl_2^-/Li^+ and Cl_2^-/Li_2^+ aggregating 27.0% of Cl^- and 28.2% of Li^+ with mean lifetimes in the (3-7) ps range. Large clusters were also found: Cl_5^-/Li_3^+ (18.6% of Cl^- , 11.2% of Li^+ , mean lifetime 7.4 ps) and Cl_6^-/Li_5^+ (13.8% of Cl^- , 11.5% of Li^+ , mean lifetime 3.4 ps). These two large clusters, that can coexist, are uncommonly stable since lifetimes of 0.27ns and 98ps were observed for Cl_5^-/Li_3^+ and Cl_6^-/Li_5^+ respectively. No water molecule is inserted into these large clusters. The radius of gyration of the solute oscillates suggesting a great instability of the phase due to ion aggregation/disaggregation processes. However the analysis of the extense ion structures show that Cl_5^-/Li_3^+ and Cl_6^-/Li_5^+ are locally very similar in structure and that the pair connectedness functions reproduce the extrema of the pair radial distribution functions. The positions of the peaks are consistent with crystalline structures. It is possible to conclude that the local structure of LiCl is unstable because the high electrostatic field of Li^+ is a powerful aggregative factor that together with the weak Cl^- electrostatic field are unable to prohibit the thermal motion to stop the aggregation process.

Evidências da formação de aglomerados iônicos ao redor de éteres coroa complexados com íons alcalinos em solução aquosa

Fernando Hallwass¹ (PG), Mario Engelsberg² (PQ) e Alfredo Mayall Simas¹ (PQ)

¹Departamento de Química Fundamental e ²Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil

hallwass@mpd.ufpe.br, mario@df.ufpe.br, simas@mpd.ufpe.br

Éteres coroa são largamente utilizados como catalisadores de transferência de fase. Em solução, complexam íons metálicos por inclusão, deixando exposta ao solvente uma capa hidrofóbica alquílica. No intuito de estudar o comportamento dos metais quando complexados aos éteres coroa em solução aquosa, construímos uma sonda de gradiente de campo magnético pulsado para medir coeficientes de difusão de ²³Na e ⁷Li, por RMN, utilizando a seqüência de pulsos de Stejskal e Tanner.

Assim, medimos os coeficientes de auto difusão de várias soluções contendo várias concentrações do éter coroa 18C6 e 15C5. A rápida troca do sódio complexado para não complexado, que ocorre nestes sistemas, foi observada pelo deslocamento químico do núcleo ²³Na e por medidas de relaxação spin-spin. Descobrimos que a adição de pequenas quantidades de 18C6, embora não apresente efeito mensurável na viscosidade macroscópica da solução, causa um efeito bastante significativo de redução na difusão de sódio, dependente do ânion. De fato, a redução por nós observada na difusão do sódio para uma concentração de 18C6 de 0,025M é equivalente à que seria obtida se a temperatura da solução fosse reduzida em 15°C.

Nossos resultados sugerem que, para alguns tipos de ânions (contra-ions) cada complexo 18C6⊂Na⁺ parece estar associado a um número surpreendentemente grande (6 ou 7) de outros íons Na⁺, formando agregados estáveis. Daí que as características do ânion passam a ser importantes para estabilizar ou não o agregado, levando ou não ao efeito da supressão da difusão dos íons Na⁺. De fato, apesar de este efeito ser forte com a azida e com o tiocianato de sódio, não o detectamos com o cloreto e com o fluoreto de sódio.

Medimos também o tempo de relaxação T1 dos ¹H do 18C6, pois este tempo está associado com o movimento molecular e desta forma poderíamos corroborar nossas resultados anteriores. Quanto menor o T1, maior o tempo de reorientação espacial da molécula, indicando a possível formação do agregado. De fato, enquanto o T1 do éter coroa puro em solução aquosa é 0,71s, o mesmo tempo na presença de cloreto de sódio é 0,70s e, na presença da azida de sódio, 0,60. Um estudo da influência de outros ânions, bem como simulações moleculares do suposto agregado, estão sendo realizadas em nossos laboratórios.

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE INITIAL STEPS OF THE ADSORPTION OF N ATOMS ON Si(100) – 2X1

Fernando R. Ornellas (PQ) and Leonardo Tsuyoshi Ueno (PG)
Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo,
CP 26077, São Paulo, SP, 05513-970, Brazil (frornell@usp.br)

Structural, energetics, and mechanistic aspects of initial steps of the reaction of a N atom with Si(100)-2x1 modeled by the $\text{Si}_9\text{H}_{12} + \text{N}$ system are reported. Hybrid density functional B3LYP calculations predict a barrierless first step leading to an adsorbate where N is bound to one of the dimer Si. Two possible activated routes for internal rearrangements were found, with that leading to the incorporation of Si below the first layer predicted to be kinetically dominant (98%) under the experimental conditions. This structure and frequency calculations are consistent with the experimental finding of a planar NSi_3 moiety and with the experimental SiN asymmetric stretching frequency of the NSi_3 groups.

(CNPq, FAPESP)

ENERGETICS, STRUCTURES AND KINETICS OF THE $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ DISSOCIATION REACTION

Fernando R. Ornellas (PQ)*, Stella M. Resende (PQ)*, Francisco B. C. Machado (PQ)[†] and Orlando Roberto-Neto (PQ)[‡].

*Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 05513-970, Brasil (fromell@usp.br); [†]Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, SP, 12228-900, São Paulo, Brasil; [‡]Instituto de Estudos Avançados, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, SP 12228-840, São Paulo, Brasil.

Dinitrogen tetroxide (N_2O_4) is a red-brown and toxic gas at room temperature, which fragmentation reaction is given by the equation $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$. Gas phase electron diffraction, rotationally resolved infrared, and solid-state neutron diffraction measurements show that the lowest stable conformer is a planar centrosymmetric structure (O_2N-NO_2) with D_{2h} point group symmetry [1]. The N–N bond distance varies from 1.75 to 1.78 Å and is longer than the N–N single bond (1.45 Å) of hydrazine (N_2H_4). The weak N–N bond is also evidenced by the low value of its fragmentation enthalpy ($\Delta H_0 = \sim 12.7$ kcal/mol). Due to its low-lying fundamental frequencies, only a small fraction of the molecules are in the ground-state, and making it difficult to resolve the rotation-vibration spectra. MCSCF and CASPT2 studies point out that the electronic wave function of N_2O_4 has a high multiconfiguration character which is mainly localized in the N–N bond. However, Wesolowski *et al.* [2] using a single-reference approach (CCSD(T)/TZ2P+f/TZ2P) have succeeded in obtaining geometries and the enthalpy of reaction in good agreement with experimental data. In the case of the chemical kinetics, its rate law follow a Lindemann unimolecular mechanism [3]. Experimental rate constants for the limiting low-concentration (k_l) and high-concentration (k_∞) regions at 298 K are 4.5×10^6 liter.mol⁻¹sec⁻¹ and 1.7×10^5 sec⁻¹, respectively [3]. In this study, an accurate description of the reaction $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$, including equilibrium geometries, harmonic vibrational frequencies, enthalpy and Gibbs free energy of the reaction, and thermal rate coefficients is presented. CCSD(T) and CASSCF/MRCI methods with various correlation-consistent polarized-valence basis sets of Dunning were employed. Thermal rate coefficients are calculated using Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus (RRKM) and transition state theory (TST) methods. At the CCSD(T)/cc-pVTZ level of theory, the N–N, N–O bond lengths, and the ONO bond angle were calculated to be 1.744 Å, 1.194 Å and 134.5°, respectively. The fragmentation energy, including corrections of zero-point vibrational energy (ΔH_0), is 11.9 kcal/mol. Within the TST approach and using the geometries, energies and frequencies of CCSD(T)/cc-pVDZ method, the value of the unimolecular rate constant (k_u) turns out to 4.0×10^5 sec⁻¹ at 298 K.

- [1] Y. Elyoussoufi, M. Herman, J. Liévin, and I. Kleiner, *Spectrochim. Acta A* **53**, 881 (1997).
 [2] S. S. Wesolowski, J. T. Fermann, T. D. Crawford, and H. F. Schaeffer III, *J. Chem. Phys.* **106**, 7178 (1997).
 [3] M. Cher, *J. Chem. Phys.* **37**, 2564 (1962).
 [4] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, and W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice-Hall, 1989. (FAPESP, CNPq, LCCA/USP, CENAPAD-SP).

ESTUDO TEÓRICO DE COMPLEXOS DE INCLUSÃO FORMADOS POR COMPOSTOS AROMÁTICOS COM β -CICLODEXTRINAS

Fernando S. Emerick¹(PG), Hélio F. dos Santos² (PQ), Wagner B. de Almeida¹ (PQ)
* emerick@netuno.qui.ufmg.br



¹ Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM),
Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG),
Belo Horizonte, MG, 31.270-901, Brasil



² Núcleo de Estudos em Química Computacional (NEQC),
Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF),
Juiz de Fora, MG, 36.036-330, Brasil

O arranjo estrutural das moléculas de glicose presentes nas ciclodextrinas (CD's), confere a estas moléculas a característica de atuarem como hospedeiros na formação de complexos de inclusão¹. A presença de uma cavidade hidrofóbica e de grupos hidroxilas livres na parte externa da molécula, possibilita a dissolução em meio aquoso de compostos (hóspedes) de baixa polaridade¹. Diferentes justificativas podem ser apresentadas para analisar a importância das CD's na formulação de medicamentos: (i) Aumento da estabilidade das moléculas hóspedes contra hidrólise, oxidação e fotodecomposição; (ii) aumento da solubilidade do fármaco; (iii) prevenção das interações fármaco-fármaco e/ou fármaco-aditivo; etc.

O presente trabalho tem como proposta estudar, através de metodologias teóricas, processos de inclusão dos ácidos carboxílicos 3-clorocinâmico, α -hidroxifenilacético e 3-tiofenoacético e seus respectivos carboxilatos em β -CD. Estes ácidos têm sido utilizados como agentes quelantes na obtenção de carboxilatos de Rh(II), os quais possuem atividade antitumoral². Um segundo objetivo do trabalho é promover a inclusão de diversos compostos aromáticos em β -CD, buscando estabelecer relações empíricas quantitativas entre a energia livre de inclusão calculada e determinada experimentalmente.

No presente trabalho, todos os cálculos foram realizados no nível semiempírico, utilizando o Hamiltoniano AM1. A β -CD foi completamente otimizada, utilizando o método AM1, partindo-se da estrutura cristalográfica. As propriedades termodinâmicas relacionadas ao processo de inclusão foram calculadas na fase gasosa considerando a seguinte reação: $\beta\text{-CD} + \text{S} \rightarrow [\beta\text{-CD}\dots\text{S}]$. Sendo S os substratos incluídos na β -CD. Com o objetivo de fornecer evidências características do processo de inclusão, os espectros UV/VIS foram calculados para os substratos livres e para os complexos de inclusão. Estes cálculos foram realizados utilizando o programa ZINDO/S-CI.

A energia livre do processo de complexação para vários compostos aromáticos, neutros e aniônicos, foi calculada no estado gasoso 298 K e correlacionadas com seus respectivos valores experimentais, em solução aquosa, à mesma temperatura. Desta forma, foi possível obter uma relação empírica entre teoria e experimento para os compostos aromáticos neutros e outra para os aniônicos estudados neste trabalho.

Sistematicamente, a energia livre de complexação para os compostos aromáticos neutros é positiva e para os compostos aromáticos aniônicos é negativa. Como as contribuições entrópicas para ambos os processos de inclusão apresentaram valores similares, este resultado é atribuído a fatores entálpicos.

¹ Connors, K. A., Chem. Rev., 1997, 97, 1325.

² Machado, F. C., Tese de Doutorado, UFMG, 2000.

ESTUDO TEÓRICO DA RELAÇÃO ESTRUTURA-ATIVIDADE (SAR) DE COMPOSTOS DERIVADOS DO MEGAZOL COM ATIVIDADE TRIPANOSOMICIDA

Flávia P. Rosselli (PG), Albérico B. F. da Silva (PQ) – Instituto de Química de São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular - USP
Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos – SP
e-mail: frosselli@iqsc.sc.usp.br

Os nitroimidazóis destacam-se por sua excelente atividade antiparasitária e, dentro dessa classe, o megazol [1-metil-2-(5-amino-1,3,4-tiadiazolil)-5-nitroimidazol] apresentou uma notável atividade contra o *Trypanosoma equiperdum*, o causador da dourina ou durina (uma doença contagiosa de cavalos e jumentos, que ocorre principalmente na África). No entanto, tal composto mostrou-se fortemente mutagênico. Assim, novos compostos derivados do megazol foram sintetizados na tentativa de se buscar drogas tão ou mais ativas quanto o megazol, mas com caráter mutagênico reduzido ou se possível ausente.

Neste trabalho, procurou-se estabelecer uma relação entre a atividade contra o *Trypanosoma equiperdum* (atividade tripanosomicida) do megazol e de 14 compostos análogos - atividades obtidas de testes *in vitro* - com propriedades físico-químicas e estruturais desses compostos (um estudo de SAR/QSAR). Estas propriedades, as quais podem ser didaticamente divididas em propriedades estéricas, eletrônicas, de lipofilia (ou hidrofóbicas) e de polarizabilidade, foram calculadas teoricamente através de métodos de mecânica molecular (MM+) e métodos de química quântica (semi-empíricos – AM1), disponíveis nos programas computacionais AMPAC 5.0, SPARTAN 5.0, HyperChem 4.5 e Chemplus 1.5. Para processar os dados assim obtidos, utilizou-se as técnicas estatísticas Análise de Componentes Principais (PCA: *Principal Components Analysis*) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA: *Hierarchical Clusters Analysis*), disponíveis no programa Pirouette 2.0, com a finalidade de "separar" os 15 compostos em duas classes, ativos e não-ativos. As propriedades responsáveis por essa separação foram: volume do substituinte da posição 5, carga do átomo da posição 3', ângulo diedro entre as posições 3-2-2' -3', comprimento de ligação entre o átomo da posição 4 e seu substituinte, dureza e energia eletrônica. Destas, três são propriedades estéricas e três são eletrônicas. Essas evidências podem contribuir para o desenho de outras estruturas análogas ao megazol.

THE BONDING MECHANISM OF THE POSITRONIUM HIDRIDE

Flávia Rolim de Almeida (PG), José Rachid Mohallem (PQ)

Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais/ Departamento de Física/ ICEx
Universidade Federal de Minas Gerais. CP 702 - 30123-970 - Belo Horizonte/
MG/ Brasil

In recent years, it has been detected an increasing interest in theoretical and experimental study of bound and resonant states of complexes of positronium (pair e^-e^+) with matter [1]. In the present work, the bonding mechanism is studied by resorting to the simplest complex, the positronium hidride, HPs. Our approach, which means to search for a general structure of these complexes, is hoped to be extensible, at least qualitatively, to largest systems. On this perspective, HPs has been described by considering a covalent and two ionic structures in the wave function, that permits a discussion of the mechanism of chemical bonding in a *molecular* model, taking the proton-positron axis as the adiabatic axis. The finite mass of the nuclei are accounted for within a separated-atom mass correction model, a slight modification of the modified electronic mass correction (MEMA), earlier developed [2] – [3] in our laboratory. The bound state of the HPs molecule has been obtained by using the atomic reduced mass prescription in the nuclear equation [4]. It has been studied the behaviour of the parameters of the wave function with the bonding distance, and the electronic and 'nuclear' densities, the last results being in agreement with a recent work of Saito [5] that used an atomic-based fully correlated Hylleraas-type function. Typical molecular behaviour comes out from the electronic density maps. Results have shown that the strong difference between the nuclei masses brings new features to the bonding. Particularly, HPs behaves like an ionic molecule, where the ionic structure centered in the hydrogen atom is predominant, again in agreement with Saito's description [5].

1. See, for example, D. Bressanini, M. Mella and G. Morosi, J. Chem. Phys. **108** (1998) 4756 and references therein.
2. J. R. Mohallem, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **30** (1997) L349.
3. J. R. Mohallem, F. Rolim and C. P. Gonçalves, Mol. Phys. **99** (2001) 87.
4. F. Rolim, J. P. Braga and J. R. Mohallem, Chem. Phys. Lett. **332** (2000) 139.
5. S. L. Saito, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B **171** (2000) 60.

MRSDCI STUDY OF THE LOW-LYING DOUBLET STATES OF THE ClO MOLECULE

Francisco Bolívar Correto Machado (PQ)[‡] and Fernando Rei Ornellas (PQ)^{*}

[‡]Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, 12228-900, São Paulo, Brazil
(fmachado@ief.ita.cta.br);

^{*}Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP 05513-970, Brazil (frornell@usp.br)

Molina and Rowland have shown that the production of Cl atoms from stratospheric photolysis of chlorofluorocarbons is a serious global environmental hazard [1]. In this context, the ClO molecule has an important role as an intermediate in the catalytic removal of ozone by chlorine atoms in the earth's stratosphere. There have been numerous experimental studies of the low-lying electronic valence and Rydberg states of ClO since the first assignment using vacuum UV spectroscopy [2]. Theoretically, the calculations of Orr-Ewing and collaborators [3-4] represent the most important and detailed investigation carried out so far.

In this work, we have used the MRSDCI methodology to study the doublet states of the ClO molecule. Fifteen states have been investigated: $^2\Pi(5)$, $^2\Sigma^+(3)$, $^2\Delta(3)$, $^2\Sigma^-(3)$, and $^2\Phi(1)$. Extended to the separated atoms limit, these states correlate with the two lowest dissociation channels, according to the Wigner-Witmer rules. C_{2v} point group symmetry has been used, implying that the fifteen states were in fact obtained from a calculation involving six states of each of the A_1 , A_2 and B_1 symmetries. For each symmetry, the final electronic wavefunctions were built up in two steps. First, MRSDCI calculations were carried out using a set of K-orbitals; then, the averaged molecular natural orbitals resulting from the first step were used in the expansion of a new MRSDCI wavefunction. In both steps, reference sets consisted of all configuration state functions (CSFs) with coefficients greater than 0.05 in magnitude. Core orbitals were kept frozen, and perturbation theory with an energy threshold of 1.0×10^{-6} H was used during the CSFs selection of the final wavefunctions. The atomic basis functions used were the cc-pVQZ sets of Dunning excluded the g-type functions, plus two additional sets of diffuse s and p functions on each atom.

This description is able to properly account for the valence and Rydberg states and avoids the discontinuities observed in the potential energies curves of Ref. [4]. An assessment of the quality of the overall description of these states can be obtained by a comparison with the experimental energy difference between the two dissociation fragments, O(³P) and O(¹D), equal to 15868 cm^{-1} . At $R=20.0 a_0$, we have an average value of 16398 cm^{-1} ; between the X and the (3) $^2\Pi$ states, it is equal to 16076 cm^{-1} . For the adiabatic excitation energy (T_e), our result 31880 cm^{-1} ($A^2\Pi$) compares well with the experimental value of 31750 cm^{-1} and with that of a previous calculation, 31841 cm^{-1} [3]. Spectroscopy properties for all valence and Rydberg states are in good agreement with existing experimental data and theoretical results. (FAPESP, CNPq, LCCA/USP)

[1] M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature*, **249**, 810 (1974).

[2] N. Basco and R. D. Morse, *J. Molec. Spectrosc.*, **45**, 35 (1973).

[3] I. C. Lane, W. H. Howie and A. J. Orr-Ewing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3087 (1999).

[4] I. C. Lane and A. J. Orr-Ewing, *Mol. Phys.*, **98**, 793 (2000).

RELATION BETWEEN ANTIOXIDANT ACTIVITY AND ELECTRONIC STRUCTURE OF PHENOLS

F.C. Lavarda (PQ)

Depto. de Física, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista
Caixa Postal 473, CEP 17015-970, Bauru, SP, Brasil
lavarda@fc.unesp.br

The antioxidant activity consists in the removal or disactivation of free radicals which are the agents responsible for the oxidation in biological systems like live organisms and food. Studies have been showing that the action of antioxidants in the human body can prevent live cells damage.

The phenolic antioxidants has attracted much attention in the last years. In this work we analyze phenol and 12 other antioxidants obtained from substitution at its position 4. The substituents are I, Br, Cl, F, OH, CN, CH₃, NH₂, NO₂, COCH₃, COOH, and OCH₃. As has been widely accepted, the measure of the antioxidant activity as free radical scavengers of this set is taken as the experimentally determined redox potential at pH 7.

There already been showed that the theoretically calculated difference in heat of formation between the parent molecule and the radical (after H subtraction) is a good descriptor of the antioxidant activity of these molecules.

We show that the energy difference between the highest occupied molecular orbital and the level bellow also gives such a good relation with the antioxidant activity. We believe that this electronic index, that had been successfully applied to determine the carcinogenic activity of aromatic polycyclic hydrocarbons, will help to improve quantitative structure-activity relationship studies.

All the calculations were carried out employing the semiempirical method Austin Model 1, which was found in the literature as being better than other semiempirical methods to calculate the difference of heat of formation.

**Global Optimization of Molecular Clusters by Genetic Algorithm:
TIP3P, TIP4P and ST2 Water Potentials**

Freddy F. Guimarães (PG), J. C. Belchior (PQ)

Departamento de Química - ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais,
Pampulha (31270-901) Belo Horizonte - MG - Brazil.
freddy@platina.qui.ufmg.br

Global optimization is a subject of great interest in several branches of science¹. One of the objectives in optimization problems is the determination of the global minimum (GM). Accordingly, several methods based on search techniques have been proposed to calculate the GM. In this context Genetic algorithms (GA) have been considered highly efficient for calculating global minima². The method is based on evolutionary process of genetic such as: mating, mutation and natural selection and accurate results have been reported for atomic and molecular clusters³. The present work will deal with the analysis of GM by using GA for studying rigid water clusters.

Studies of water clusters have been performed by using empirical potential energy functions. Examples are TIP3P, TIP4P and ST2 models⁴. These models consider the water monomer as rigid and the potential is given by

$$\epsilon_{mn} = \sum_i^m \sum_j^{m \ n} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{Oo}^{12}} - \frac{C}{r_{Oo}^6} \quad (1)$$

where q_i , q_j , A and C are constants, r_{ij} is the distance between the 2 atoms of different molecules and r_{Oo} is the distance of the oxygens of each molecule.

In general, the global minimization of molecular clusters is heavier than the atomic cluster optimization. In this work the rigid body framework was used through the Euler angles. Hence, one defines a set of 6 coordinates per body namely $(X_i, Y_i, Z_i, \theta_i, \phi_i, \psi_i)$. In such an approach the computational demanding can be reduced but the problem is yet more difficult to be performed than in the case of atomic clusters. In our study the GA method was coupled with the predator⁵ operator in order to calculate the GM of molecular water clusters.

A preliminary analysis through the genetic algorithm and predator operator (GAPO) was performed. The present approach was tested for TIP3P and TIP4P potentials and the results are the same as those of Wales et al.⁶ who has used the Basin-Hopping method. Likewise, Niesse et al.³ have also applied the GA method but without predator operator and their results are in disagreement with our results for 11, 12 and 13 water clusters. We have also predicted the GM for ST2 water clusters up to 13 molecules. Finally, the binding energy of each potential will be discussed.

1 S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt and P. M. Vecchi, *Science* **220**, 671 (1983).

2 B. Hartke, *J. Phys. Chem.* **97**, 9973 (1993).

3 J. A. Niesse, H. R. Mayne, *J. Comput. Chem.* **18**, 1233 (1997).

4 W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. A. Impey and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **214**, 926 (1983).

5 F. F. Guimarães, J. C. Belchior and R. L. Johnston, *work in progress*.

6 D. J. Wales and M. P. Hodges, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 65 (1998).

Artificial Intelligence Applied to DNA and/or Protein Sequence Data Analysis and Possible Mutations

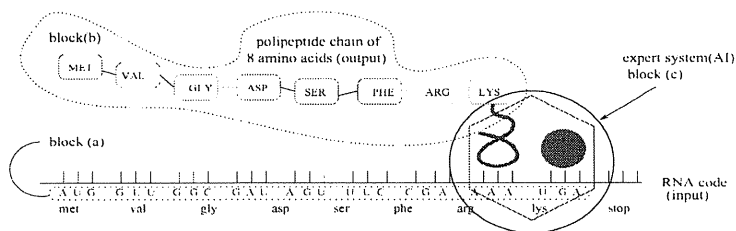
G. V. Pereira (IC), J. C. Belchior (PQ)

Departamento de Química - ICEX
Universidade Federal de Minas Gerais,
Pampulha (31270-901), Belo Horizonte - MG - Brazil
geison@platina.qui.ufmg.br

Artificial Intelligence (AI) techniques allow the expert systems to deal with a large amount of data. It is based on learning procedures through heuristic rules¹ as well as machine learning systems^{1,2}.

The AI approach has been used in several branches of science³⁻⁵ with special attention to biological problems⁶. In the genomic era DNA sequencing is increasing our knowledge of the molecular structure of generic codes from bacteria to man and this has been probably increasing in an exponential rate. Accordingly, the amount of data is enormous. Intelligent tools are therefore needed to optimise the search and to provide an alternative approach to study biological systems.

There are codes to study the DNA sequence such as that in ref. [7]. Nevertheless, the present study is proposing an alternative method, also based on the AI technique, such as symbolic algorithm, to study biological systems. Our method is used for searching and describing the DNA and/or RNA sequences as well as proteins. An example can be visualized below where



block (a) describes the input RNA data and the output results is given by block (b). The AI system is shown by block (c). For a given set of data the expert system can determine the correct sequence of data which can be DNA or RNA or proteins. The expert system also works in a reverse order, i.e., one can ask what is the DNA from the proteins. In addition, the algorithm can be applied for obtaining the mutations in different DNA or RNA chains or describing the formation of a specified protein. The proposed algorithm can be also used for studying virus and the extension of all sequences can be analyzed in order to determine possible mutations in different ways.

- 1 R. S. Sutton and A. G. Barto, *Reinforcement Learning*, MIT Press, Massachusetts (1999).
- 2 I. H. Witten and E. Frank, *Data Mining*, Academic Press, San Diego (2000).
- 3 P. Smyth, D. Heckrman and M. I. Jordan, *J. Neural Comput.* **9**, 227 (1997).
- 4 R. E. ValdesPerez and J. M. Zytow, *Phys. Rev. E*, **54** 2102 (1996).
- 5 C. Fields, *Science*, **262** 1591 (1993).
- 6 D. Goldschmidt *et al.*, *Lab. Invest.*, **75** 295 (1996).
- 7 <http://www.molecularprogramming.com>

**THEORETICAL ANALYSIS OF THE OXOCARBONS:
INVESTIGATION OF THE $\pi \rightarrow \pi^*$ TRANSITION OF OXOCARBON
IONS IN AQUEOUS SOLUTION**

Geórgia M. A. Junqueira* (PG)^{a,b}, Willian R. Rocha (PQ)^a,
Wagner B. De Almeida (PQ)^b and Hélio F. Dos Santos(PQ)^a
* *georgia@netuno.qui.ufmg.br*

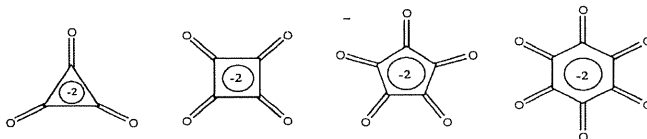


^a Núcleo de Estudos em Química Computacional (NEQC),
Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF),
Juiz de Fora, MG, 36.036-330, Brasil



^b Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM),
Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG),
Belo Horizonte, MG, 31.270-901, Brasil

Oxocarbons¹ are compounds with general formula $(C_nO_n)^{2-}$. The main representatives of this series are rhodizonate ($n=6$), croconate ($n=5$), squarate ($n=4$) and deltate ($n=3$).



The structures of these oxocarbons are planar with D_{nh} symmetry, as was proposed from Raman and infrared (IR) spectroscopic analysis² and confirmed by X-ray diffraction studies³. Due to the high degree of electronic delocalization, the oxocarbon ions present a strong absorption in the UV and visible regions with, exception for the deltate derivative, which absorbs in wavelength lower than 200nm. The interesting aspect concerning the electronic spectra of the oxocarbons in solution is the presence of two absorption bands that have been attributed to the Jahn-Teller distortion of the first excited state, relative to the transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

Recently we have used *ab initio* methods in conjunction with Monte Carlo simulation to analyze the structure and spectroscopic properties of the oxocarbon ions in gas phase and aqueous solution. The electronic spectra of oxocarbon ions were calculated in gas phase and aqueous solution, using a sequential Monte Carlo/Quantum Mechanical approach⁴, taking into account the solvent and counter ion effects. The experimental electronic spectra⁵ were only reproduced when the combined effects of the solvent and counter ion were taken into account⁶. In this present work a detailed analysis of hydrogen bonds was made showing these contributions for the blue shift of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition in electronic spectra of oxocarbons in aqueous solution.

¹R. West, H. Y. Niu, D. L. Powell, M. V. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6204. ²P. S. Santos, J. H. Amaral, L. F. C. Oliveira, *J. Mol. Struct.* **1991**, 243, 223. ³N. S. Gonçalves, P. S. Santos, I. Vencato, *Acta Cryst. C.* **1996**, 52, 622. ⁴K. Coutinho, S. Canuto, *Adv. Quantum Chem.* **1997**, 28, 89. ⁵M. Takahashi, K. Kaya and M. Ito, *Chem. Phys.* **1978**, 35, 293. ⁶G. M. A. Junqueira, W. R. Rocha, W. B. De Almeida, H. F. Dos Santos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, in press.

**ON CHARGE TRANSFER (CT) BANDS OF COMPLEXES OF
TRANSITION METALS WITH TETRAAZAANNULENE LIGANDS**

Geraldo R. Friedermann, José M. Caiut, Shirley Nakagaki and Joaquim Da Motta
*Department of Chemistry, P.O. Box 19081, University of Paraná (UFPR),
Centro Politécnico, Jardim das Américas, Curitiba, PR 81531-990, Brazil*

Recently we [1] have presented a preliminary study on the UV-visible spectrum of tetraazaannulene free ligands, in line with a broader project on the characterization of these structures [2]. In this work we present INDO/S [3-4] calculations on the spectroscopy of a series of such ligands complexed with nickel, copper and manganese. In these calculations, the INDO/1 reference states were quintet (for the Mn complex), doublet (for the Cu complex) and singlet (for the Ni complex).

The resulting MO diagrams match very well the experimental electrochemical results [2]. We also report the calculated UV-visible spectra of the TM complexes solvated in CCl₄ (two solvent molecules located above and below the TM).

For the Mn(NCS)-TMTAA complex [5], the low energy band (observed 604 nm, calculated 647 nm) is assigned to ligand-to-metal charge transfer (LMCT). The second band (observed 462 nm, calculated 495 nm) is mostly LMCT. The next, medium peak (observed 358 nm, calculated 384 nm) corresponds to a mixed character transition. The sharp, strong peak at 300 nm is the dipole-allowed, $\pi \rightarrow \pi^*$ transition.

Similar results were obtained for the Cu-TMTAA complex. The low energy band (observed 638 nm, calculated 629 nm) is assigned to ligand-to-metal charge transfer (LMCT), although the calculations revealed a considerable amount of contamination of MLCT bands in the region. The weak, broad band (calculated at 485 nm) is mostly LMCT, but also mixes with MLCT transitions. The shoulder (observed 420 nm, calculated at 429 nm and 448 nm) corresponds to CT from the ligand to the solvent. Finally, the sharp, strong peak (observed 386 nm, calculated 385 nm) corresponds to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition. It is interesting to observe that, in all cases, it is necessary to include the solvent molecules in the zeroth order Hamiltonian in order to obtain the correct spectrum.

The aforementioned calculated bands match very well the observed spectrum [2]. We will discuss the assignment of the observed bands, especially the ligand-to-metal charge transfer (LMCT) bands. For the Ni-TMTAA complex, similar results were obtained. Actually there is a nice agreement between calculated and observed spectra, except for the lowest energy band, whose calculated oscillator strength is zero.

In addition, we compare the observed IR spectrum [2] with calculated (PM3) vibrational spectrum. These results are used in the assignment of the IR bands.

Bibliography

- [1] G.R. Friedermann & S. Nakagaki, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **539**, 127-133 (2001).
- [2] Geraldo R. Friedermann, *M.Sc. Dissertation*, Univ. of Paraná (UFPR), Curitiba, 2001.
- [3] J.E. Ridley and Michael C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **32**, 111-134 (1973).
- [4] Michael C. Zerner, Gilda H. Loew, R.F. Kirchner and U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **102**(2), 589-599 (1980).
- [5] David R. Neves & James C. Dabrowiak, *Inorg. Chem.* **15**(1), 129-134 (1976).

ESTUDO *AB INITIO* DE MONODERIVADOS HALOGENADOS DE URACILA

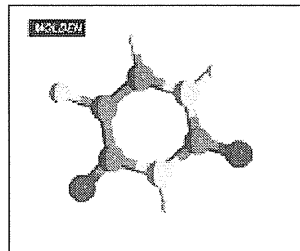
Geraldo Roberto Friedermann (PG)¹, Giovana Gioppo Nunes (PG)¹, Frederico Cunha (PG)², Francisco Carlos Nart (PQ)² e Eduardo Lemos de Sá (PQ)¹

¹Dep. Química, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, Curitiba/PR CEP 81531-990 (edulsa@quimica.ufpr.br)

²Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, C.P. 780, São Carlos/SP CEP 13560-970

A importância de bases nitrogenadas, tais como a uracila, é indiscutível em ciência. Estudos de adsorção de derivados 5-halogenados de uracila (o 5-flúor-uracil é mostrado na figura ao lado) sobre superfícies monocristalinas de ouro mostraram uma grande influência do halogênio substituinte na estruturação de monocamadas orgânicas auto-montadas e na carga da superfície metálica induzida pelo empacotamento do adsorbato¹.

O arranjo estrutural do sistema superfície metálica/adsorbato é dependente dentre outros, da natureza do metal, da distribuição de cargas elétricas e do momento de dipolo do adsorbato. Uma abordagem *ab initio* de halogeno-derivados (F, Cl, Br e I) de uracila, empregando-se Teoria do Funcional de Densidade (B3LYP) e bases gaussianas LANL2DZ, foi utilizada neste trabalho com o objetivo de estudar a influência do átomo de halogênio (X) no momento de dipolo, na carga elétrica localizada sobre X, nas energias e composição dos orbitais moleculares de fronteira. Os resultados mostraram que os momentos de dipolo são quase independentes do halogênio, onde uma variação de 4,58 até 4,62 Debye (F→I) pode ser observada. Entretanto, as cargas elétricas sobre o halogênio variam drasticamente de -0,1970 até 0,1964 (F→I). Os orbitais de fronteira caracterizam-se por apresentar predominantemente ligações entre os carbonos adjacentes ao halogênio do tipo π -ligante (HOMO) e π -antiligante (LUMO). A participação do halogênio nestes orbitais cresce do Flúor para o Iodo (HOMO) e do Iodo para o Flúor (LUMO). Observa-se também uma desestabilização dos orbitais de fronteira (valores menos negativos são alcançados para as energias do HOMO e LUMO) quando se analisa os resultados obtidos na seqüência F, Cl, Br e I. Estes resultados apontam para uma diferença marcante de comportamento, maior do que a observada para Cl e 5-Bromo-uracila sobre uma superfície de ouro monocristalina (1,1,1), se estudos experimentais forem conduzidos com F e 5-Iodo-uracila.



1) F. Cunha, E. L. de Sá, F. C. Nart, *Surface Science Lett.*, no prelo

GAUSSIAN DAMPED RATIONAL FUNCTIONS: EFFICIENT IN THE DESCRIPTION OF CORE-CORE REPULSION ENERGIES IN SEMIEMPIRICAL METHODS

Gerd B. Rocha, Gilberto F. de Sá and Alfredo M. Simas
Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco
50.670-901, Recife, PE, Brazil

gbr@npd.ufpe.br, gfs@npd.ufpe.br, simas@npd.ufpe.br

In an earlier series of papers, Simas et al [Int. J. Quantum Chem. 21, 419 (1982); *ibid* 24, 527 (1983)] studied various basis sets for the atomic helium Hartree-Fock problem by examining their ability to predict various momentum and position space properties as well as the electron-electron Coulomb interaction energy. Of all two-parameter functions studied, the exponentially damped rational function was confirmed to be the outstanding two-parameter unconventional orbital.

In this work, as an analogy, we advance the concept that one and only one Gaussian damped rational function of the form $\alpha \exp[-\beta(r-\gamma)^2] / [1 + \beta(r-\gamma)^2]$ can efficiently replace the sum of Gaussian functions present in AM1 and PM3. As a case study, we present an alternative to the second parameterization of the sparkle model which contains either two or three Gaussian functions [G.B.Rocha, M.Sc. Dissertation, DQF/UFPE, Brazil, 1998]. Indeed, by using one Gaussian rational function, equivalent results can be obtained with fewer parameters: three instead of six or nine as before, therefore enhancing the reliability of the predictive power of the model.

For the parameterization process, we used a response function defined by the sum of the square differences of all 36 interatomic distances of the coordination polyhedron of $\text{Eu}(\text{acac})_3$ o-phen, where acac stands for the ligand acetylacetonate and o-phen stands for the ligand 1,10-phenanthroline. This is the same coordination compound used in the parameterization of all previous versions of the sparkle model and, therefore, allows for an easy comparison among the models.

The response function for the first sparkle model for the calculation of lanthanide complexes, SMLC/AM1 was 0.123. Addition of the Gaussians in the core core repulsion energy term led to a significant improvement of the response function. Indeed, its value dropped to 0.081 for SMLC/AM1/2G, and to 0.085 for SMLC/AM1/3G, with two and three Gaussian functions, respectively: the most significant improvement observed being a better description of the distances from the sparkle to the various atoms of the first coordination sphere.

Replacement of the sum of Gaussian functions, containing 6 parameters for the case of SMLC/AM1/2G and 9 parameters for SMLC/AM1/3G, by a single Gaussian damped rational function of only three parameters maintained the same level of accuracy of the model leading to a response function of 0.087 as well as the same characteristic of better describing the distances from the sparkle to the various atoms of the first coordination sphere.

Therefore, we propose Gaussian damped rational functions as a less parameter and very effective replacement for the sum of Gaussians in the core-core repulsion energy term of semiempirical molecular orbital models.

**A PRELIMINARY REPORT ON A NEW SEMIEMPIRICAL
MOLECULAR ORBITAL METHOD**

Gerd Bruno Rocha (PG) and Alfredo Mayall Simas (PQ)

Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50.590-470, Recife, PE, Brazil.

gbr@mpd.ufpe.br, simas@mpd.ufpe.br.

In this work, we introduce a new NDDO (neglect of diatomic differential overlap) semiempirical method for the calculation of organic molecules. The basic features of this new method are: (i) hydrogen-type orbital, HTO, minimal basis set; (ii) orbital exponents as functions of the respective Löwdin net atomic charge as nonlinear parameters which must converge within the SCF procedure; (iii) analytic computation of one- and two-center repulsion and overlap atomic integrals; (iv) two-center charge-dependent rational Gaussian functions in the core-core repulsion integrals.

The one- and two-center repulsion and overlap integrals are calculated via the M2C97 package (Rico, J. F., Lopez, R. e Ramirez, G., *J. Comp. Chem.*, **19** (1998), 1284.). The dependence of the orbital exponents with the net atomic charge was determined minimizing the total atomic energy for negative, neutral and positive ions. The obtained behavior was a linear dependence of the valence orbital exponents with the net charge for all atoms of interest. As a result, in our method, the HTO exponents are forced to vary linearly with their respective Löwdin net atomic charge until they converge within the SCF procedure. This allows an adaptation of the basis set with the chemical environment simulating what could be expected if larger basis sets were used.

We have already shown that Gaussian damped rational functions can be satisfactorily used to describe the core-core repulsion energy in semiempirical methods with fewer parameters. Indeed, rational functions, the quotients of two polynomials, often provide accurate approximations for many of the classical functions of mathematical physics. In our method, aiming at being able to correctly describe hydrogen-bonded systems and proton transfer reactions, we further refined this approach by making the core-core interaction energy a product of three terms: (i) the atomic core charges divided by the interatomic distance; (2) the product of two Gaussian damped rational functions, one for each atom, and (iii) the Löwdin net atomic charges of each center.

For the parameterization we have used a simplex method in order to find the parameter set which minimizes the function formed by the sum of the squares of the difference between various calculated and experimental properties: heat of formation, dipole moment, ionization potential, bond length, and bond and dihedral angles. In this work, we report a preliminary parameterization for only hydrogen and carbon, made with H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂ and C₆H₆, as well as predictions for various other hydrocarbon systems. Accordingly, we advance the proposition that our method may represent a qualitative shift towards obtaining a more accurate description of chemical reactivity.

(CNPq, FINEP, PADCT, PRONEX)

CALCULATION OF THE PARTITION COEFFICIENT IN OCTANOL/WATER USING THE PCM-UAHF CONTINUUM MODEL. II

Gilson R. Ferreira (IC), Hélio F. Dos Santos (PG).
E-mail: gilson@acad.ufjf.br



Núcleo de Estudos em Química Computacional (NEQC),
Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora
(UFJF), Campus Martelos, 36.036-330, Juiz de Fora, MG, Brasil

The interest in the determination of the partition coefficient is related to its importance in biological applications [1]. Most of the studies involving the calculation of the partition coefficient use simulation techniques such as Monte Carlo (MC), Molecular Dynamic (MD) and Thermodynamic Perturbation Theory (TPT) to calculate relative values of logP [2]. However, these methods involve high computational cost and are usually limited for similar molecules. Attempting to reduce the computational effort, in the present work the PCM-UAHF continuum model [3] was used for the calculation of the partition coefficient of neutral organic molecules.

Ab initio calculations were performed at HF/6-31G* level with the geometries being completely optimized in the gas phase and considered in the calculation of the solvation free energy in octanol ($\epsilon=10.34$, ΔG_o^{solv}) and water ($\epsilon=78.39$, ΔG_w^{solv}). The total solvation free energy in the PCM-UAHF model is calculated considering electrostatic ($\Delta G^{\text{solv,el}}$) and non-electrostatic ($\Delta G^{\text{solv,ne}}$) contributions:

$$\Delta G^{\text{solv}} = \Delta G^{\text{solv,el}} + \Delta G^{\text{solv,ne}} \quad (1)$$

where

$$\Delta G^{\text{solv,ne}} = \Delta G^{\text{solv}}(\text{cav}) + \Delta G^{\text{solv}}(\text{disp-rep}) \quad (2)$$

The main difficulty with the calculation of ΔG^{solv} is the description of the non-electrostatic terms for the octanol. In our recent work [4], the ΔG_o^{solv} was calculated empirically using the relation below:

$$\Delta G_o^{\text{solv}} = 0.869\Delta G_o^{\text{solv,el}} - 2.748 \quad (N=35, r=0.944, F=270.133 \quad r^2_{\text{CV}}=0.876) \quad (3)$$

The logP was evaluated through the relation: $\log P = (\Delta G_w^{\text{solv}} - \Delta G_o^{\text{solv}}) / 2.303RT$, where ΔG_o^{solv} is calculated using eq. (3) and ΔG_w^{solv} from eqs. (1) and (2) using the PCM-UAHF model.

In the present work our model described by eq. (3) was improved including more than 100 molecules belonging to different classes of organic compounds.

[1] Kubiny, H., QSAR: *Hanch Analysis and Related Approaches*, VCH, 1993.

[2] Scott A. Best, Kenneth M. Merz, Jr., and Charles H. Reynolds *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 714-726.

[3] Barone, V.; Cossi, M.; Tomasi, J., *J. Chem Phys.*, 1997, 197, 3210.

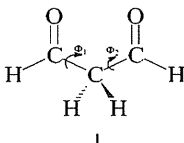
[4] Ferreira, G.R., Dos Santos H.F., 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QT-039, 2001

ANÁLISE CONFORMACIONAL E EQUILÍBRIO TAUTOMÉRICO DO MALONALDEÍDO

Giovanni F. Caramori ^a (IC), José R. Romero ^b (PQ) e Sergio E. Galembeck ^{a*}(PQ)

^a Laboratório de Modelagem Molecular; ^b Laboratório de Eletroquímica Orgânica, Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto-SP, Brasil. * e-mail: segalemb@usp.br

Dentro de um trabalho que busca entender o comportamento de compostos β -dicarbonílicos como a 2,4 pentanodiona, 1,3-difenil-1,3-propanodiona, cicloexan-1,3-diona, dentre outros, frente à cinética de eletrooxidações com Ce (IV)¹; iniciou-se um estudo conformacional com um composto dicarbonílico bastante simples, o malonaldeído (I).



A cinética destas reações mostrou que esses compostos quando estão na forma ceto-enólica reagem mais rapidamente do que quando se encontram na diceto². Por isso buscamos realizar uma análise conformacional do malonaldeído, verificando qual a barreira de energia envolvida na interconversão dos tautômeros.

Primeiramente foram realizadas rotações de 60 em 60 graus nas carbonilas do malonaldeído na forma diceto, o que originou vários conformômeros. Os diedros dos conformômeros obtidos foram mantidos fixos e calcularam-se as energias; primeiramente pelo método semi-empírico AM1 e métodos *ab initio* Hartree-Fock, B3LYP e MP2, com os seguintes conjuntos de funções de base: 3-21G, 6-31G, 6-31G(d,p) e 6-311++G(d,p). Como primeiro resultado foram obtidas cinco estruturas mais estáveis: com os seguintes ângulos (Φ_1, Φ_2)= (0,180); (60,120); (0,120); (120,120) e (120,240).

Essas estruturas obtidas foram totalmente otimizadas com os métodos B3LYP e MP2 usando o conjunto de funções de base 6-311++G(d,p). Pelos resultados, os conformômeros mais estáveis foram os com (Φ_1, Φ_2)= (0,180) e (Φ_1, Φ_2)=(0,120).

Este resultado está de acordo com o esperado, pois nessas duas últimas conformações, as carbonilas encontram-se afastadas, o que minimiza repulsão entre as mesmas. A conformação (Φ_1, Φ_2)=(0,120) indica que o efeito gauche é importante para este composto. A análise através dos métodos NBO/NRT permitiu detectar efeitos de hiperconjugação e ressonância, responsáveis pela estabilização destes conformômeros, mas não foi eficiente para a verificação da ocorrência do efeito gauche.

1 - L.Y. Cho, J. M. Madurro, J. R. Romero; *J. Catal.* **1999**, 186, 31-35.

2 - P. C. Aleixo, L. Y. Cho, J. R. Romero; *J. Catal.* **2000**, 192, 248-251.

**COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES MÉTODOS PARA O CÁLCULO
DA DIFERENÇA ENTRE OS DOIS PRIMEIROS NÍVEIS DE ENERGIA
PARA O POÇO DUPLO QUADRADO E DUPLO OSCILADOR
HARMÔNICO.**

Gláucia Rosângela Peglow Borges – PG

Marco Antonio Cândido Ribeiro - PQ

Elsó Drigo Filho – PQ

IBILCE – UNESP: Rua Cristóvão Colombo, 2265 – Jardim Nazareth – São José do
Rio Preto (SP) – CEP 15054-000glauciar@df.ibilce.unesp.br

O tunelamento quântico é um efeito importante na descrição de vários processos químicos. A taxa de tunelamento para um potencial biestável é proporcional a diferença entre os dois primeiros níveis de energia (ΔE). Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos por diferentes métodos para os potenciais do poço duplo quadrado e duplo oscilador harmônico. Três métodos são usados para determinar ΔE . Primeiro, introduzindo a função de onda através da aproximação JWKB. Outra forma, é usar uma combinação linear das funções de onda do poço simples. Finalmente, a equação de Schrödinger é resolvida analiticamente para os potenciais duplos. Os resultados obtidos permitem uma comparação direta dos valores de ΔE exato e aproximados, identificando o comportamento destas aproximações em termos da distância entre os dois mínimos. Observa-se que a combinação linear das funções de onda dos poços simples conduz a valores mais próximos aos exatos, que aqueles obtidos via JWKB.

CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E CINÉTICAS DA DISSOCIAÇÃO : $\text{HONO}(\text{X}^1\text{A}') \rightarrow \text{HO}(\text{X}^2\Pi) + \text{NO}(\text{X}^2\Pi)$.

Glauco Favilla Bauerfeldt (PG) ; Graciela Arbilla (PQ) ; Edilson Clemente da Silva (PQ)

Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UFRJ. Centro de Tecnologia, Bloco A Sala 408. Cidade Universitária. 21949-900. Rio de Janeiro, RJ, Brasil

* e-mail: glauco@iq.ufrj.br

Cálculos de propriedades termodinâmicas e cinéticas de reações químicas são estudos de grande interesse teórico. Existem diversos modelos apresentados na literatura para determinação de propriedades termoquímicas, entre eles os cálculos G2, G3 e CBS, além do uso de reações isodésmicas e determinações de entalpia de formação. Para a determinação de propriedades cinéticas, o método de dinâmica direta (MDD) vem sendo empregado para o estudo de reações elementares com grande acurácia nos resultados de coeficientes de velocidade.

Neste trabalho, propriedades termoquímicas e cinéticas da reação de dissociação $\text{HONO}(\text{X}^1\text{A}') \rightarrow \text{HO}(\text{X}^2\Pi) + \text{NO}(\text{X}^2\Pi)$ foram determinadas a partir de dados de estrutura eletrônica.

As propriedades termoquímicas, entalpia e entropia, foram calculadas segundo as equações da termodinâmica estatística, na faixa de temperatura 100 – 500 K. A partir destas funções, a energia livre de Gibbs foi calculada e constantes de equilíbrio foram determinadas na mesma faixa de temperatura. Para estas determinações cálculos B3LYP foram empregados com bases até a 6-311G(3d2f,3d2p).

Coefficientes de velocidade microcanônicos foram calculados a partir de dados da curva de energia potencial calculada em nível CASSCF(8,8)/6-31G(2df,2p). Valores de $k(E)$ foram calculados, segundo a teoria RRKM variacional, como uma média ponderada dos valores de $k(E,J)$.

Os dados termoquímicos calculados mostram um acordo excelente com dados experimentais. O caminho de reação calculado em nível CAS(8,8) representa um bom resultado, com coordenadas internas, frequências vibracionais e números de ocupação dos orbitais ativos variando ao longo do caminho de reação conforme o esperado, indicando o perfil correto de dissociação.

SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL E CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A REAÇÃO ATMOSFÉRICA : $\text{SO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HOSO}_2$.

Glauco F. Bauerfeldt (PG) ; Leila M. M. de Albuquerque (PQ) ; Graciela Arbilla (PQ)* ; Edilson Clemente da Silva (PQ)

Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UFRJ. Centro de Tecnologia, Bloco A Sala 408. Cidade Universitária. 21949-900. Rio de Janeiro, RJ, Brasil

* e-mail: graciela@iq.ufrj.br

A cinética da reação: $\text{SO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HOSO}_2 + \text{M}$ tem despertado grande interesse experimental^[1,2] e teórico^[3,4]. Este interesse vem sendo estimulado pela sua importância na etapa inicial da oxidação de SO_2 com radicais OH, em fase gasosa, na atmosfera terrestre. Esta reação é responsável pela formação da chuva ácida, pela redução da visibilidade e pela modificação do clima em decorrência dos aerossóis.

O SO_2 reage sob condições troposféricas via processos em fase gasosa e aquosa e também é removido fisicamente via deposição seca e molhada. Com respeito a reação em fase gasosa, a reação com o radical OH é dominante^[5]. Estes processos também contribuem para a redução de SO_2 na atmosfera.

Neste trabalho, a superfície de energia potencial para a reação $\text{HOSO}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{SO}_2$ foi determinada em nível B3LYP, com as bases 6-31G(d,p) e cc-pVTZ. A superfície foi determinada por otimização parcial das coordenadas internas, assumindo a coordenada interna O – S como a coordenada de reação, portanto congelada na otimização.

Os resultados sugerem uma superfície sem barreira de ativação para a recombinação $\text{OH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HOSO}_2$. Propriedades termoquímicas foram determinadas e os valores de entalpia e entropia, a 298K são -26,67 kcal/mol e -35,05 cal/molK, respectivamente. A partir destes dados, a constante de equilíbrio para a recombinação foi determinada como $5,31 \times 10^{11} \text{ atm}^{-1}$.

Constantes de velocidade para a decomposição foram calculadas pelo método RRKM variacional, em função do momento angular J, e integradas com peso na distribuição de Boltzman. Constantes unimoleculares no limite de alta pressão foram assim estimados e, usando a constante de equilíbrio determinada, a constante de recombinação foi obtida.

Bibliografia:

- [1] Lee, Y. -Y.; Kao, W. -C; Lee, Y. -P. *J. Phys. Chem.* (1990), 94, 4535.
- [2] Wine, P. H. ; Thompson, R. J.; Ravishankara, A. R.; Semmes, D. H.; Gump, C. A. ; Torabi, A.; Nicovich, J. M.; *J. Phys. Chem.* (1984), 88, 2095.
- [3] Binns, D., Marshall, P. *J. Chem. Phys.* 95 (1991), 4940.
- [4] Laakso, D., Marshall, P. *J. Phys. Chem.* 96, (1992), 2471.
- [5] Stockwell, W. R., Calvert, J. G. (1983) *Atmos Environ.* ,17, 2231.

Shear Viscosity Correlation Functions in Liquid Ethane

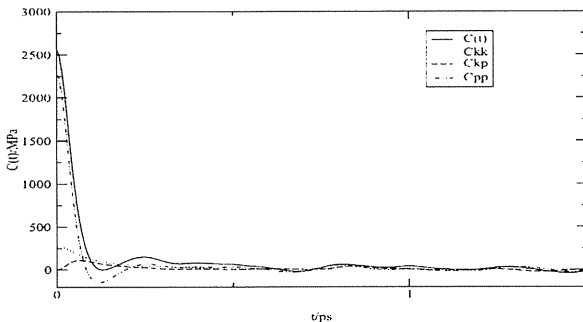
Gracélie Serpa Schulz (IC), Hubert Stassen (PQ)

Grupo de Química Teórica
Instituto de Química - UFRGS
Porto Alegre - RS, CEP 91540-000
gullit@iq.ufrgs.br

The Green-Kubo time correlation function (tcf) for the shear viscosity has been computed from molecular dynamics computer simulations [1] on liquid ethane at various liquid state densities and a temperature of 336 K. Different (12/6) Lennard-Jones potential models have been chosen for describing liquid state interactions [2,3] treating the methyl groups as united atoms. As usual, the microscopic stress tensor has been separated into its cinetical and potential portions producing tcfs $C(t)$ for the cinetic $C_{kk}(t)$ and for the potential part C_{pp} , as well as a cross term C_{kp} between the two,

$$C(t) = C_{kk}(t) + C_{kp}(t) + C_{pp}(t).$$

This particular breakdown of the tcf is illustrated in the figure.



In addition, the role of repulsive and attractive interactions has been investigated. All the tcfs involving intermolecular interactions are analyzed in terms of its partial 2-, 3-, and 4-body contributions permitting the elucidation of the cancellation effect in the shear viscosity tcfs for liquid ethane. The comparison of simulated shear viscosities with experimental findings indicate that the simulations overestimate contributions originated at intermolecular interactions.

[1] Allen, M. P.; Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, 1987

[2] Lustig, R., Toro-Labbe, A., Steele, W.A., *Fluid Phase Equilibria* 48 (1989), 1

[3] Ungerer, P., Beauvais, C., Delhommelle, J., Boutin, A., Rousseau, B., Fuchs, A.H., *J. Chem. Phys.* 112 (2000), 5499.

ABSOLUTE MEASUREMENTS OF TOTAL CROSS SECTION FOR ELECTRON SCATTERING FROM POLYATOMIC MOLECULES AT 5 - 500 eV.

G. S. F. da Silva (IC), T. S. Peron (IC), M. O. Silva (IC), G. M. de Oliveira (IC), H. Couto (PQ), M. C. A. Lopes (PQ)

Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora - MG, CEP 36036-330, Brazil, e-mail: criss@fisica.ufjf.br

The measurements of absolute Total Cross Section (including elastic plus all energetically possible inelastic channels) for low energy electrons colliding with gaseous atoms and molecules have been and still are of great interest in atomic, molecular, and other physics. It is well known that several areas of physics (astrophysics, plasma physics, laser physics, etc.) require the accurate knowledge of total electron scattering cross sections for modeling and understanding the behavior of various systems. Total cross sections are also useful for checking the validity of the scattering theories, for checking the consistency of available data, and for normalizing cross sections for specific excitation process. Total cross section measurements were performed intensively during the last twenty years on several atomic and molecular targets. However, still remain scarce in the literature data on total cross sections for polyatomic molecules, mainly in the energy region from 0 to 500 eV.

Details of a design of a new apparatus to measure total cross section for electron scattering by polyatomic molecules are presented in this work. The apparatus reported here is an electron spectrometer working in the linear transmission configuration. The electron gun consists of a tungsten filament, as immersion object, a set of two electrostatic lenses and two deflecting plates. Electrons are sent into a scattering chamber of $L = 74$ mm length. Those electrons which left the interaction volume through the exit orifice are energetically discriminated with a system of electrostatic lenses followed by a cylindrical 127° electrostatic deflector, and then detected by a Faraday cup. The total cross section, $\sigma(E)$, at a given energy E is derived by measuring intensities of the electron beam, with (I) and without (I_0) the target in the scattering chamber, and applying the Beer-Lambert relationship, $\sigma(E) = \frac{1}{nL} \ln \frac{I(E)}{I_0(E)}$. The absolute number density n of the target

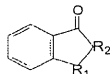
gas is determined from absolute measurements of the gas target pressure and its temperature, taking into account the thermal transpiration effect. The performance of this apparatus is discussed applying it to several different gaseous samples.

**UM ESTUDO DA RELAÇÃO ESTRUTURA - ATIVIDADE DE
FTALIMIDAS E COMPOSTOS ANÁLOGOS COM
ATIVIDADE HIPOLIPIDÊMICA**

Guilherme Mazzotti (IC), ³Regiane C.M.U. de Araújo (PQ) e Mozart N. Ramos (PQ)
⁴Departamento de Química-CCEN-Universidade Federal da Paraíba-58000-000-PB
E-Mail: regiane@quimica.ufpb.br

É bem estabelecido na comunidade científica que as doenças coronárias estão dentre as maiores causas de aumento dos índices de mortalidade em indivíduos de meia idade. Este fato tem despertado o interesse da comunidade científica em investigar substâncias capazes de reduzir os níveis de colesterol no soro sanguíneo e, desta maneira, auxiliar no combate a essas doenças. Dentre as substâncias investigadas até o momento, podemos destacar as ftalimidas e compostos análogos como as mais promissoras. Quando administradas em camundongos com doses iguais a 20 mg/Kg/dia, as ftalimidas têm apresentado atividade hipolipidêmica, em média, igual a 65%. Por sua vez, o clofibrato, que é a droga usada comercialmente, com uma dosagem de 150 mg/Kg/dia provoca reduções em torno de 13% apenas.

A atividade hipolipidêmica das ftalimidas, entretanto, pode ser drasticamente alterada com pequenas modificações em suas estruturas como tem sido mostrado na literatura especializada. Neste contexto, nosso trabalho propõe uma investigação, através de cálculo de orbitais moleculares semi-empírico AM1, de uma série de 17 ftalimidas, abaixo relacionadas, com a finalidade de obter seus parâmetros físico-químicos e, através da análise de componentes principais, PCA, classificarmos essas substâncias de acordo com suas atividades hipolipidêmicas.



com, $R_1 = \text{CO}, \text{CNH}, \text{CH}_2, \text{NH}$ e SO_2 e $R_2 = \text{NH}, \text{NCH}_3, \text{NC}_2\text{H}_5, \text{Nn-C}_3\text{H}_7, \text{Nn-C}_4\text{H}_9, \text{NC}_5\text{H}_{11}, \text{CH}_2, \text{CHCH}_3, \text{CHC}_2\text{H}_5$.

Após algumas tentativas para se obter uma boa classificação das substâncias através de PCA, a melhor separação foi obtida com os seguintes descritores: ΔH_f (calor de formação), E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), μ (momento de dipolo) e q_{CO} (carga líquida na carbonila). Antes de realizar a análise de componentes principais, as variáveis foram autoescaladas. As três primeiras componentes principais explicaram 88% da variância total nos dados. O gráfico dos escores, PC1 versus PC2, conservou 70% da variância total dos dados originais e separou as substâncias em 2 grupos, um grupo onde R_1 é insaturado e outro onde R_1 é saturado. A primeira componente principal, PC1, sozinha, conseguiu separar os compostos com atividade alta daqueles com atividade baixa, sendo que, todos os compostos com atividade alta contém os substituintes R_1 insaturados, sugerindo que, a dupla insaturação no anel imídico é um fator importante. PC1 pode ser expressa através da seguinte equação: $\text{PC1} = 0,54 \Delta H_f + 0,55 E_{\text{LUMO}} - 0,10 \mu - 0,36 q_{\text{CO}} - 0,52 \Delta E$. A partir desta equação podemos sugerir que as moléculas mais ativas são aquelas que apresentam a dupla insaturação e que correspondem a valores mais altos de ΔH_f e E_{LUMO} combinados com valores mais baixos de ΔE , μ e q_{CO} . Estes resultados mostram que essas características podem ser úteis no planejamento de novos compostos com alta atividade hipolipidêmica.

AB INITIO PHOSPHATE ESTER THIOLYSIS IN GAS-PHASE

Guilherme Menegon (PG), Hernan Chaimovich (PQ), Michel Loos (PQ)
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Lineu Prestes 738, Cid.
Universitária, São Paulo, Brasil.
email:garantes@iq.usp.br

Phosphate ester transfer reactions are ubiquitous in life. Protein tyrosine phosphatases (PTPases), involved in fundamental processes such as cellular signal transduction, catalyse a phosphate transfer using a cystein nucleophilic thiolate group. However, there are no experimental evidences of phosphate ester thiolysis at the phosphorous atom either in gas or in condensed phase.

Here we have studied the gas phase minimum energy pathway of methyl thiolate attack towards the carbon and phosphorous atoms of trimethyl phosphate to model the possible organic reactions and to gather a better view of the enzymatic catalysis.

First principles electronic structure calculations were performed at the Hartree-Fock (HF) and second order Møller-Plesset (MP2) levels of theory, using the 6-31G* basis set in the gas phase.

The reaction at carbon is highly exoergic ($\Delta E_{\text{reaction}} = -36.1$ kcal/mol at the MP2 level) and has a typical A_nD_n nucleophilic substitution mechanism ($\Delta E_{\text{activation}} = 13.8$ kcal/mol at the MP2 level). The reaction at phosphorous, on the other hand, is highly endoergic ($\Delta E_{\text{reaction}} = 46.5$ kcal/mol at the MP2 level) and the mechanism is A_n+D_n ($\Delta E_{\text{activation}} = 34.4$ kcal/mol at the MP2 level), with formation of a stable trigonal bipyramid intermediate. This results are in qualitative agreement with similar experiments in gas phase where only thiolate attack at carbon and no reaction at phosphorous were observed.

Electrostatic stabilisation of the developing negative charge in the phosphate oxygen atoms as the cystein thiolate attacks the substrate should be a major source of catalysis in enzymes such as the PTPases. Preferential solvation of the charge localised products may also render the thiolysis at phosphorous less endoergic in the aqueous phase.

Financial Support: FAPESP

HIDRATAÇÃO DOS AMINOÁCIDOS SERINA E CISTEÍNA

Gustavo Henrique Brancaleoni(IC), Marcos Roberto Lourenzoni(PG) e Léo Degreve(PQ).

Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química,
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São
Paulo, CEP: 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brasil.
lourenzoni@lycos.com

Os aminoácidos são as unidades estruturais básicas que constituem as proteínas. Eles são formados por um grupo amina, uma carboxila, um átomo de hidrogênio e um grupo lateral ligados a um carbono assimétrico (C_α). Em pH fisiológico, a serina e a cisteína, possuem os grupos amina na forma protonada ($-\text{NH}_3^+$) e os grupos carboxila na forma dissociada ($-\text{COO}^-$). O grupo lateral da serina possui uma hidroxila ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) e o da cisteína um tiol ($-\text{CH}_2\text{-SH}$). A natureza do grupo lateral determina diferenças de anfipatia entre estes dois aminoácidos (2.5 para a cisteína e -0.8 para a serina). Neste trabalho, serão apresentadas as estruturas de solvatação destes dois aminoácidos, obtidas por estudos via simulação por dinâmica molecular. As condições experimentais utilizadas foram: no ensemble NVT, concentração de água $47,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, uma molécula de soluto, volume do sistema igual a $2,7 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$ e temperatura de 298K. O modelo de água é o SPC. O soluto é descrito pelo campo de força GROMOS. O sistema foi submetido a uma simulação com tempo de integração de 2,0 fs e um tempo total de simulação de 4ns. As análises foram feitas utilizando funções de distribuição radial e angular. A estrutura de solvatação dos grupos $-\text{NH}_3^+$ e dos grupos $-\text{COO}^-$ são bem definidas. As distâncias entre os oxigênios do grupo $-\text{COO}^-$ e os oxigênios das águas e o nitrogênio do grupo NH_3^+ com os oxigênios das moléculas de água estão próximos dos valores obtidos experimentalmente. O grupo lateral da cisteína não se solvata portanto não causa estruturação das águas ao seu redor enquanto que o grupo lateral da serina possui uma estrutura de solvatação definida incluindo ligações de hidrogênio.

SOBRE A ESTRUTURA DE UM LÍQUIDO APOLAR: A COMPLEXIDADE ESTRUTURAL DO TETRACLORETO DE CARBONO

Gustavo Henrique Brancaloni (IC) e Léo Degrève (PQ).
Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química.
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São
Paulo, CEP: 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brasil.
ghleoni@convex.com.br

Simulações de biomoléculas em solventes menos polares que a água estão atraindo cada vez mais interesse. Entre esses solventes, o tetracloreto de carbono é alvo de muitos estudos devido à sua importância como modelo de membrana biológica uma vez que um solvente apolar, como o tetracloreto de carbono, pode mimetizar o ambiente hidrofóbico interno de membranas celulares. O conhecimento do comportamento do tetracloreto de carbono puro facilitará a interpretação dos resultados de estudos de biomoléculas em solventes apolares. Alguns trabalhos da estrutura do tetracloreto de carbono já foram realizados sem entretanto desvendar a natureza da sua estrutura local. Com o objetivo de contribuir para um melhor conhecimento das propriedades microscópicas deste solvente, um estudo detalhado para entender a sua estrutura foi realizado por simulação molecular. As simulações foram realizadas utilizando o método de Monte Carlo nas condições: temperatura do sistema foi mantida em 300K, densidade 1.650kg.m^{-3} , sistema constituído de 256 moléculas. O tetracloreto de carbono foi modelado pelo campo de força GROMOS. As análises foram baseadas em funções de distribuição radial específicas, $g(r)$, e em distribuição angulares. As $g(r)$ C-C indicam a presença de 12 moléculas na primeira camada de solvatação: foi possível mostrar que este número não corresponde a uma estrutura *cfc*. Os ângulos C-C-C destas 12 moléculas indicam frequências expressivas em 60, 90 e 120° nas proporções 1.0:0.7:1.0. A alegada divisão desta primeira camada em sub-camadas de 4 e 8 moléculas não é comprovada por $g(r)$ específicos que indicam que uma divisão é de uma camada mais próxima à molécula central constituída por 8 moléculas. Neste caso, o número 12 de moléculas na primeira camada é uma coincidência gerada pela sobreposição de diversos picos de $g(r)$ específicos, um dos motivos é o grande espaço desocupado existente entre moléculas vizinhas. A inconsistência estrutural observada deve claramente ser relacionada com a falta de polaridade do tetracloreto de carbono que resulta em interações fracas incapazes de gerar estruturas locais estáveis.

MODELO CINÉTICO PARA A DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO PROPANO CATALISADA POR VANADILAS SUPOSTADAS EM HIDROXIAPATITA

Gustavo Moreira Menezes¹ (PG); Glauco F. Bauerfeldt² (PG); Graciela Arbilla² (PQ); Jean-Guillaume Eon¹ (PQ)

¹ Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química – UFRJ

² Departamento de Físico-Química – Instituto de Química – UFRJ

gmenezes@ajato.com.br

As propriedades catalíticas da hidroxiapatita dopada com metais ou mesmo como suporte para metais têm sido pouco estudadas. Um estudo prévio, realizado em nosso laboratório, mostrou que a oxidação de propano catalisada por íons VO_2^+ suportados em hidroxiapatita possui seletividade para propeno, CO e CO_2 , respectivamente, com concentrações de vanádio acima de 5mg/g de catalisador. Baseado num modelo simples, encontrado na literatura (Figura 1) constantes de velocidade foram determinadas a partir de dados experimentais. Este modelo, não é capaz de justificar as diferentes seletividades encontradas para CO e CO_2 .

Neste trabalho, um modelo mais completo foi otimizado (Figura 2). Trata-se de um modelo químico de 6 reações, onde as espécies O_2 e V são tratadas implicitamente. Equações de velocidade foram integradas pelo método RK4 semi-implícito, tal como implementado no pacote KINAL. Constantes de velocidade foram determinadas tendo como ponto de partida os valores obtidos pelo modelo de três reações (Figura 1) e ajustando-se os dados modelados aos dados experimentais de conversão e seletividade. Ainda neste modelo, foi feita a análise de importância das reações, calculando-se as velocidades de cada etapa individual a cada tempo de residência.

O modelo desenvolvido neste trabalho permite uma análise cinética completa da oxidação do C_3H_8 . A análise de importância das reações mostra que (1) a formação do CO e CO_2 depende do tempo de residência: em tempo de residência pequeno, o propano é a espécie que mais contribui para a formação do CO e CO_2 , já em tempos de residência altos, a produção dos óxidos surge basicamente da oxidação do propeno; (2) o tempo de residência onde a maior contribuição para a formação dos óxidos passa de propano para propeno é tão maior, quanto menor a massa de vanádio no catalisador (3) a constante k_6 ($CO \rightarrow CO_2$) aumenta com a diminuição da concentração de vanádio no catalisador.

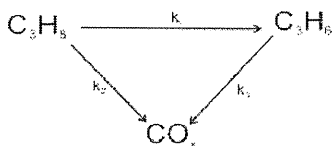


Figura 1

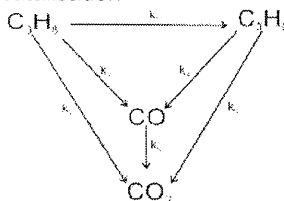


Figura 2

SYNTHESIS, VIBRATIONAL SPECTRA AND STRUCTURE OF N-(9-DIETHYLAMINO-9H-BENZO[A]PHENOXAZIN-5-YL) ISOBUTYRAMIDE

H.P.M. Oliveira(PG), L.G. Macedo(PG), A. J. Camargo (PG) and A.B.F. da Silva(PQ)

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos,
Universidade de São Paulo, CP 780, CEP 13560-970 São Carlos, SP, Brasil

Synthesis, vibrational (theoretical and experimental) of new polymeric precursor N-(9-diethylamino-9H-benzo[a]phenoxazin-5-yl) isobutyramide is presented. The geometry and normal modes of N-(9-diethylamino-9H-benzo[a]phenoxazin-5-yl) isobutyramide in ground state have been computed for the first time using DFT methods (B3LYP/6-31G(d)) to aid discussion of normal mode assignment. In the recent theoretical [A.P. Scott, L. Radom, J.Phys.Chem 100 (1996), 16502 and M.W.Wong, Chem. Phys Lett 256 (1996) 391] studies the harmonic vibrational frequencies for a large number of molecules were computed with hartree-fock, moller-pleiset and density functional theories, suggesting that the scaled B3LYP method was found to be more reliable than the others.

The fundamental vibrational modes most suitable for material characterization are established, showing good agreement with our experimental data. The vibrational characterization of material was attempted using IR transmission in KBr pellets. . Structural parameters, orbital energies and Mulliken charges were also supplied.

VIBRATIONAL SPECTRUM ESTIMATES FOR THE CO₂ MOLECULE

Harley P. Martins F^o (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, CP
19081, CEP 81531-990, Curitiba, PR, Brasil

e-mail: hpmf@quimica.ufpr.br, TEL: +55 XX 41 3613300, FAX: +55 41 3613186

Gas phase band origins and intensities of the CO₂ vibrational spectrum up to second overtones have been calculated at MP2/6-31+G*, MP2/6-31G(extended), CISD/TZ+2P and B3-LYP/6-31+G* levels taking into account anharmonicities in the energy and dipole moment functions. Second order perturbation theory equations previously derived for frequencies and intensities have been used in a simplified manner, in which the molecular potential energy and dipole moment functions are expanded as Taylor series in dimensionless normal coordinates with just a few cross-terms suitable for numerical estimation. The series coefficients are first obtained separately for each normal coordinate through polynomial regression of calculated single point energy and dipole values for a few distorted geometries corresponding to chosen displacements of each normal coordinate. The cross-term coefficients are estimated as numerical differentiation of the coefficients for one normal mode when additional regressions are done with geometries involving simultaneous displacement of the other normal coordinates. The effect of Fermi resonance between energy levels for which $2\nu_1(\Sigma_g^+) + \nu_2(\Pi_u) = 2, 3$ and 4 was also taken into account through the usual first order perturbation equations in which the perturbing term reduces to $\phi_{122}q_1q_2^2$ due to symmetry constraint. A total of fifteen frequencies and two intensities have been estimated for each *ab initio* level.

The frequency estimates at MP2/6-31G(extended) level are very close to the observed values, ranging in error from -3,76 cm⁻¹ (-0,3%) to 26,68 cm⁻¹ (0,9%). The RMS error for the frequencies associated to the Σ_g^+ and Π_u modes is 16,29 cm⁻¹ (0,8%), while for the Σ_u^+ mode it raises to 42,89 cm⁻¹ (0,8%). The overall RMS error is 33,07 cm⁻¹ (0,81%). The estimates at MP2/6-31+G* level are very similar except for the Σ_u^+ mode, which RMS error is 111,59 cm⁻¹ (2,2%). The worst estimates come from the CISD/TZ+2P calculation. For all *ab initio* levels, the magnitude of the anharmonic parameters of the energy and dipole functions is roughly proportional to that of the harmonic ones. The band intensities are best estimated at MP2/6-31+G* level (-29% error for the Π_u mode and 2,8% error for the Σ_u^+ mode), although the MP2/6-31G(extended) and B3-LYP/6-31+G* estimates for the Σ_u^+ mode are very good too.

This simplified approach of spectra estimate is intended as an alternative to the complete perturbation methods, which require full energy and dipole hypersurfaces and become not feasible even for medium-sized molecules. Although the accuracy of the results depend on the *ab initio* level, fairly good spectra can be estimated, as the present results show. (CNPq)

**PROSPECTS OF UTILIZATION OF ZINDO FOR CALCULATION
OF VIBRATIONAL SPECTRA: PRELIMINARY EVALUATIONS**

Harley Paiva Martins Filho and Joaquim D. Da Motta Neto

*Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR),
P.O. Box 19081, C. Politécnico, Jardim das Américas, Curitiba, PR 81531-990, Brasil*

Recently Da Motta & Zerner [1,2] presented an alternative parametrization (using an exponential formula) for the resonance integrals within the INDO/S [3,4] semiempirical method. The geometries obtained back then were so accurate (in comparison to the original INDO/1 parametrization) that gave rise to some speculation about the possibility of using the ZINDO code to predict vibrational (IR and Raman) spectra. In this work we report some preliminary studies about the performance of the new parametrization [1,2]. We will show that the harmonic frequencies for a wide range of diatomics are usually predicted with an error of about +71%. For the polyatomic molecules, we have examined only a few well known systems, from where we offer selected examples:

Molecule → vibration (IRREP)	CO ₂ ($R_e(\text{SCF}) = 1.1774 \text{ \AA}$)			H ₂ O	CH ₄ ($R_e = 1.0953 \text{ \AA}$)	
	$\omega_1 (\sigma_g^+)$	$\omega_2 (\pi_u)$	$\omega_3 (\sigma_u^+)$	$\omega_3 (b_2)$	$\omega_1 (a_1)$	$\omega_2 (e)$
This work (SCF)	2024	586	3071	7171	4811	1702
Experiment [Ref.]	1354 [5]	673 [5]	2397 [5]	3943[6]	3026 [7]	1583 [7]

These calculated frequencies have been obtained by regression of the results of single point calculations along the normal coordinates. As expected, the INDO/1 method overestimates the vibrational frequencies. The general impression is that the errors in calculated harmonic frequencies are close to +50% for stretching modes, and less than +15% for bending modes. In the following we intend to include in the ZINDO code [8] a route to calculate the vibrational spectra from the same Hessian matrix used in the geometry optimizations (which can be obtained directly from subroutine geom/hesgrad.f).

Bibliography

- [1] J.D. Da Motta Neto, *Ph.D. Dissertation*, University of Florida, Gainesville, 1997.
- [2] J.D. Da Motta Neto and M.C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* **81**(3), 187-201 (2001).
- [3] J.E. Ridley and M.C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **32**, 111-134 (1973).
- [4] Michael C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner and U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **102**(2), 589-599 (1980).
- [5] Z. Cihla and A. Chedin, *J. Molec. Spectroscopy* **40**(2), 337 (1971).
- [6] A.R. Roy, I.M. Mills and G. Strey, *Mol. Phys.* **24**(6), 1265-1290 (1972).
- [7] D.L. Gray and A.G. Robiette, *Mol. Phys.* **37**(6), 1901-1920 (1979).
- [8] ZINDO program, author M.C. Zerner, University of Florida, Gainesville, FL.

AN AB INITIO STUDY OF THE REACTION BETWEEN AN AROMATIC RING 3,4,5-TRIMETOXILATED AND NBS

Heitor Avelino De Abreu^a (PG), Adriana Akemi Okuma (PG),
Fernando Carazza (PQ), Hélio A. Duarte^b and Wagner B. De Almida^a (PQ)



^aLaboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM),
Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG),
Belo Horizonte, MG, 31.270-901, Brazil
heitor@plutao.qui.ufmg.br

Eucalyptus wood carbonization subproducts could be a great source of important reagents to produce compounds that are biologically active. An important example is the aromatic ring 3,4,5-trimethoxylated that is a direct product of the carbonization of wood. It is a starting point to produce an important class of compounds called oxazoline. The oxazolines are five member heterocycles, and have a large utilization in organic synthesis.

In the present work we study one step (fig. 1) of the reaction involving the transformation of 3,4,5-trimethoxybenzoic acid in an oxazoline, using Hartree-Fock level of calculation and the 6-31G* basis set for geometry optimization. All of the reactant structures were characterized as a minimum energy to analyze the reaction process.

Here we are trying to understand at a molecular level the effect of the R group on the reaction time (table 1). Experimentally it is very difficult to identify the intermediate structures of a reaction that is quite fast, so we believe that the theoretical calculations might be useful to help to elucidate this process.

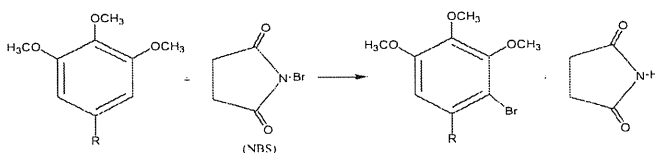


Figure 1- Reaction of an aromatic ring 3,4,5-trimethoxylated and NBS

Table 1 – R Group and time of reaction	
R Group	Reaction Time
	7 hours
	10 minutes

Then we are looking for a key step in the formation or stabilization of the transition state structures of both reactions. On the other hand we are not underestimating any other important process that could be related to the difference of velocity in the reactions studied.

CHARGE TRANSFER BANDS IN LANTHANIDE COMPOUNDS

Hélcio José Batista (PG) and Ricardo Luiz Longo (PQ)

Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária CEP: 50.670-901 Recife, PE, Brazil.

e-mail: helcio@npd.ufpe.br

Ligand-to-metal charge transfer states play a crucial role in the energy transfer process in lanthanide complexes. Their positions relative to the donor states as well as to the metal acceptor states will affect the quantum yield of the process, which may result in intense light emission of the lanthanide ion. Most mechanisms proposed in the literature state that LMCT states quench the luminescence. In general, those CT bands, mainly in the case of complexes, are not directly observed in the absorption spectrum, which gives great importance to theoretical predictions. We have been tried to do that for some coordination compounds as well as cryptates, by using the INDO/S-CI model parameterized for the *f* elements [Kotzian et al, *Theor Chim Acta* 81(' 92)201] allied to other techniques such as configuration-averaged Hartree-Fock to span the one-particle space and a spin-orbit-Rumer MRCI to generate the excited states. In this way, the cryptates $\text{Eu}^{3+} \subset 2.2.1$, $\text{Eu}^{3+} \subset 2.2.2$, $\text{Eu}^{3+} \subset (\text{bpy})_3$, and the complex $\text{Eu}(\text{Tan})_3\text{bipy}$ were analyzed (2.2.1 and 2.2.2 are crown ethers; Tan = 4,4,4-trifluoro-1-naphtyl-2,4-butanedione; bipy=2,2' -bipyridine).

Results(nm)	$\text{Eu}^{3+} \subset 2.2.1$	$\text{Eu}^{3+} \subset 2.2.2$	$\text{Eu}(\text{Tan})_3\text{bipy}$
Exp.	298	312	295
Calc.	307	330	300

The 295 nm value for the complex $\text{Eu}(\text{Tan})_3\text{bipy}$ was indirectly measured. For the cryptate $\text{Eu}^{3+} \subset (\text{bpy})_3$ it is missing, so it is not included in the table. As long as there should be a CT band in a region analogous to the other ones (~300 nm), the calculation was made but bands in this region are found only if water molecules are put between each two of the cryptand chains. An interesting aspect the calculations can rationalize is that, although the ground state is a septet, the multiplicity of the LMCT states is always a quintet, what is not easily experimentally determined. This can be explained by the strong spin-orbit coupling. (CNPq; PADCT)

Time Evolution of the Fluorescent Light Intensity of a Three-Level System

H. Couto (PQ), L. A. Amarante Ribeiro (PQ)

Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas
Universidade Federal de Juiz de Fora,
Juiz de Fora, MG, CEP 36036-330

p

j

In the last fifteen years, quantum jumps in three-level systems has been extensively studied. The three-level system is a versatile model that has been used to study, among others, the correlations in emission of photons, resonant fluorescence, operation of a two-mode laser, coherent pump dynamics, squeezing properties of electromagnetic field, electron shelving, quantum measurements theory. The interest on processes involving atoms with few energy levels recently increased even more with the possibility of to study experimentally non-linear processes with ion trapping.

In this paper we consider the fluorescence resonance of a three-level system with a coherent interaction with two driving fields and a incoherent interaction with a thermal reservoir. When the driving fields are turned on, the system is driven to a new non-equilibrium steady state. If the driven fields are turned off, the system returns to the original equilibrium state with the thermal bath. We assume that the atom is in a cavity where there is a quantized radiation field in thermal equilibrium with the atom and the cavity walls at a certain temperature. In our model of a three-level atom, the allowed transitions are only between the levels 1 and 2 and 1 and 3. The three-level system of this kind is known as the V configuration. We study the system driven by the interaction with two electromagnetic fields of frequencies ω_{1l} e ω_{2l} , near, respectively, the ω_1 e ω_2 frequencies characteristics of the system. The three-level system also interacts with a radiation field, with which one maintains in thermal equilibrium. We suppose that the normal modes of the radiation field constitutes the thermal bath at a certain temperature. We obtain the equations of motion of the dynamical operators in the Heisenberg formalism in the general form

$$\frac{dx}{dt} = -\beta x + A(t)$$

that may be recognized as equations that describes a damped system subject to fluctuating forces, accordingly Langevin's theory of Brownian motion. In the present problem, these fluctuating forces are represented by the non-linear terms in the equation of motion due to the interaction of the system with the thermal bath when $T \neq 0 K$. The role of the fluctuating forces is to bring the system to the thermal equilibrium. The non-linearity of the equations, caused by the saturation of the atomic transitions, enhances the atom-bath interaction.

The time evolution of the fluorescent light intensities are obtained solving by a iterative method the Heisenberg equations of motion in the integral form. The results show that the time development of the intensity of the fluorescence light is strongly affected by the interaction of the system with the thermal bath.

**A STUDY OF THE BASIS SET EFFECT ON THE DESCRIPTION OF
2,2'-BITHIOPHENE USING THE
GENERATOR COORDINATE METHOD**

Helena Duani (IC), Wagner B. De Almeida (PQ), Hélio Anderson Duarte(PQ)



*Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM),
Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG),
Belo Horizonte, MG, 31.270-901, Brazil
helena@netuno.qui.ufmg.br

Oligothiophenes are interesting for chemistry because of their electrical and optical properties. The bithiophene is used as a model for these polymers and it has been intensely studied. The correct description of potential energy surface (PES) is very important to obtain information of several properties and understand the chemical behavior of bithiophene. There are several theoretical studies using different *ab-initio* methods¹. It has been observed an anomalous behavior when diffuse functions are added to the basis set. Such behavior can be associated to the unbalanced basis set used on the sulfur atom in the bithiophene molecule.

In this work, we have applied the Generator Coordinate Method (GCM) to analyze the standard basis set: 6-311G** and 6-311++G** on sulfur atom at the *Hartree-Fock* level. To use the GCM theory is necessary to uncontract the basis set to obtain information about the basis set quality. The bithiophene is a large molecule making it difficult to use a set of uncontracted basis at the *ab-initio* level. Therefore, we developed a technique that makes possible to use a contracted basis set in GCM. To test such approximation we have studied molecules like H₂S and SCl₂, which contain the sulfur atom. The results showed that it is suitable to use contracted basis set in these systems with the GCM theory. In the study of contracted basis set for the bithiophene molecule, it was observed the necessity of more diffuse functions in the sulfur atom. A modified basis set was proposed and tested.

1. Duarte, H. A.; Dos Santos, H. F.; Rocha, W.R.; De Almeida, W. B., *Journal of Chemical Physics*, **113** (2000) 4206-4215.

AB INITIO AND DENSITY FUNCTIONAL STUDY OF THE TORSIONAL POTENTIALS FOR 2,2'-BIPYRROLE AND 2,2'-BIFURAN FIVE-MEMBERED HETEROCYCLIC DIMERS

Hélio A. Duarte (PQ), Helena Duani (PG) and Wagner B. De Almeida (PQ)



Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM),
Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG),
Belo Horizonte, MG, 31.270-901, Brazil
duarteh@netuno.qui.ufmg.br

The potential energy surface (PES) for 2,2'-bipyrrole and 2,2'-bifuran have been investigated using *Ab initio* (HF, MP2 and MP4(SDQ)) and Density Functional Theory (DFT) methods. The geometry of two minima (*syn-gauche* and *anti-gauche*) and two planar and one orthogonal transition state structures have been fully optimized at the HF, MP2 and DFT levels, using different basis sets and exchange/correlation (XC) functionals. The GGA BLYP functional, the hybrid functional B3LYP and the recent developed functional BLAP have been used. The Pople's basis sets 6-31G* and 6-311G**, the double-zeta basis set of Dunning (D95**), including polarization functions on all atoms, and the Dunning correlated consistent polarized valence double-zeta (cc-pVDZ) basis set have been used to assess the effect of the basis sets on the torsional potential.

The two minima are well described by the different XC functionals and the results are not significantly affected by the basis set quality as it is expected from DFT methods. However, the *syn* planar, *anti* planar and orthogonal transition states are very affected by the size of the basis sets. Usually in the literature, torsional potentials are commonly fitted to a six-term truncated Fourier expansion taking the relative energies with respect to the 180° planar *anti* conformation leading to large differences with respect to the different methodologies used. However, this is an intrinsic feature of the Fourier expansion, and the problem in describing this potential is mostly related to the difficulty presented by DFT methods to describe transition states. In that point, we have observed that the quality of the basis sets and also the level of calculation used play an important role in describing transition states.

Finally, through harmonic frequency calculations thermal energy corrections, including zero-point energy, are calculated and so the Gibbs free energies are obtained generating the desired temperature-dependent energy differences. We then examined the effect of including thermal corrections to gas phase calculated relative energies. We showed that the thermal correction is very sensitive to the presence of low frequency torsion modes that are indeed internal rotations and need to be treated separately. It is the first time that such corrections are reported, which allow us to assess the importance of its inclusion for the prediction of the desired temperature dependent conformational population and energy barriers for conformational interconversion.

Keywords : *Ab initio*, MP2, DFT, 2,2'-bipyrrole, 2,2'-bifuran

Support: CNPq, FAPEMIG, CENAPAD-MG/CO

ESTUDO DOS PRIMEIROS ESTADOS ELETRÔNICOS DA MOLÉCULA CaC PELO MÉTODO MRSDCI

Hellinton Hatsuo Takada (IC)*, Marina Pelegrini (PG)[†], Orlando Roberto-Neto (PQ)⁺ e
 Francisco Bolivar Correto Machado (PQ)⁺

*Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 12228-900, São José dos Campos, SP, Brasil (hatsuo@icf.ita.cta.br)

[†]Instituto de Estudos Avançados, Centro Técnico Aeroespacial, 12228-840, São José dos Campos, SP, Brasil

A caracterização do estado fundamental da molécula CaC tem sido objeto de alguns estudos teóricos recentes [1-3]. Usando o método de "valence-bond", Silva et alli. [2] caracterizaram seu estado fundamental como sendo de simetria $^5\Sigma^-$. Contudo, cálculos realizados utilizando o método CCSD(T) [3], confirmaram resultados anteriores [1], onde o estado fundamental havia sido caracterizado para ter simetria $^3\Sigma^-$. As espécies BeC e MgC, isovalentes à molécula CaC são bem caracterizadas tendo como estado fundamental um estado de simetria $^3\Sigma^-$.

Neste trabalho, estuda-se, tanto os estados $^3\Sigma^-$ e $^5\Sigma^-$, como também o estado $^3\Pi$, o qual também se caracteriza como um estado ligado e de acordo com as Regras de Wigner e Witmer está correlacionado com o primeiro canal de dissociação: Ca (1S_g) + C (3P_g). Para tal, utilizou-se o método MRSDCI e o conjunto de funções base 6-311G++(3df,3pd) no Ca e no C. Em todos os cálculos, para cada estado, os conjuntos de referências são constituídos por todas as configurações com coeficientes $\geq 0,03$ em toda região do potencial. Cálculos foram realizados utilizando os orbitais moleculares obtidos pelo método ROHF, com espaço virtual modificado pelo método "k-orbital" calculado para o estado $^5\Sigma^-$, e a seguir utilizando os orbitais naturais obtidos deste cálculo anterior. Em todos os cálculos, as funções de onda finais são constituídas por todas as configurações selecionadas por teoria de perturbação com limiar de energia igual a 10^{-7} hartree. Cálculos foram realizados correlacionando os elétrons de valência, como também os elétrons 3s e 3p do Ca. Curvas de energia potencial, momentos de dipolo, frequências vibracionais e várias constantes espectroscópicas foram obtidas.

Embora os estados $^3\Sigma^-$ e $^5\Sigma^-$ sejam quase degenerados, o estado $^3\Sigma^-$ é o mais estável, com um valor de T_e igual a 736 cm^{-1} . Estes resultados, confirmam os resultados obtidos por Serrano e Canuto [3] usando o método CCSD(T), com valor de T_e igual a 800 cm^{-1} . No entanto, é importante salientar o caráter multiconfiguracional do estado $^3\Sigma^-$. Os estados $^3\Sigma^-$ e $^5\Sigma^-$ dissociam-se, respectivamente para os canais, Ca (1S_g) + C (3P_g) e Ca (3S_g) + C (3P_g). A diferença de energia entre estes dois canais, corresponde à separação atômica do Ca, cujo valor experimental é igual a 1,88 eV. O valor calculado, correlacionando somente os elétrons de valência, em $R = 20,0 a_0$ é igual a 1,74 eV. Desta forma, podemos assegurar a qualidade da função de onda em toda região do potencial.

[1] M. A. Castro e S. Canuto, J. Phys. B, **26**, 4301 (1993).

[2] C. O. Silva, F. E. C. Teixeira, J. A. T. Azevedo, E. C. Silva e M. A. C. Nascimento, Int. J. Quantum Chem., **60**, 433 (1996).

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

(FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP)

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DA
 α -CICLODEXTRINA.**

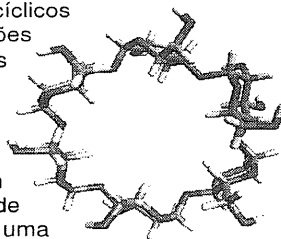
Herbert de C. Georg^a (PG) e Kaline Coutinho^b (PQ).

^a Instituto de Física/USP, C.P. 66318, 05315-970 São Paulo – SP.

^b CCET/Univ. Mogi das Cruzes, C.P. 411, 08701-970 Mogi das Cruzes – SP.

hcgeorg@if.usp.br kaline@umc.br

Ciclodextrinas (CDs) são oligossacarídeos cíclicos formados por anéis de glicopiranosose unidos por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$. São moléculas muito interessantes dos pontos de vista de pesquisa básica, aplicada e tecnológica. Elas servem como catalisadoras de reações orgânicas, dentre as quais várias reações biomiméticas, ou seja, elas podem atuar como enzimas artificiais. Servem de mediadoras de reações orgânicas proporcionando um campo de reação extra através de sua cavidade hidrofóbica. Podem formar complexos de inclusão com uma grande variedade de moléculas orgânicas e inorgânicas podendo inclusive hospedar várias drogas, aumentando sua solubilidade e estabilidade e impedindo sua degradação. Essas moléculas apresentam baixa toxicidade e baixa atividade farmacológica o que aumenta o seu potencial como hospedeiras de drogas, muitas das quais já usam CDs como sistema de transporte. Todas essas características ainda podem ser melhoradas com o uso de derivados de CDs.



De todas as CDs naturais, três são de especial interesse por serem mais comuns e manterem sua cavidade com razoável rigidez. São estas a α -CD, β -CD e γ -CD, com 6, 7 e 8 monômeros respectivamente. Fizemos um estudo da α -CD isoladamente usando o método de Mecânica Molecular com os potenciais AMBER, MM+ e OPLS. Obtivemos várias estruturas e comparamos com cálculos quânticos e dados estruturais experimentais. A estrutura mais estável encontrada é bastante condizente com os dados experimentais. Seu dipolo obtido com o método de Hartree-Fock é de 13.11D em bom acordo com outros cálculos quânticos da literatura. Observamos um deslocamento de cargas que é responsável por seu dipolo alto e pelo fato da contribuição maior vir da componente ao longo do plano principal da molécula e não da componente ao longo do eixo principal como seria de se esperar. Calculamos seu espectro eletrônico com o método INDO/C1 e obtivemos que para as várias estruturas o primeiro pico de absorção está na região de ultravioleta de vácuo. Isso também é uma característica interessante dessa molécula pois seu espectro não deve misturar-se, em geral, com o das moléculas que formarem complexos com a α -CD de modo que pode-se ver claramente a mudança no espectro da molécula hospedada quando da inclusão.

O potencial AMBER se mostrou mais eficiente para descrever a estrutura da molécula. Isso pode ser creditado ao fato deste tratar de modo especial as ligações de hidrogênio que são muito importantes para manter a estrutura global da molécula.

Na próxima etapa deste trabalho estudaremos a interação da α -CD com a água.

ESTUDO E DETERMINAÇÃO TEÓRICA DAS ETAPAS DE REDUÇÃO DE N-ALQUILAMIDAS POR BORANO

Hiléia dos Santos Barroso (PG), Mauro César Dias (PQ), Kelson Mota Teixeira de Oliveira (PQ), Antônio Flávio de C. Alcântara (PQ)[†]

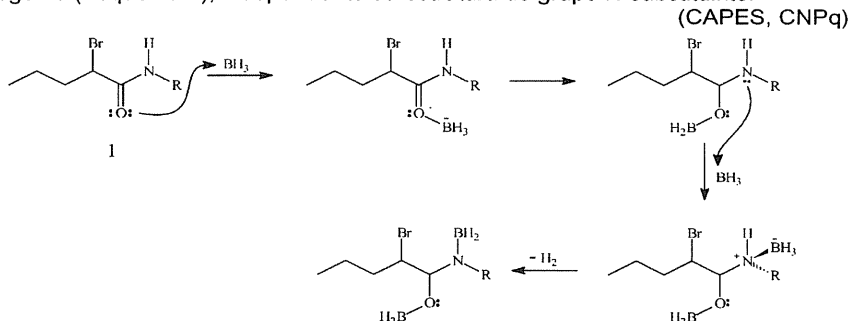
Departamento de Química, ICE, Universidade Federal do Amazonas; Av. Gal.

Rodrigo O.J. Ramos, 3000, Campus Universitário, 69077-000, Manaus-AM, Brasil.

[†]aalcantara@fua.br

Os boranos são muito empregados na redução de amidas, entretanto os mecanismos e as etapas de reação são pouco conhecidos, uma vez que, dependendo da estrutura dos reagentes, podem ocorrer interações do borano com o oxigênio e/ou nitrogênio da amida¹. Neste trabalho foi investigado, por parâmetros termodinâmicos calculados teoricamente, a provável seqüência das etapas de redução de N-alquilamidas-1 por borano empregando metodologia semi-empírica AM1 através do programa TITAN (plataforma PC). Nesta abordagem não foi considerado o efeito do solvente.

As propriedades eletrônicas calculadas para as amidas estudadas, bem como da carga atômica e população orbital, indicam que os ataques eletrofílicos ocorram especialmente no átomo de nitrogênio em relação ao átomo de oxigênio, uma vez que este apresenta grande participação nos orbitais de fronteira, especialmente no HOMO. Os parâmetros calculados indicam também que a evolução do oxigênio molecular é favorecida termodinamicamente, independente do oxigênio estar ou não complexado com borano. Os parâmetros termodinâmicos calculados mostraram que as prováveis etapas de redução das amidas **1** por borano para formação do intermediário tetraédrico são favorecidas energeticamente, principalmente pela complexação inicial do borano com o oxigênio do grupo amido, tendo posteriormente a formação do intermediário tetraédrico e a evolução de hidrogênio (Esquema 1), independente da estrutura do grupo N-substituinte.



Esquema 1. Seqüência favorecida para redução via complexação inicial do borano com o oxigênio das amidas **1**, onde R = n-butila, isobutila, sec-butila e ter-butila.

REFERÊNCIAS: 1. (a) Alcântara, A. F. C., Veloso, D. P., Nelson, D. L., *Química Nova* **16** (1993) 210-220. (b) Alcântara, A. F. C., Barroso, H. S., Veloso, D. P., *Química Nova*, (no prelo). (c) Alcântara, A. F. C., Veloso, D. P., Nelson, D. L., *J. Braz. Chem. Soc.* **6** (1995) 297-305.

ESTUDOS TEÓRICOS DE DIFERENTES CATALISADORES DE FERRO UTILIZADOS NA POLIMERIZAÇÃO DE α -OLEFINAS

Icaro S. Paulino (PG), Pedro A. M. Vazquez (PQ), Rogério Custódio (PQ) e Ulf Schuchardt (PQ).

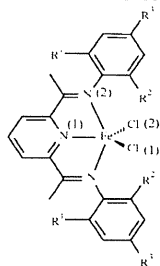
Instituto de Química-UNICAMP, C.P. 6154, 13083-970, Campinas, SP -Brazil.

e-mail: icaro@iqm.unicamp.br

As polimerizações catalisadas por metais de transição e seus mecanismos têm sido objeto de extensivos estudos experimentais e teóricos com o objetivo de obter um melhor controle sobre a massa molar e a morfologia dos polímeros e também desenvolver catalisadores mais ativos. Estes estudos têm levado ao desenvolvimento de novos, e mais ativos, catalisadores para a oligomerização e polimerização de α -olefinas, bem como, a copolimerização de α -olefinas com monômeros polares. A utilização de catalisadores contendo ligantes imínicos tem tido grande destaque na área de polímeros.

Atualmente, as otimizações de geometrias em estudos de reações envolvendo metais de transição são realizadas utilizando níveis teóricos Hartree-Fock (HF), método de perturbação Moller-Plesset (MP) e Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory-DFT). Entretanto, a DFT tem-se destacado entre os métodos *ab initio*, pois tem se caracterizado como um método eficiente e com boa precisão em estudos envolvendo metais de transição, principalmente no tratamento de sistemas muito grandes e contendo complexos de metais de transição do primeiro período.

Neste trabalho foram realizados estudos teóricos dos catalisadores de ferro contendo diferentes ligantes 2,6-bis(imino)piridina. Uma representação esquemática da estrutura dos catalisadores e alguns dados obtidos são mostrados na Figura 1.



Cat.	R ¹	R ²	R ³	Fe-Cl(1) Å	Fe-Cl(2) Å	Fe-N(1) Å	Fe-N(2) Å	N(1)-Fe-N(2) (°)	N(1)-Fe-Cl(2) (°)
1	<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	H	2.327 2.311*	2.259 2.266*	1.782 2.088*	1.932 2.250*	82.0 73.2*	142.6 147.9*
2	Me	Me	H	2.318	2.264	1.777	1.940	82.1	137.2
3	Me	Me	Me	2.318	2.266	1.777	1.939	82.2	136.8
4	Me	Me	Br	2.316	2.265	1.776	1.939	82.2	136.7
5	Me	H	H	2.313	2.281	1.761	1.921	82.7	121.2
6	H	H	H	2.368	2.274	1.758	1.917	82.8	116.8

* Valor Experimental

Figura 1. Catalisadores à base de Fe(II) com ligantes 2,6-bis(imino)piridina.

As geometrias dos catalisadores foram otimizadas em nível DFT com conjunto de base 3-21G. Foram incluídos efeitos de correlação eletrônica nos cálculos usando o funcional misto de troca B3LYP. Comparando os valores calculados e experimental para o catalisador 1, observamos uma boa concordância para a ligação Fe-Cl. Entretanto, os resultados obtidos para as ligações Fe-N foram bem menores que os dados experimentais. Isto, provavelmente, pode estar relacionado com o tipo de conjunto de base utilizado ou efeitos de distorção ocasionados pela vizinhança molecular. Estudo adicionais estão sendo realizados para obtenção de uma melhor concordância com os valores experimentais. Análise das densidades de carga sugerem que o efeito dos substituintes testados afetam muito pouco a densidade eletrônica sobre o Fe. Entretanto, os compostos mais ativos tendem a apresentar menores densidades eletrônicas sobre este elemento.

**SIMULAÇÃO DO ESPECTRO DE UV DE DIFERENTES LIGANTES
2,6-BIS(IMINOETIL)PIRIDINA UTILIZANDO O MÉTODO
SEMIEMPÍRICO HAM/3**

Icaro S. Paulino (PG), Yuji Takahata (PQ) e Ulf Schuchardt (PQ).

Instituto de Química-UNICAMP, C.P. 6154, 13083-970, Campinas, SP -Brazil.

e-mail: icaro@iqm.unicamp.br

Recentemente os ligantes 2,6-bis(iminoetil)piridina têm tido grande destaque na área de polímeros. Estes ligantes são facilmente complexados com metais como ferro e cobalto, formando catalisadores altamente ativos na polimerização de α -olefinas. Neste trabalho sintetizamos diferentes tipos de ligantes 2,6-bis(iminoetil)piridina e caracterizamos por diferentes técnicas, entre elas espectroscopia na região do Ultravioleta-visível.

O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades eletrônicas destes ligantes através da simulação dos espectros de UV-vis utilizando o método semiempírico HAM/3 e comparar os dados obtidos com os valores experimentais. Uma representação esquemática da estrutura dos ligantes e alguns dados obtidos são mostrados na Figura 1.

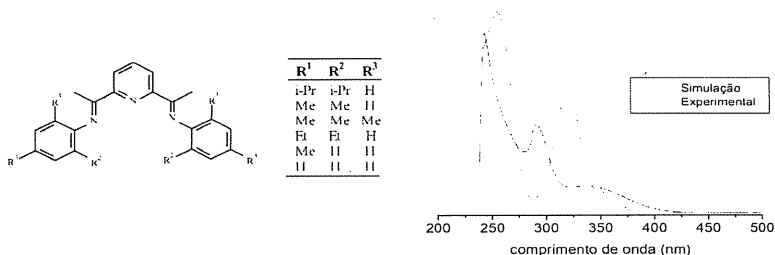


Figura 1. Representação esquemática da estrutura dos Ligantes 2,6-bis(iminoetil)piridina e espectros de UV-vis, simulado e experimental, do ligante 2,6-diacetilpiridinabis(2-metilnil).

As geometrias dos ligantes foram inicialmente otimizadas utilizando o método semiempírico AM1. Os espectros de UV-vis foram então simulados pelo programa SPECTRUM utilizando os dados obtidos pelo método semiempírico HAM/3. Os espectros de UV-vis simulados apresentaram uma boa concordância com o experimental, reproduzindo todas as bandas de absorção. Em todos os espectros simulados observamos um deslocamento das absorções para um comprimento de onda maior, quando comparados com os espectros de UV-vis experimentais. Entretanto pequenas variações são esperadas, uma vez que, as simulações são realizadas no vácuo e o efeito do solvente é desprezado.

FACTORIAL DESIGN OPTIMIZATION OF THE NH_3BF_3 COMPLEX WAVE FUNCTION

Idelazil C. N. Talhavini (PG), Ieda S. Scarminio (PQ), Rogério Custodio (PQ) e
Roy E. Bruns (PQ)
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP6154, 13083-970
Campinas, SP

Wave function optimization is a multivariate problem in which several factors, such as type of basis set and level of electron correlation treatment, affect the values of various molecular properties calculated by the Schrödinger equation. Chemometric methods, especially factorial designs can furnish important information for optimizing wave functions.

The objective of this research is to determine if the factors that are important to optimize the values of properties of complexes are also important in optimizing the properties of their precursors. If so optimization of wave functions for molecules with many electrons can be modeled using smaller molecular systems.

Vibrational frequencies of NH_3 , BF_3 and their complex were calculated using 2^4 factorial designs with the following factors: 1) 6-31G or 6-311G valence set, 2) presence or not of diffuse basis functions, 3) presence or not of polarization functions and 4) B3LYP or MP2 level of electron correlation treatment. Principal component and hierarchical cluster analyses were performed on the calculated properties.

Factor effect values for molecular properties that are significant for the precursor molecules are also significant for the complex. However they can have quite different values. For the NH stretching and bending frequencies the presence of polarization functions in the basis set provide the most important effects, increasing the NH stretching value by an average of 45.2 cm^{-1} and decreasing the bending one by 105.1 cm^{-1} in the complex. In ammonia however these effects have opposite signs. For almost all frequencies and wavefunctions MP2 level results are calculated to be larger than the B3LYP ones for the complex. This tendency is not significant for NH_3 and BF_3 .

Most accurate symmetric frequency results are obtained from wave functions at the MP2 level with polarization functions in the basis sets. Of these, the one providing the most accurate frequencies for NH_3 and BF_3 , the MP2/6-31G(d,p), can be expected to furnish the most accurate frequencies for the complex. For example calculated frequencies for the ν_1 to ν_6 a_1 and a_2 symmetry species frequencies are 3541.4, 1370.6, 904.6, 686.0, 452.3 and 145.8 cm^{-1} . Multiplication by the recommended scale factor of 0.9370 (Scott and Radom, J. Phys. Chem. 100 16502 (1996)) results in values of 3318.3, 1284.3, 847.6, 642.8, 423.8 and 136.6 cm^{-1} . Matrix isolated complex frequencies have been observed at 3309, 1352, 1013.6 and 667.9 cm^{-1} . The low-lying frequencies are weak bands and were not observed. The agreement is sufficiently encouraging to apply these model calculations to other molecules.

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS DE ENERGIA INTERMEDIÁRIA (50-800 eV) POR MOLÉCULAS DE NO

Ione Iga[†] (PQ) e Manoel Gustavo Petrucelli Homem[#] (PG)

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

[#]Departamento de Física, UFSCar, 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil
e-mail: diig@power.ufscar.br

A molécula de óxido nítrico apresenta um grande interesse ambiental e também um interesse teórico peculiar em virtude de apresentar uma configuração eletrônica de camada aberta. Entretanto os processos de interação e⁻-NO ainda não foram completamente investigados. Por outro lado, devido ao progresso no desenvolvimento dos métodos teóricos para o estudo de colisões e⁻-molécula, existe a necessidade de resultados experimentais de seções de choque para verificar a validade desses modelos. Neste trabalho apresentamos uma investigação experimental do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de NO para elétrons com energias de impacto entre 50 e 800 eV. Foram realizadas medidas da distribuição angular das seções de choque diferenciais elásticas absolutas (SCDE) dentro do intervalo de 10⁰ a 135⁰. O espectrômetro utilizado já tem sido descrito em trabalhos anteriores¹ e os valores absolutos das SCDE são determinados usando a técnica de fluxo relativo². Na figura 1, mostramos nossos resultados para elétrons de 400 eV comparados com resultados teóricos obtidos através do modelo dos átomos independentes (MAI) e pelo método variacional de Schwinger combinado com aproximação de ondas destorcidas (MVS-OD). No MAI os cálculos foram efetuados considerando-se para a descrição do alvo apenas um potencial estático en-

quanto no cálculo efetuado através do MVS foi considerado para a descrição da interação elétron-molécula, um potencial óptico complexo constituído de contribuições estática, troca, absorção e correlação-polarização³. Observa-se um bom acordo entre teoria e experimento. Os demais resultados obtidos e uma discussão detalhada serão apresentados durante o simpósio.

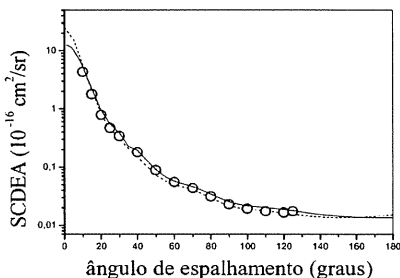


Figura 1. Seção de choque diferencial elástica para a molécula de NO para elétrons espalhados com energia de 400 eV. (o) dados experimentais; (---) MAI; (----) MVS-OD.

1. I. Iga *et al.*, *Phys. Rev. A* **61**(2) 022708 (2000);
2. S. K. Srisvastava *et al.*, *Chem. Phys.* **63** 2659 (1975);
3. M. Fujimoto and M-T. Lee, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**(21) 4759 (2000).
FAPESP, CNPq, FINEP-PADCT e CAPES

STUDIES ON CONICAL INTERSECTIONS

Itamar Borges Jr. (PQ)^{*} and António J.C. Varandas (PQ)^{**}

(^{*}) Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bloco A, Sala 412, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21949-900.

(^{**}) Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Coimbra P-3049, Portugal
e-mail: itamar@chaer.iq.ufri.br

A conical intersection is a point in nuclear coordinate space where two Born-Oppenheimer potential energy surfaces are degenerate. The local topology of the potential-energy surfaces at this point is that of a double cone. The locus of these degeneracies is called a seam. These degeneracies may act as funnels in photochemical or dynamical processes therefore enhancing their probabilities of occurrence. In this work we report two studies on conical intersections. In the first we have studied the interactions between two seams of conical intersections, each belonging to a H_3 van der Waals molecule, i.e., in $H_3 \cdots H_3$. The geometries covered were characterized by two parameters: r , the H-H side of the equilateral triangle, and R , the distance between the centers of symmetry the two equilateral triangles. We have done ab initio calculations in this system for several geometries (r, R) at the complete active space level followed by a multireference configuration interaction level (CAS/MR-CI) using the cc-pVTZ basis set of Dunning. Our results have shown that when the isolated conical intersections interact, it may happen that such topological feature is preserved in the combined system. This is the case for $H_3 \cdots H_3$ when the geometrical arrangement of the two interacting subsystems belongs to a symmetry point group having a doubly degenerate representation. In the second study we report the localization of a conical intersection in the important atmospheric reaction $OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2$. The conical intersection in this exothermic reaction is close to the saddle point for reaction. The possible implications of this conical intersection in the HO_4 system are also discussed.

CLASSICAL TRAJECTORY AND CANONICAL VARIATIONAL CALCULATIONS OF RATE CONSTANTS

Itamar Borges Jr. (PQ)^{*}, Emilio Martínez-Núñez (PQ)^{**} and Saulo A. Vázquez (PQ)[†]

(^{*}) Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bloco A, Sala 412, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21949-900.

(^{**}) Departamento de Química Física, Faculdade de Ciências Lagoas-Marcosende Universidade de Vigo, 36200 Vigo, Spain

([†]) Departamento de Química Física, Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela E-15706, Spain

e-mail: itamar@chaer.iq.ufrj.br

We have performed classical trajectory and canonical variational transition state theory calculations (CVTST) on the $\text{CH}_3\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}$ recombination reaction for the temperature range 300 - 1000 K to study theoretically this reaction for the first time. The dynamics calculations employ a previously reported potencial energy surface by two of us (E.M.N. and S.A.V., *J. Chem. Phys* **109**, 8907 (1998)) for the dissociation and elimination reactions of methyl nitrite. In the present work this surface is conveniently modified to reproduce more accurately the experimental CH_3O -NO dissociation energy and to obtain more reliable rate constants for both the dissociation and the recombination reactions. The recombination constants calculated with this modified version of the original potential energy surface agree better with the experimental results than do the rates obtained with the original one. In other work we investigate the unimolecular dissociation of HO_2NO_2 . We have done ab initio calculations at a modified complete basis set (CBS) level of the relevant stationary structures. We report direct dynamics (*i.e.*, the energies and the gradients are calculated on the fly) classical trajectory calculations employing a reparametrized semiempirical AM1 hamiltonian.

UTILIZANDO MONTE CARLO PARA ESTUDAR MUDANÇAS CONFORMACIONAIS DE SISTEMAS MOLECULARES

Ivam Mendes¹ (PG), Kaline Coutinho² (PQ) e Sylvio Canuto¹ (PQ)

¹ Instituto de Física / USP, C.P. 66318, 05315-970 São Paulo, SP

² CCET / Univ. de Mogi das Cruzes, C.P. 411, 08701-970 Mogi das Cruzes, SP

ivam@if.usp.br kaline@umc.br canuto@if.usp.br

Em solutos flexíveis, observa-se que as mudanças nas distâncias e ângulos de ligação e principalmente nos ângulos de torção provocam grandes alterações eletrônicas e estruturais. Este efeito é comumente encontrado em moléculas grandes como polímeros e proteínas, e pode ser decisivo na mudança da atividade biológica de moléculas em solução.

Neste trabalho, estudamos as mudanças conformacionais de moléculas flexíveis devido às flutuações térmicas e aos efeitos de solventes. Para isto, desenvolvemos subrotinas implementadas no programa DICE que permitem deformações moleculares durante simulações computacionais de sistemas moleculares em solução usando o método Monte Carlo Metropolis. As interações intramolecular são descritas através de potenciais empíricos clássicos na aproximação harmônica para distâncias, ângulos de ligação e ângulos diedros, ou não harmônica para os ângulos de torção. Os parâmetros dos potenciais podem ser encontrados em campos de força, tais como OPLS e AMBER.

Inicialmente foram realizadas simulações com moléculas isoladas e analisamos as variações das distâncias e dos ângulos de ligação, como também dos ângulos diedros, suas influências nas populações conformacionais e seus efeitos nas propriedades eletrônicas como o momento de dipolo e o espectro de absorção. Posteriormente, estudamos os efeitos de solventes nestes sistemas e a necessidade de mudanças da técnica de amostragem de Metropolis para outras mais sofisticadas que permitam às moléculas flexíveis transpor altas barreiras de potencial e descrever corretamente populações conformacionais.

REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO DO ISOBUTANO CATALISADA POR ZEÓLITAS

Ivan Milas (PG), Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Bloco A, Sala 412, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21949-900

chaer@chaer.iq.ufrj.br

O uso de zeólitas como catalisadores nos processos petroquímicos está sendo priorizada porque além da suas fortes propriedades catalíticas devido à presença de sítios ácidos de Brønsted na sua estrutura, eles não são agressivos para o meio ambiente. Além disso, a sua estrutura de canais e cavidades de diversos tamanhos permite uma seletividade dos reagentes e produtos com base do tamanho.

O objetivo deste trabalho é de obter um entendimento do mecanismo da reação de craqueamento do isobutano em presença de zeólitas através estudos teóricos. Nesse sentido, usou-se a metodologia proveniente da teoria do funcional de densidade com o funcional de troca-correlação B3LYP e a base *double-zeta* com polarização 6-31G**. Em estudos anteriores mostrou-se que o aglomerado 5T, $(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Al}(\text{OH})_2\text{OHSiH}_3$, representa satisfatoriamente a região do sítio ácido da zeólita. Este é usado nesse trabalho, já que o tamanho da estrutura completa da zeólita inviabiliza cálculos deste nível.

Os cálculos do estado de transição indicam que o craqueamento do isobutano acontece através do ataque do próton diretamente na ligação C-C. Através do cálculo de frequências verifica-se a existência de uma única frequência imaginária, e o modo associado a ela corresponde à saída do próton do sítio ácido em direção à ligação C-C do isobutano e a quebra dela. A estrutura do estado de transição, portanto, comporta uma ligação C-H-C de três centros e dois elétrons. A energia de ativação da reação é 53,5 kcal/mol.

Apoio: CNPq, FAPERJ, PRONEX

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE SEÇÕES DE CHOQUE PARCIAIS E TOTAL DE IONIZAÇÃO POR IMPACTO DE ELÉTRONS PARA C₂F₆

Ivana P. Sanches (PG), Ione Iga (PQ)

Laboratório de Espalhamento de Elétrons, Departamento de Química, UFSCar, CP 676, CEP 13565-905, São Carlos, S.P., Brasil ivana@dq.ufscar.br

O perfluoroetano (C₂F₆) é um gás sintetizado com muitas aplicações importantes, na indústria de alumínio, de semicondutores, na química de plasmas e na tecnologia "etching".^[1]

As seções de choque parciais e total de ionização para o C₂F₆ por impacto de elétrons de energias até 1000 eV foram determinadas através do arranjo experimental de feixes cruzados e da técnica de fluxo relativo.^[2] Os íons C₂F₅⁺, CF₃⁺, CF₂⁺, CF⁺, F⁺ e C⁺ foram observados. A determinação da seção de choque total de ionização foi obtida através da soma dos íons produzidos para cada energia de impacto, tendo uma boa concordância com Poll e Meichsner.^[3]

Os valores experimentais de seções de choque parciais de ionização relatados na literatura

além de escassos, concentram-se na região de energias baixas (até 125 eV).

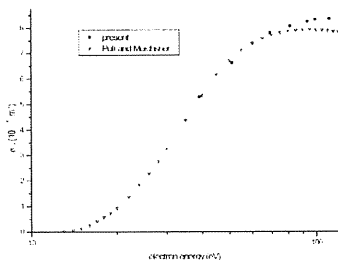


Fig. 1: Seção de Choque Total de Ionização para C₂F₆.

BIBLIOGRAFIA:

1. L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **27** 889 (1998).
2. S.K. Srivastava, A. Chutjan, S. Trajmar, *J. Chem. Phys.* **63** (6), 2659 (1975).
3. H.U. Poll, J. Meichsner, *Contrib. Plasma Phys.* **27** 372 (1987).

[FAPESP, FINEP-PADCT, CNPq, CAPES-PADCT]

**STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF N-OXIDE
DERIVATIVES OF 3-AMINOPICOLINIC ACID
OBTAINED BY AB INITIO CALCULATIONS**

Ivoneide de C.L. Barros(PQ)¹, Cláudia C.C. Bejan(PG)², João Bosco P. da Silva(PQ)², F.W. Joachim Demnitz(PQ)², Fernando Hallwass(PG)² and Hans-Ulrich Gremlich(PQ)³

¹ Depto. de Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus (AM) Brazil.

² Depto. de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco (PE) Brazil

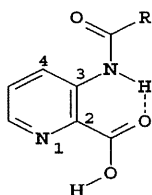
³ Novartis Pharma AG – Basel - Switzerland

Recently, 3-N-dodecanoylamino-picolinic acid **I**, its methyl ester **II** and their N-oxide derivatives **III** and **IV** were synthesized and characterized by IR and ¹H and ¹⁵N-NMR data in our laboratories. Compounds **I** and **III** were designed to be new bidentate ligands for lanthanide ions.

Semi-empirical AM1 and *ab initio* RHF/6-31G and RHF/6-31G** calculations were performed in order to get theoretical geometries and NMR spectral information on a prototype system 3-N-propanoylamino-picolinates, using the Gaussian 98 program.

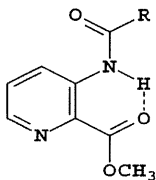
AM1 method gave conformations contrary to both sound chemical intuition and experimental data. RHF *ab initio* calculations on the other hand corroborate spectroscopic data. In compounds **I**, **II** and **III** both experimental and *ab initio* results suggest a strong intramolecular hydrogen bonding between the amide hydrogen atom and the 2-carboxyl substituent resulting in a planar conformation. This is particularly effective in the acid-N-oxide **III**. When the 2-substituent is a methyl ester, **IV**, a repulsion between N-oxide and ester functions cause twisting of the carbomethoxy group out of plane of the aromatic ring. It may be visualized through the very large ¹H-NMR downfield shift of 2.12-2.32 ppm observed for H4.

Concerning the calculated ¹H-NMR chemical shift, it is interesting to note that the average experimental error decreases when polarization functions are introduced in the basis set, i.e., the average error values 12.5% and 4% for the 6-31G and 6-31G** basis sets, respectively. The RHF/6-31G** ¹⁵N-NMR calculation overestimated the experimental chemical shift of amide nitrogen around 24% and its is 66% when calculated using the 6-31G basis set.

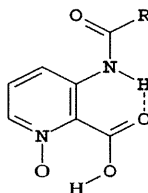


R = n-C₁₁H₂₃

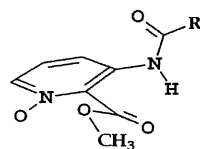
I



II



III



IV

ESTUDO COMPUTACIONAL DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

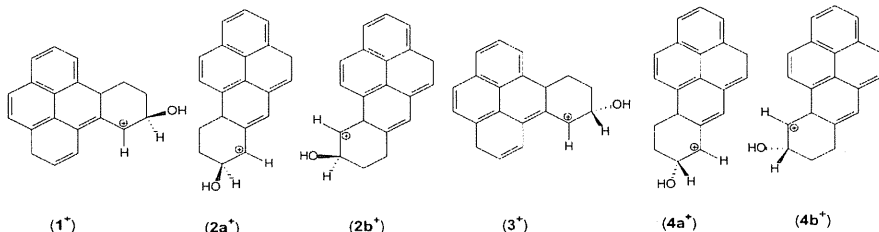
Ivy Calandrelli (IC) e Sergio E. Galembeck *(PQ)

Laboratório de Modelagem Molecular; Departamento de Química, FFCLRP,
14040-901, Ribeirão Preto-SP, Brasil.

* e-mail: segalemb@usp.br

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são uma classe de moléculas que podem induzir carcinogênese química. O poder carcinogênico dessas moléculas varia enormemente desde moléculas completamente inativas até algumas das mais potentes conhecidas. Estas moléculas têm sido intensamente estudadas, tentando-se correlacionar a carcinogenicidade com a estrutura dos compostos.

Este trabalho consiste no estudo de algumas propriedades de alguns desses hidrocarbonetos policíclicos aromáticos protonados:



Os cálculos foram efetuados com o método B3LYP, com função de base 6-31G(d,p), no programa GAUSSIAN/98. As geometrias foram otimizadas, cargas atômicas NPA (Natural Population Analysis), deslocamentos químicos foram calculados e aromaticidade foi calculada pelo método NICS. Uma análise das ligações química foi realizada pelo método NBO, para que se pudesse obter possíveis estruturas de ressonâncias destas moléculas.

Foi observada uma deslocalização da carga positiva por toda parte aromática destas moléculas e também que o grupo hidroxila presente nestes compostos influencia principalmente os carbonos e hidrogênios vizinhos e não altera a distribuição eletrônica do restante da molécula.

1. Laali, K. K.; Hansen, P. E. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5804.
2. Laali, K. K.; Hollentein, S.; Galembeck, S. E.; Nakamura, Y.; Nishimura, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2129.
3. Laali, K. K.; Hollentein, S.; Galembeck, S. E.; Coombs, M. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 211.

AB-INITIO STUDY OF OXIDATION PROCESS ON Si(001) SURFACE

Jeverson Teodoro Arantes Junior (IC), Roberto Hiroki Miwa(PQ) and
Tome Mauro Schmidt(PQ)

Faculdade de Física
Universidade Federal de Uberlândia
CP.593, 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil
Email : tschmidt@inga.ufu.br

The microscopic structure and the possible different sites for O atom on Si(001) are still not understood. Particularly the coordination of the O atom and the Si atom bonded to them is an open question. One of the most important issue of the ongoing discussion is the determination of stable adsorption sites of the oxygen atom.

The electronic and configuration structures are calculated within the Density Functional Theory, where the exchange-correlation term is expressed as a linear combination of Hartree-Fock, local and gradient-corrected terms using Gaussian94^[1] computational code with B3PW91^[2]/6-31G basis set added polarization functions. The cluster contains 29 Si atoms and 28 H atoms with 3 dimers on the surface, our calculation are performed taken all electrons (full core potential).

We calculate first, the O₂ molecule obtaining an excellent binding energy and bond length^[3]. Then we optimize the Si-bulk geometry. For the minimum energy surface, the O and Si atoms on the surface and subsurface are fully relaxed. We have studied a number of geometric and spin configurations, and our results give different adsorption sites for the O atom with energy gain greater than O₂ binding energy, indicating barrierless oxidation processes. The most stable configuration obtained is the O atom occupying a backbond position, e.e. the O atom stays below the Si down dimer bonded to a subsurface Si atom^[4]. In this position the calculated binding energy is 0.73 eV per O atom, in agreement with experimental results^[5]. We also find some metastable position for the O atom in the oxidation processes.

Among the configuration studied for the oxygen, we verified that two of them are present in the first stages of the oxidation processes on Si(001) surface. The energy gain in these two configurations are higher than the O₂ binding energy (calculated value 5.4 eV). The other two configurations, one that has been proposed is unstable, and the other one the energy gain is lower than O₂ binding energy.

[1] M.J.Fruch, et.all, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 1995

[2] J.P.Perdew and Y.Wang, Phys. Rev. B, 45 13244 (1992)

[3] K.Kato, T.Uda and K. Terakura, Phys Rev. B, 80 2000 (1998)

[4] T.Uchiyama and M.Tsukada, Phys.Rev. B, 55 9356 (1997)

[5] H.W. Yeon, H.Hamamatsu, T.Ohta and R.J.G. Uhberg, Phys.Rev. B, 59 R10413 (1999)

Acknowledgment

The Brazilian Agencies FAPEMIG, CNPQ, CENAPAD-CO/MG, supported this work.

**ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE
ETANO E ETENO EM ZSM-5 E ZnO**

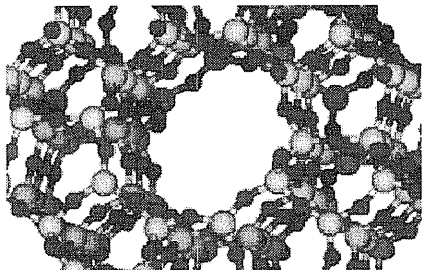
João Batista Lopes Martins (PQ), Viviane Ribeiro Machado
(IC)

Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 04478,
CEP 70919-970, Brasil, DF, Brazil

lopes@unb.br

<http://www.unb.br/iq/lqc/Joao>

Foram realizados estudos teóricos da adsorção de etano e eteno em superfícies de ZnO, bem como em cavidades de zeólitas. Para este estudo foram utilizados os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 e ab initio, bem como métodos híbridos. O programa Gaussian98 foi utilizado para os cálculos ab initio e o programa MOPAC7.0 para os semi-empíricos. Para a adsorção de etano e eteno em superfícies de ZnO também estudamos a hidrogenação do eteno. Métodos semi-empíricos demonstraram resultados de geometria em acordo com resultados experimentais das moléculas em fase gasosa. Resultados de energia foram comparados com valores experimentais.



Agradecimentos:
Fundação Bancaixa,
Cenapad/SP e CNPq.

**EVIDENCES OF IMPROPER BLUE-SHIFTING HYDROGEN BOND ON
PYRAZINE-FORMALDEHYDE COMPLEX**

João Bosco P. da Silva(PQ)¹, Mozart N. Ramos(PQ)¹ Mário R. da Silva Jr.(IC)¹
and Sérgio E. Galembeck(PQ)²

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

2 – Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto – USP (SP).

Recently, our group has developed a systematic theoretical study on X-H...Py and X-H...Py...H-X hydrogen-bond (H-bond) systems, with Py = pyrazine and X = F, CN, Cl, NC, HCC (1). The typical features involved in H-bonds, namely i) a charge transfer from the proton acceptor (nitrogen atom of the pyrazine) to the proton donor (X-H), ii) a increasing of the X-H bond length and iii) a decreasing of the infrared frequency X-H stretching (red-shifting) were observed. An interesting result from this previous work was a systematic decreasing of the C-H pyrazine IR band intensity (C-H ring) as the H-bond energy was increasing.

In this work we are investigating the C-H...O H-bond between pyrazine (as donor proton) and formaldehyde (as proton acceptor) through RHF/6-31++G** *ab initio* calculation using the Gaussian 98 program.

Our results indicates that the pyrazine-formaldehyde system is predict to be a planar weak H-bond complex. The corrected zero-point H-bond energy is 1.81 kcal.mol⁻¹. From an electronic point of view, 0.026 e were transferred from the formaldehyde to the pyrazine ring. Differently from the classical H-bond behaviour, in the pyrazine-formaldehyde complex the C-H bond length decrease 0.0013 Å. In order to decouple the C-H bands of pyrazine we deuterated the hydrogen atoms not directly involved in the H-bond (see Figure 1). Our IR spectroscopy analysis suggested a blue-shifting of 19 cm⁻¹ on the C-H oscillator. This agrees with the calculated 30 cm⁻¹ blue-shifting for the C-H mode on the fluoroform-oxirane system (2). Finally, it is interesting to note the decreasing of the total C-H intensities between the pyrazine (30.4 km.mol⁻¹) and pyrazine-formaldehyde complex (11.4 km.mol⁻¹).

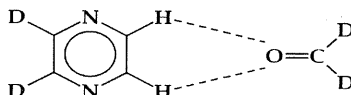


Figure 1 – Pyrazine-formaldehyde hydrogen bonding complex.

References:

1 – J.B.P. da Silva, M.N. Ramos e S.E.Galembeck, Livro de Resumos da XXIV R.A. da SBQ – Poços de Caldas – MG.

2 – P. Hobza and Z. Havlas, Chem.Phys.Lett. **303**, 447(1999).

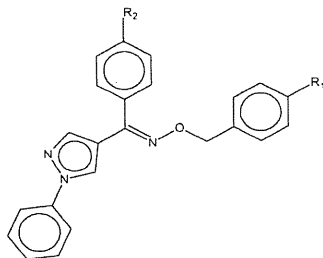
**ESTUDO DO POTENCIAL DE DERIVADOS AZOIMIDAZÓLICOS
COMO AGENTES ANTI-TROMBÓTICOS**

João Otávio M. A. Lins (PG) e Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ)*

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ
Centro de Tecnologia, bloco A, sala 412 – Cidade Universitária
21949-900 Rio de Janeiro, RJ – BRASIL

(*) Joao.Otavio@iq.ufrj.br

Apresentaremos durante o XI SBQT os resultados da avaliação qualitativa estrutura-atividade para os candidatos a agentes anti-trombóticos baseados em derivados monosubstituídos da estrutura azoimidazólica aromática (I).



Estrutura I

A estrutura (I) foi concebida para agir nos três mecanismos principais de controle da fase inicial da hemostase a saber: (a) antagonismo do receptor de tromboxana A_2 , (b) inibição da enzima tromboxana sintetase e (c) agonismo de receptor de prostaciclina. Por não dispormos da estrutura dos receptores envolvidos nos processos de ativação e desativação plaquetária, relacionamos a atividade biológica da estrutura proposta com o grau de similaridade estrutural entre esta e os mediadores químicos inter e intracelulares envolvidos. Utilizando-se métodos de dinâmica molecular associados ao campo de força empírico DreidingII, realizamos a amostragem no espaço conformacional dos mediadores químicos prostaglandina H_2 , prostaciclina e tromboxana A_2 , dos derivados da estrutura (I) com os substituintes CH_3 , CO_2H , H_2COH e NH_2 , além dos inibidores enzimáticos e antagonistas de receptor de tromboxana A_2 não prostanoidais ridogrel e UP11677.

**ON CHARGE TRANSFER (CT) BANDS OF COMPLEXES OF
TRANSITION METALS WITH TETRAAZAANNULENE LIGANDS**

Geraldo R. Friedermann, José M. Caiut, Shirley Nakagaki and Joaquim Da Motta
*Department of Chemistry, P.O. Box 19081, University of Paraná (UFPR),
Centro Politécnico, Jardim das Américas, Curitiba, PR 81531-990, Brazil*

Recently we [1] have presented a preliminary study on the UV-visible spectrum of tetraazaannulene free ligands, in line with a broader project on the characterization of these structures [2]. In this work we present INDO/S [3-4] calculations on the spectroscopy of a series of such ligands complexed with nickel, copper and manganese. In these calculations, the INDO/1 reference states were quintet (for the Mn complex), doublet (for the Cu complex) and singlet (for the Ni complex).

The resulting MO diagrams match very well the experimental electrochemical results [2]. We also report the calculated UV-visible spectra of the TM complexes solvated in CCl₄ (two solvent molecules located above and below the TM).

For the Mn(NCS)-TMTAA complex [5], the low energy band (observed 604 nm, calculated 647 nm) is assigned to ligand-to-metal charge transfer (LMCT). The second band (observed 462 nm, calculated 495 nm) is mostly LMCT. The next, medium peak (observed 358 nm, calculated 384 nm) corresponds to a mixed character transition. The sharp, strong peak at 300 nm is the dipole-allowed, $\pi \rightarrow \pi^*$ transition.

Similar results were obtained for the Cu-TMTAA complex. The low energy band (observed 638 nm, calculated 629 nm) is assigned to ligand-to-metal charge transfer (LMCT), although the calculations revealed a considerable amount of contamination of MLCT bands in the region. The weak, broad band (calculated at 485 nm) is mostly LMCT, but also mixes with MLCT transitions. The shoulder (observed 420 nm, calculated at 429 nm and 448 nm) corresponds to CT from the ligand to the solvent. Finally, the sharp, strong peak (observed 386 nm, calculated 385 nm) corresponds to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition. It is interesting to observe that, in all cases, it is necessary to include the solvent molecules in the zeroth order Hamiltonian in order to obtain the correct spectrum.

The aforementioned calculated bands match very well the observed spectrum [2]. We will discuss the assignment of the observed bands, especially the ligand-to-metal charge transfer (LMCT) bands. For the Ni-TMTAA complex, similar results were obtained. Actually there is a nice agreement between calculated and observed spectra, except for the lowest energy band, whose calculated oscillator strength is zero.

In addition, we compare the observed IR spectrum [2] with calculated (PM3) vibrational spectrum. These results are used in the assignment of the IR bands.

Bibliography

- [1] G.R. Friedermann & S. Nakagaki, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **539**, 127-133 (2001).
- [2] Geraldo R. Friedermann, *M.Sc. Dissertation*, Univ. of Paraná (UFPR), Curitiba, 2001.
- [3] J.E. Ridley and Michael C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **32**, 111-134 (1973).
- [4] Michael C. Zerner, Gilda H. Loew, R.F. Kirchner and U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **102**(2), 589-599 (1980).
- [5] David R. Neves & James C. Dabrowiak, *Inorg. Chem.* **15**(1), 129-134 (1976).

**SEMIEMPIRICAL/CI CHARACTERIZATION
OF RETINAL MOLECULES**

Jordan Del Nero* (PQ), Celso Pinto de Melo (PQ)
Departamento de Física – UFPE – CEP: 50670-901 – Recife – PE (Brazil)
* jordan@df.ufpe.br

While it is well-known that organic materials are promising systems for photonics due to their large nonlinear optical properties, it has been less discussed in the literature the utilization of biological materials for the development of opto-electronic devices. A nice example of this is the idea of using rhodopsin, the protein associated to photoperception on living systems, to the storage and processing of information. In this work, we present an electronic structure calculation of retinal molecules, the visual pigment responsible for the first step in the vision mechanism in animals.

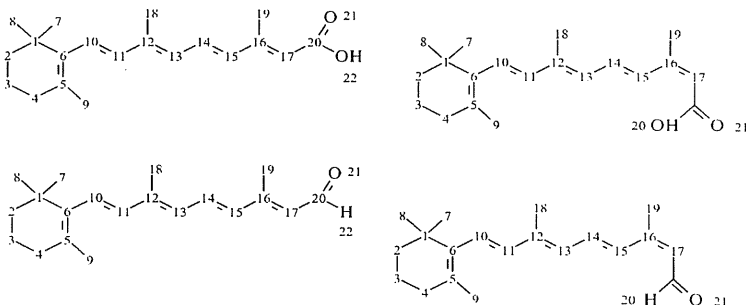


Fig. 1 – Retinal derivatives investigated in this work.

The geometry of the structures shown in Fig. 1 were fully optimized using semiempirical (PM3/CI) methods. Standard MOPAC PACKAGE parameters were used but the convergence criterion, for which a maximum step size of 0.005 was adopted. Absorptions spectra calculations were made using the ZINDO PACKAGE with geometry being fully optimized at the PM3 level. The absorption spectra were calculated using the INDO/S-CI (Intermediate Neglect of Differential Overlap/Configuration Interaction) level. This level of approximation was utilized within a restricted and unrestricted Hartree-Fock approach to determine the ground and excited states, respectively. Approximately 200 configurations were investigated for each molecule, including singlet and doublet states.

Our results show differences in the liquid charges and bond lengths between the ground state and the first excited state for molecules investigated

**INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE
OF RESVERATROL AND RELATED MOLECULES**

Jordan Del Nero* (PQ), Celso Pinto de Melo (PQ)
Departamento de Física – UFPE – CEP: 50670-901 – Recife – PE (Brazil)
* jordan@df.ufpe.br

Interest in the properties of the resveratrol molecule has been spurred by the need of explaining the so called *French Paradox*, the fact that in spite of consuming a diet of fairly high-content in fat, the people in France have a lower morbidity through cardiovascular coronaries than in other developed countries. A possible explanation is that red wine could have a particular protective effect, due to the presence of resveratrol in the skin of certain types of grapes. In this work we examine the electronic structure of resveratrol and of the related molecules *trans*-stilbene and *trans*-diethyl-stilbestrol-stilbene.

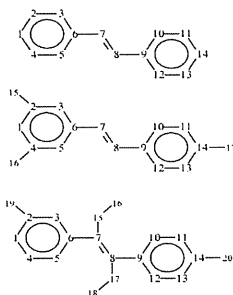


Fig. 1: Schematic chemical structure of the *trans*-stilbene (TS), *trans*-resveratrol (TR) and *trans*-diethyl-stilbestrol-stilbene (DSS) molecules, respectively.

For each of the structures of Fig. 1, the geometry was completely optimized using the well-known PM3/CI and 3-21G* basis set. All the PM3 [3-21G*] calculations were carried out with the MOPAC [Gaussian94] program. Once the optimized geometry was determined, the excitation spectrum of each molecule was calculated using the INDO/S-CI (Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy - Configuration Interaction). To better understand the electronic charge redistribution (and consequent conformational change) which must accompany the excitation process, we have compared the molecular structure and the distribution of electronic charge of the optimized ground state of each molecule to those corresponding to the optimized ion ground states configurations.

We believe that it is possible, in principle, to improve the antioxidative activity of resveratrol by suitable chemical modifications that should combine: (a) an increase of density of charge in specific sites and (b) an energy gain on capturing electrons.

Dispersion energy function from compressibility factor using moving boundary subspaces.

J. L. Neves (PG), J. P. Braga(PQ).

Departamento de Química - ICEx
Universidade Federal de Minas Gerais,
Pampulha (31270-901), Belo Horizonte - MG - Brazil
jorge@rubidio.qui.ufmg.br

The recovering of the long range dispersion part of a spherical potential energy is illustrated by using simulated thermodynamical data[1]. From compressibility factor, through the second virial simulated data, and the numerical basis calculation for the input and output subspaces[2] the potential energy function was retrieved. The system, with data in the temperature range $90K \leq T \leq 120K$ was taken as a reference. Several basis size were used for this ill posed linear inverse problem[3]. For larger basis set, $n = 128$, where the simulated data would be in error of 3.5% when compared with the experimental data, the potential could be recovered, using the stationary points, within an error ranging from 0.3% to 2.0%. The present work will also complement the previous work on the repulsive inversion of the potential energy function[4,5] and can also be implemented to the polyatomic case with real experimental data.

References

- [1] J.P.Braga and J.L. Neves, Phys. Chem. Chem. Phys. *In press*.
- [2] R. Courant and D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics*, (John Wiley, 1989).
- [3] A. N. Tikhonov and A. V. Goncharsky, *Ill-Posed Problem in the Natural Sciences*, (Mir, Moscow, 1987).
- [4] N. H. T. Lemes, J. P. Braga and J. C. Belchior, Chem. Phys. Lett., **61**, 233(1998).
- [5] J.P. Braga, M. B. de Almeida, A. P. Braga and J. C. Belchior, Chem. Phys., **260**, 147(2000).

**ARTEMISININ DERIVATIVES WITH ANTIMALARIAL ACTIVITY
AGAINST *PLASMODIUM falciparum* DESIGNED WITH AID OF
QUANTUM CHEMICAL AND PARTIAL LEAST SQUARES
METHODS**

José Ciriaco Pinheiro (PQ), Oscar A. S. Romero (PQ)
DQ, CCEN, UFPA,
66075-110 Belém, PA, Brasil
E-mail: ciriaco@ufpa.br
Marlon M. dos Reis (PG), Márcia M. C. Ferreira (PQ)
DFQ, IQ, UNICAMP
13081-970 Campinas, SP, Brasil

Malaria has been known since the earliest times. Hippocratic in his writings had already mentioned different manifestations of that disease and called the attention for one of its characteristic symptoms, the enlargement of the spleen¹.

There are four members of the *Plasmodium* gender that infect humans and all are transmitted through the female bite of the Anopheles mosquito. However, most of the deaths is attributed to the parasite species *falciparum*. The severity of the disease caused by this species results primarily from its ability to modify the surface of infected red blood cells by inserting parasite proteins².

Among the classes of drugs that are effective in the clinical treatment of the *falciparum* malaria, we have the Artemisinin or Quinghosu and a variety of derivatives. This compound is a sesquiterpene containing the 1, 2, 4-trioxane ring and was originally extracted of the herb *Artemisia annua* L. or Qing hao used for the treatment of 52 kinds of diseases in People' s Republica of Chin^{3,4}.

In this work, Quantum Chemical and Partial Least Squares (PLS) methods are employed in the design of Artemisinin derivatives with antimalarial activity against *Plasmodium falciparum* resistant to Mefloquine. Initially compounds of literature are studied using the Hartree-Fock/6-31G* method. The PLS method is then used to build a multivariate model and prediction of the unknown antimalarial activity of new Artemisinin derivatives.

The PLS analysis using three latent variables explained 96.29% of X variance and the most important descriptors for the design of the model were one level above the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO+1), atomic charge on atoms, and WHIM-3D index, related to the molecular symmetry: axis 1, weight: electronegativity (G1e).

CNPq/FAPESP

¹A. R. Butler, Y. - L. Wu, Chem. Soc. Rev. **21** (1992) 85.

²S. Bowman *et al.* Nature **400** (1999) 532.

³D. L. Klayman, Science **228** (1985) 1049.

⁴J. C. Pinheiro, M. M. C. Ferreira, O. A. S. Romero, J. Mol. Struct(THEOCHEM), in press.

**UM MÉTODO TEÓRICO PARA INCLUIR EFEITOS DE CORRELAÇÃO
ELETRÔNICA DO ALVO NO ESPALHAMENTO ELÉTRON-
MOLÉCULA.**

José David M. Vianna (PQ), M. Graças R. Martins (PG), Angelo M. Maniero (PG), Evandro M. S. Ribeiro (PQ), Luiz E. Machado (PQ).

Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70910-900, Brasília/DF e Depto. Física-UFSCar, Rod. Washington Luiz Km235, 13.565-905, São Carlos/SP david@ufba.br

Vários métodos têm sido propostos na literatura para o tratamento tanto do espalhamento elástico como inelástico de elétrons por moléculas. Estes métodos exigem uma representação precisa para o potencial de interação elétron-alvo que consiste essencialmente de três contribuições: estática, troca (exchange) e polarização. A maioria das aplicações desses métodos tem restringido o tratamento quântico do alvo ao nível de aproximação Hartree-Fock (HF). Entretanto, efeitos de correlação do alvo são importantes para a correta descrição do espalhamento de elétrons lentos em colisão com sistemas atômicos e moleculares. Recentemente desenvolvemos um método que permite incorporar a estudos de espalhamento elástico de elétrons, por átomos e moléculas, funções de estado correlacionadas do alvo. Por este método as partes estático-troca e polarização são obtidas explicitamente a partir de funções de estado CI (interação de configurações). Na presente comunicação apresentamos o método e o aplicamos no estudo comparativo das seções de choque diferenciais dos processos e^-N_2 e e^-H_2O , para energias do elétron incidente no intervalo 1,0 - 20,0 eV, utilizando funções de estado CI e HF. Para resolver a equação de Lippmann-Schwinger usamos o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM) e o método das frações continuadas (MCF). Apresentamos também um estudo comparativo entre resultados obtidos com CI-SD e CI-SDT o que corresponde, usando uma base DZV, no caso de H_2O passar de uma expansão com 1311 CSF's e 5196 determinantes para 27.026 CSF's e 235.498 determinantes e, no caso de N_2 , passar de uma expansão com 508 CSF's e 1928 determinantes para 7.760 CSF's e 67.160 determinantes.

(FAPESP, CAPES, CNPq)

ESTUDOS TEÓRICOS DA SOLVATAÇÃO DAS ELIPTICINAS

José Jair Vianna Cirino* (PQ) Paulo Belletato* (PQ)
Sócrates de Oliveira Dantas* (PQ) Hélio Ferreira dos Santos** (PQ)
*Departamento de Física – ICE **Departamento de Química – ICE
Universidade Federal de Juiz de Fora
cirino@cenapad.ufmg.br

Uma família de moléculas, conhecidas como Elipticinas¹, têm atraído a atenção por sua elevada especificidade na ação contra o câncer² e por ter reduzidos efeitos colaterais³. A Figura 1 mostra a estrutura básica das Elipticinas e ao lado encontram-se alguns dos principais grupos substituintes da molécula. Neste trabalho foram realizados estudos computacionais dessas moléculas por meio de métodos *ab initio* e simulação de Monte Carlo em que foram calculadas as energias de

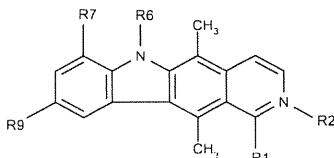


Fig. 1. Estrutura básica das Elipticinas

Carga	Abrev.	R1	R2	R6	R7	R9
0	E01	H		H	H	H
0	E02	H		H	H	NH
0	E03	H	-	H	H	OH
0	E04	H	-	H	OH	H
0	E05	H		H	H	OCH ₃
+1	E06	H	CH ₃	H	H	H
+1	E07	H	CH ₃	H	H	OH
+1	E08	CH ₃	CH ₃	H	H	H
+1	E09	H	CH ₃	CH ₃	H	H
+1	E10	H	CH ₃	CH ₃	H	OH

solvatação, coeficientes de partição e propriedades termodinâmicas e estruturais dessas moléculas em água, tetraclorometano e octanol. Para o cálculo dos coeficientes de partição foi usado o programa Gaussian 98⁴ com implementação do modelo contínuo PCM⁵. Os coeficientes de partição calculados com o modelo PCM mostraram diferenças significativas entre os solventes orgânicos tetraclorometano e octanol. Com o objetivo de estudar os processos de solvatação destas moléculas e contribuir no esclarecimento dos possíveis mecanismos de ação destes fármacos, estamos realizando estudos da solvatação via simulação de Monte Carlo, usando o programa Diadorim⁶. Resultados preliminares do cálculo dos coeficientes de partição obtidos com o modelo PCM e das funções de correlação soluto-solvente em água que evidenciam a ausência de pontes de hidrogênio água-Elipticinas serão apresentados. Funções de correlação Elipticinas-tetraclorometano estão sendo calculadas e também serão discutidas na ocasião do encontro.

Referências

1. C. Courseille, B. Busetta e H. Hospital, *Acta Crystallogr.* **B**, **30** (1074) 2628.
2. C. Auclair, *Arch. Biochim. Biophys.*, **259** (1987) 1.
3. P. Sizum, C. Auclair, E. Lescot, C. Paoletti, B. Parly e S. Fermandjian, *Biopolymers*, **27** (1988) 1096.
4. J. A. Pople et al., *Gaussian 98, Revision A.6*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
5. S. Miertus, E. Scrocco e J. Tomasi, *Chem. Phys.*, **55** (1981) 117.
6. L. C. G. Freitas, *Programa Diadorim*, UFSCar, São Carlos, 1992.

TRANSITION PROBABILITIES OF MOLECULES INTERACTING WITH TIME DEPENDENT ELECTRIC FIELDS.

J.L.Paz (PQ), I. Urdaneta (PG) , M.C.Salazar (PQ) and A.J.Hernández(PQ)
Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas
1080^a, Venezuela
E-mail: jlpaz@usb.ve

Applying an algebraic-iterative procedure, the transition probabilities between quantum states of a molecular system interacting with a low intensity time dependent field were obtained. The molecular system is modelled as a quartic anharmonic oscillator, whereas the interaction with the field is described by the electric dipole approximation. Using the Lie algebra, we reduce the time dependent operator equations into six differential equations for the ordinary functions necessary to express the operator in terms of the algebra of the system. The methodological technique proposed by Yuen [1] allows us to evaluate the time operator in a closed form, using the optical properties of the two-photon coherent states of the radiation field. The resulting operator can be expressed as a product of a displacement and a squeezing operator, which is then used as a starting point for an iterative analysis [2], whose general idea is to incorporate as much possible information about the anharmonic potential of higher order terms in the creation and annihilation operators neglected at the beginning, into the solvable algebra of the harmonic oscillator. We have derived a general expression for the final evolution operator such that it can be written as a global displacement operator and a global squeezing operator, which projection over the ground state is well know. This fact facilitates enormously the posterior evaluation of the evolution operator after a determined number of iterations.

¹H.P. Yuen, Phys. Rev. A **13**, 2226 (1976)

²J. Recámier, R. Jáuregui, IJQC **62**, 125 (1997)

Gaussian basis sets for some polyatomic molecules containing first- and second-row atoms

José Maria Pires (PQ) and Francisco Elias Jorge (PQ)
Departamento de Física
Universidade Federal do Espírito Santo
29060-900 Vitória, ES, Brazil
E-mail: pires@cce.ufes.br

Gaussian basis sets (GBSs) for H and some first- and second-row atoms generated with an improved generator coordinate Hartree-Fock (HF) method are contracted and enriched with polarization functions. These basis sets are used in restricted HF calculations for 6 molecules: CH₄, NH₃, H₂O, SiH₄, PH₃, and H₂S. Ground state HF total energy and second-order correlation energy results are calculated and compared with results computed with other GBSs. Besides this, geometrical parameters, harmonic vibrational frequencies, and electric dipole moments are evaluated and compared with the corresponding experimental values and with those obtained with other GBSs.

(CNPq – CAPES)

TOPOLOGICAL ATOMS-IN-MOLECULES THEORY OF ISOTOPOMERS AND EXOTIC MOLECULES

José Rachid Mohallem (PQ)

Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais, Departamento de Física, ICEx,
Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 30123-970, Belo Horizonte, MG,
Brasil

Bader's Atoms in Molecules (AIM) theory [1] is presently a most important tool for the analysis of the structure of molecules. Its fundamental proposition is that the one-electron density ρ of a molecule can be partitioned in atomic contributions delimited by surfaces of zero flux of $\nabla\rho$ (topological atoms). AIM theory [1] has been developed on the basis of the Born-Oppenheimer approximation (BOA). Recently, it was argued [2] that, as the density vanishes in the nuclear configurations that correspond to nodes of the vibrational wavefunction, then AIM theory fails in ascribing a structure to a molecule in these configurations. This argument was promptly refused [3] by showing that the supposed failure of AIM theory is just a consequence of the BOA and that the difficulties could be overcome by a theory that goes beyond BOA. Thus, it becomes necessary to develop an AIM theory that accounts for the effects of nuclear motion. This project in progress has immediate applications in the AIM analysis of isotopomers and exotic molecules (containing muons and positrons).

1. RFW Bader, *Atoms in Molecules, a Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1995.
2. P Cassam-Chenaï and D Jayatilaka, *Theo. Chem. Acc.***105**, 213 (2001).
3. JR Mohallem, *Theo. Chem. Acc.* (submitted)

Supported by CNPq.

Electronic Correlation in Quantum Monte Carlo

José Roberto dos S. Politi^{a,b} (PQ) and Rogério Custódio^a (PQ)

a. Instituto de Química, Unicamp, Barão Geraldo, 13083-970 - Campinas, S.P.

b. Universidade de Brasília – UnB – Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte – Brasília, D.F. Endereço eletrônico:politi@unb.br

Electronic correlation is one of the most important effects in electronic structure calculations. The use of explicit correlated wave functions (Eq.1) is the common procedure to include this effect in Quantum Monte Carlo (QMC) calculations:

$$\Psi = \varphi_D f_c \quad (1)$$

where Ψ is the trial wave function, φ_D is the factorisation of Slater determinant into electron spin components and f_c is the correlation function [1].

In a previous study we had suggested a new description of the electronic distribution based on the density matrix theory in order to recover some important quantum chemistry aspects in QMC. In this work, two correlation functions (Eqs. 2 and 3) were tested at the Variational Monte Carlo (VMC) level of theory along with the density matrix method (MCVI) for some atoms and the results compared with data available in the literature (table 1).

Green [2]:
$$f_c = 1 + \alpha r_{ij} \quad (2)$$

Boys-Handy [3]:
$$f_c = \exp\left(\sum_{i,j} U_{ij}\right) \quad (3)$$

where $U_{ij} = \sum_k^{N(I)} \Delta(m_{kl}, n_{kl}) c_{kl} (r_{il}^{m_b} r_{jl}^{n_b} + r_{jl}^{m_b} r_{il}^{n_b}) r_{ij}^{o_b}$, $r_{il} = \frac{b_l r_{il}}{1 + b_l r_{il}}$, $r_{ij} = \frac{d_j r_{ij}}{1 + d_j r_{ij}}$ and

$\Delta_{(m,n)} = \begin{cases} 1, & m \neq n \\ 1/2, & m = n \end{cases}$. The I sum runs over nuclei, the ij sum is over electron pairs, and the k sum runs over the $N(I)$ terms in the correlation function used around each nucleus. The il symbol represents indexes for nuclear–electron terms and ij for electron–electron. The m , n and o parameters are adjusted one.

Table 1 – Total Energy (a.u.) for helium atom.

Correlation Function	MCVI	Literature
Green	-2.8913+0.0002	-2.89112 [4]
Boys-Handy	-2.9089	-2.8997+0.0002 [3]

The accuracy of the results demonstrates the consistent combination of the density matrix theory along with correlated functions in the VMC method. Another combination to be presented is the development of correlated functions based on the combination between perturbation theory and VMC. Initial tests for helium atom provided excellent results in excellent agreement with data available in the literature.

1. Hammond, B.L.; Lester Jr, W.A. and Reynolds, P.J. **Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry**, World Scientific, Singapore (1994).
2. Green, L.C.; Matsushima, S.; Stephen, S.C.; Kolchin, E.K.; Kohler, M.M.; Wang, Y.; Baldwin, B.B. and Wisner, R.J. *Physical Review* **112**, 1187 (1958).
3. Boys, S.F. and Handy, N.C. *Proc. Royal Soc. London Series A* **310**, 63 (1969).
4. Moskowitz, J.W. and Kalos, M.H. *Int. J. Quantum Chem.* **20** (1981).

CONFORMATIONAL ANALYSIS OF SULFATED FUCANS AND GALACTANS

José Roberto Ruggiero – PQ

João Ruggiero Neto – PQ

Paulo A. S. Mourão – PQ

Ana Paula Valente – PG

Mariana S. Pereira – PG

IBILCE – UNESP: Rua Cristóvão Colombo, 2265 – Jardim Nazareth – São José do
Rio Preto (SP) – CEP 15054-000zerug@df.ibilce.unesp.br

Conformational analysis of a family of sulfated galactan and fucan oligosaccharides were carried out by molecular mechanics (MM) calculations. The CHARMM force field had been used with the topological constraints and the interaction parameters for sulfate group from Ragazzi and Ferro (Ragazzi, M. & Ferro, D.R. J. Mol. Struct. 395, 107-122, 1997). Exhaustive analysis on conformations of monosaccharides shows a preference for the $1C_4$ chair conformations. Skew conformation as $1S_3$ and $2S_0$ have almost the same energy. However the experimental $3J_{HH}$ coupling constants, for polysaccharides were well reproduced using only the $1C_4$ conformation. The adiabatic surface energy maps were obtained for 3-O-sulfated 4-linked and 2-O-sulfated 3-linked galactan and 2-O-sulfated 3-linked fucan. The analysis show a small conformational freedom around the centre of the map ($\phi = 30$, $\psi = 40$) which points to extended conformations for such polysaccharides. Polymers were studied from the statistical point of view and these results corroborate what should be expected from Ramachandran maps. Some simple molecular dynamics were run for oligomers of 5 to 15 residues. No significative changes on the ring conformation were found and the $3J_{HH}$ coupling constants are in good agreement with the experimental data.

FAPESP, CNPq and PRONEX

DFT CALCULATIONS OF C-CENTERED RADICALS RELEVANT TO THE MECHANISM OF ACTION OF ARTEMISININ.

Alex Gutterres Taranto¹ (PG), José Walkimar de Mesquita Carneiro^{1,2*} (PQ), Martha Teixeira de Araujo³ (PQ)

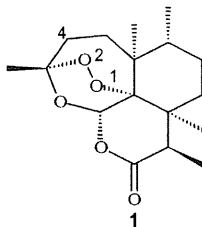
¹Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, ²Departamento de Química Geral e Inorgânica, ³Departamento de Físico-Química, ¹⁻³Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150, Niterói, RJ, Brazil. e-mail: walk@kabir.gqt.uff.br

Artemisinin (1) is a sesquiterpene lactone with an endoperoxide function that is essential for its antimalarial activity. Endoperoxides are supposed to act on heme leading to the reduction of the peroxide bond and production of radicals which can be responsible for the parasite death.

In a previous study we employed the semi-empirical AM1 and PM3 methods to calculate a set of radical anions and neutral species supposed to be generated in the rearrangement of artemisinin, after reduction of the peroxide bond.[†] In the present work we continue this study by calculating the fragmentation of artemisinin with DFT method. This gives more trustful results and corroborate our previous AM1 and PM3 calculations.

All structures reported in the present work were fully optimized using the B3LYP/6-31G(d) methodology. Transition state structures were characterised by calculation of the Hessian matrix.

The B3LYP/6-31G(d) results show that the secondary radical centered on carbon C₄ has the highest stability when compared to other radicals that can be achieved either by hydrogen migration to the original O-centered radical or by homolytic break of C-C bond. The activation energy leading to the more stable radical is considerably high (27 kcal/mol) indicating that both, the O-centered and the C-centered radical, may be relevant in the mechanism of action. These results reinforce our previous conclusions but also give additional information on the reductive decomposition of artemisinin.



1) Taranto, A. G., Carneiro, J. W. de M., Oliveira, F. G., Araújo, M. T., Correa, C. R., J. Mol. Struct. (Theochem) (in press).

**STRUCTURE AND ENERGETIC OF FIRST ROW TRANSITION METAL
COMPLEXES OF AN OXA-AZAMACROCYCLIC SYSTEM**

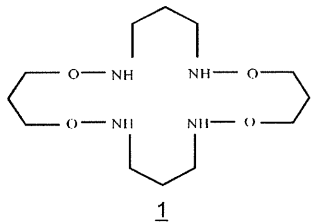
José Walkimar de Mesquita Carneiro^{1*} (PQ), Thais Tavares da Silva¹ (IC), Solange M. S. V. Wardell² (PQ) e Armando Pereira do Nascimento Filho¹ (PQ)

¹Departamento de Química Geral e Inorgânica, ²Departamento de Química Orgânica, ^{1,2}Instituto de Química-UFF, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150, Niterói, RJ, Brazil. e-mail: walk@kabir.gqt.uff.br

Macrocyclic systems with heteroatoms have wide applications in many areas of science. The most relevant properties of macrocyclic species are associated with their ability to complex cationic ions. Therefore, the main target in macrocyclic ligand chemistry is to design compounds that are able to discriminate between ions. The ability of a macrocyclic ligand to control metal ion selection is influenced by the nature and arrangement of the donor atoms, the conformation of the macrocycle and also on the ring size where the metal binds.

In a previous work one of us (S.M.S.V.W.) prepared and studied the coordination chemistry of the 1,7,11,17-tetraoxa-2,6,12,16-tetraaza-cycloeicosane macrocyclic system (**1**).¹ X-ray diffraction analysis of Zn²⁺ and Ni²⁺ complexes of **1** revealed the main features of the structure of these complexes. In the present study we employ the semi-empirical PM3 method, including parameters for transition metals, to study structure and energy of a set of complexes of **1** with the 2+ cations of the first row transition metals. All structures were calculated in an octahedral arrangement, including two water molecules in pseudo-axial positions. The starting geometry for optimisation were designed in two different arrangements, either with the nitrogen atoms or with the oxygen atoms as ligand. This make possible the quantification of the ability of the metal to complexes to the oxygen or to the nitrogen atoms. All complexes were calculated with (C_s) and without symmetry. All calculations were done using the TITAN package.

The PM3 structure for the Ni²⁺ complex is similar to that found experimentally.¹ With the exception of the N-O bond lengths, which is calculated to be about 0.1 Å bigger than the experimental value, other geometric parameters are in reasonable agreement with experiment. Most of the cations binds preferentially to the nitrogen atoms. Only Ti²⁺ and Cr²⁺ prefers to bind to the oxygen atoms.



Calculation of the interaction energy, as given by the difference between the energy of the complex and the energy of the isolated cation and ligand, indicates that the stronger complexes are those with Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ and Ni²⁺, in that order. The weaker one are those with Zn²⁺, Cr²⁺ and Ti²⁺.

APPLICATION OF THE CLUSTER-CONTINUUM MODEL IN THE CALCULATION OF THE pKa OF ORGANIC MOLECULES

Josefredo R. Pliego Jr (PQ) and José M. Riveros (PQ)

Instituto de Química, Universidade de São Paulo

josef@iq.usp.br, jmrnigra@iq.usp.br

Ionization of any organic compound in aqueous solution is a chemical property quantified by the value of its pKa. Despite the importance of this property, the theoretical calculation of accurate pKa values is a very hard task due to the difficult problem of the calculation of solvation free energy of ionic species. Recently, we have proposed the cluster-continuum model for the calculation of solvation free energy of ions¹. The model is a hybrid approach where some explicit solvent molecules are added to the ion and the resulting cluster is solvated by a dielectric continuum. In the present work, we apply this model to the calculation of pKa of several representative chemical species. The results are listed in table 1 along with values obtained using pure continuum models such as PCM and SM5.42R. These results show that our hybrid approach is very superior to pure continuum methods, and provide good quality pKa data.

Table 1: Theoretical and experimental pKa values.

Species	Experimental	Cluster-Cont.	SM5.42R	PCM
CH ₃ OH	15.5	16.03	25.40	17.32
EtOH	15.9	16.08	25.93	16.52
HCOOH	3.75	1.03	8.96	-5.11
CH ₃ COOH	4.76	2.57	8.23	-3.27
HCL	-6.1	-9.25	-5.40	-13.47
PhOH	9.99	7.19	17.43	4.50
H ₂ S	7.05	5.69	2.33	0.35
CH ₃ SH	10.33	10.46	10.25	5.83
NH ₃	(33)	31.82	38.55	28.27
CH ₃ C(OH) ₂	13.31	14.71	21.18	11.14
NH ₄ ⁺	9.25	11.73	23.38	23.61
CH ₃ NH ₃ ⁺	10.66	15.30	23.56	26.11
CH ₃ OH ₂ ⁺	-3	-1.73	0.64	1.53
EtOH ₂ ⁺	-4	-4.16	0.17	1.74

PARAMETRIZATION OF THE PCM MODEL FOR THE CALCULATION OF SOLVATION FREE ENERGY OF IONS IN DMSO SOLUTION

Josefredo R. Pliego Jr (PQ) and José M. Riveros (PQ)

Instituto de Química, Universidade de São Paulo

josef@iq.usp.br, jmnigra@iq.usp.br

Modeling of chemical reactions in the liquid phase is a very active research field in theoretical chemistry. Much effort has concentrated on the development of continuum models, which are applied to the calculation of solvation free energy of neutral molecules and ions in water and nonaqueous solvents. Due to a simplified representation of the solvent by these models, an adequate parametrization of cavities is necessary in order to obtain reliable results. Nevertheless, although solvation of ions in aqueous solution has been used in these parametrizations, no data on solvation free energy of ions in nonaqueous solutions was used in the parametrization of any continuum model. Thus, the cavities obtained in aqueous solutions are applied for nonaqueous solvents. Due to a $(1-1/\epsilon)$ dependency of the solvation free energy calculated by the continuum models, the use of the same cavity in aqueous and nonaqueous solvent lead to unaccepted errors when modeling ion-molecule reactions in aprotic dipolar solvents. Indeed, the very known and important rate enhancement of S_N2 reactions when transferred from aqueous to dipolar aprotic solvents such as DMSO are not predicted by the present parametrizations of continuum models. In this work, we present the first parametrization of a continuum model (PCM) for treating solvation of ions in DMSO solution. The performance of our parametrization for 20 representative ions will be presented.

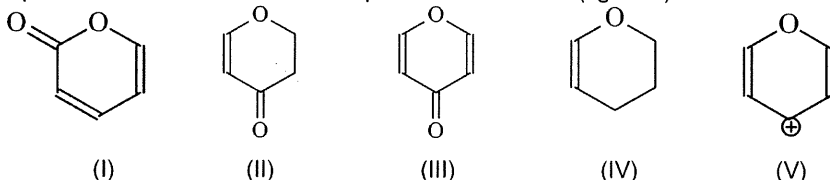
A ligação química em modelos do anel C de flavonóides e cumarinas

Josiana G. Araújo (IC), Sérgio E. Galembeck (PQ)*

Laboratório de Modelagem Molecular (LAMMOL), Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto - SP, Brasil

* e-mail: segalemb@usp.br

Flavonóides e cumarinas são produtos naturais de origem vegetal, importantes na fisiologia vegetal. Além disso, estes compostos têm várias ações benéficas ao ser humano, pois são antioxidantes e anticancerígenos. Alguns compostos dessas classes são usados na prática clínica. Esses produtos naturais são compostos de três anéis de seis membros. Um desses anéis, denominado de anel C distingue as várias classes desses compostos. Dentro de uma linha de pesquisa que visa uma compreensão maior da estrutura eletrônica de flavonóides, e cumarinas, nesse trabalho são apresentados estudos com moléculas que representam as estruturas mais importantes do anel C (figura 1).



As geometrias foram otimizadas com os métodos HF, B3LYP e MP2 com as bases cc-pVDZ e cc-pVTZ. Cálculos de frequências vibracionais indicaram que as conformações obtidas correspondem a mínimos na superfície de energia potencial. Os deslocamentos químicos foram obtidos pelo método GIAO e aromaticidade foi calculada por NICS. Uma compreensão maior das ligações químicas foi obtida pelos métodos NBO e NRT. Empregaram-se os programas Gaussian 98 e Q-Chem 1.2.

Todas as moléculas são planares, a exceção de (IV), que apenas apresenta uma conformação sofá. A análise de comprimentos de ligação, dos orbitais localizados e das estruturas de ressonância indicou que, em todos os compostos o sistema π se apresenta deslocalizado pela ligação C-O do anel, explicando a pequena carga positiva encontrada nesse oxigênio. A ordem de incremento da ressonância é: (IV) > (II) < (III) < (I) < (V). Em contraste com estes dados, o isômero 2 da pirona (I) é mais estável que o isômero (IV). Esses dados contribuem para esclarecer a existência ou não de ressonância nesses compostos, que tem sido muito discutida nos últimos anos.

REATIVIDADE QUÍMICA AO LONGO DE DOIS ESTADOS ELETRÔNICOS. A REAÇÃO ENTRE VO_2^+ e C_2H_4

Juan Andrés¹(PQ), Lourdes Gracia¹ (IC), Vicent Sixte Safont¹(PQ)
Julio Ricardo Sambrano² (PQ)

1. Universitat Jaume I, Departament de Ciències Experimentals, Campus de Riu Sec, Espanha.
2. Universidade Estadual Paulista, Depto. de Matemática, C.P. 473, Bauru, SP, 17033-360, Brasil.
*andres@uji.es

O mecanismo molecular da adição de VO_2^+ com C_2H_4 para obter VO^+ + CH_3CHO nos estados eletrônicos singlete e triplete foram caracterizados teoricamente. Os caminhos de reação em ambas superfícies assim como as zonas de cruzamentos destes caminhos foram analisados utilizando os métodos B3LYP/6-31G* e CCSD(T).

Os pontos estacionários, mínimos e estados de transição, dos diferentes canais de reação mostram que o cruzamento entre os estados eletrônicos se produzem perto dos produtos da reação. A transformação química está associada a quatro passos bem determinados: i) transferência intramolecular de hidrogênio entre os dois átomos de carbono do etileno; ii) transferência de oxigênio entre o carbono e o átomo de vanádio que esta acoplado com a ruptura da ligação carbono e oxigênio; iii) rotação do grupo CH_2 do etileno, que permite passar do estado eletrônico singlete ao triplete; iv) quebra da ligação vanádio e oxigênio.

Esta reação é um exemplo típico onde intervem dois estados eletrônicos diferentes para entender a reatividade química.

Agradecimentos : Fapesp, Unesp, Universitat Jaume I e Generalitat Valenciana.

**ABORDAGEM SEMI-EMPÍRICA DE PARÂMETROS
TERMODINÂMICOS NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE
GLUTARDIALDIMINAS ALIFÁTICAS**

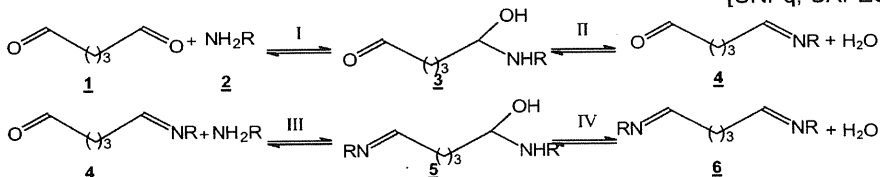
Julieta I. Yasuda (PG), Antônio J. do N. Fernandes (PG), Antônio F. de C. Alcântara (PQ), Kelson M. T. Oliveira (PQ), Mauro César Dias (PQ)

Departamento de Química – ICE, UFAM. Av. Rodrigo O.J. Ramos 3000,
Aleixo. Manaus-AM. *aalcantara@fua.br

A formação de aldíminas, a partir de aldeídos e aminas contendo grupos *N*-alquila, é de grande interesse devido à importância que possuem na síntese de compostos heterocíclicos nitrogenados e de compostos bioquimicamente ativos¹. Neste trabalho estudou-se a obtenção de aldíminas **6**, a partir de glutardialdeído **1** e aminas **2**, considerando as formações intermediárias de **3**, **4** e **5** (esquema 1). Utilizou-se abordagem teórica semi-empírica AM1, no cálculo das propriedades eletrônicas e estruturais dos componentes no equilíbrio de reação, utilizando-se os programas MOPAC93 e PC-Spartan.

Os resultados de parâmetros estruturais e energéticos mostraram que na determinação da energia livre, independente da estrutura do grupo *R*, os fatores de entalpia são predominantes e favorecem a formação do produto **6**, não havendo grande influência estérica do volume de *R*. Por estes resultados verifica-se que a reação é favorecida energeticamente e, pela inclinação das curvas, a formação dos amino-álcoois intermediários **3** e **5** é também mais favorecida do que a das correspondentes iminas **4** e **6**. Por outro lado, verifica-se uma influência do grupo *N*-substituinte no valor da constante de equilíbrio pois, de um modo geral, o aumento do impedimento estérico sobre o nitrogênio diminui a variação de entalpia da reação. Além disto, fatores eletrônicos estão envolvidos também na estabilidade dos componentes do equilíbrio pois, quando os grupos *N*-substituintes são *n*-butila e *sec*-butila, a etapa IV torna-se energeticamente desfavorável. Assim, pode-se propor que os efeitos estéricos e eletrônicos dos grupos *N*-substituintes combinam-se de forma competitiva para influenciar o equilíbrio das reações entre glutardialdeído e aminas primárias.

[CNPq, CAPES]



Esquema 1: *R* = *n*-butila (a), isobutila (b), *sec*-butila (c) e *ter*-butila (d).

REFERÊNCIAS:

- (a) D. Borton and D. Ollis, "Comprehensive Organic Chemistry – The Synthesis and Reactions of Organic Compounds". Pergamon Press Oxford, 1979. (b) J. Baluenga; J. Joglar; F.J. Ganzales, V. Gotor and S. Fustero; *J.Org.Chem.* **53**: 5960, 1988.
- A.F.C. Alcântara, D. Piló-Veloso and D.L. Nelson; *J.Braz.Chem.Soc.* **7** (1996), 225.

SOLVATION ENERGY CALCULATIONS ON SOLVENT MIXTURES

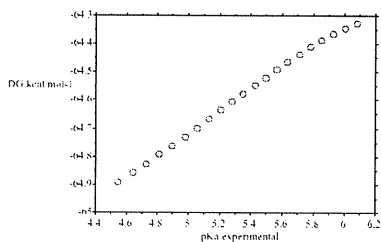
Karina Shimizu (PG), Julio T. Ishii (IC), João P. S. Farah* (PQ)
Instituto de Química – USP

Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – 05508-900 – São Paulo – SP *jpsfarah@usp.br

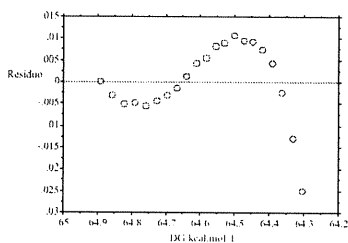
The thermodynamic behavior of solubilization in water/organic mixtures has been studied from calculations of free energy transfer from gas to condensate phase. These data allows studying the solvating effects in process where measurements are difficult, like fast reactions, transition states or a very complex system as the solvent mixtures.

This work shows some results of the use of Cramer and Truhlar (Giensen et al, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 98,85) method for estimate free energy of transfer adapted for water/acetonitrile mixtures. For one determined solvent, atomic surface tension is defined and used with the atomic solvent accessible area for calculate free energy in an appropriate cavity - continuum is assumed outside (Born model). This energy is incorporated in a semiempirical Hamiltonian, in a SCF optimization framework (AMSOL program). Using hydrogen bond acidity ($\Sigma\alpha_s$), hydrogen bond basicity ($\Sigma\beta_s$) (Marcus & Migron, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 400), macroscopic surface tension, dielectric constant and refractive index of the solvent made the parameterization of that atomic surface tension.

The experimental parameters for water/acetonitrile mixture on each composition available were fitted in a polynomial or sigmoid functions, defining theoretical analogous for a "super-solvent" in a range of composition and used in a solute geometry optimization framework in AMSOL. The ionization results for a series of *para* substituted benzoic acids (NO₂, H, OH, CH₃ and Cl) and for an amine (*amiloride*) were compared with experimental results of pK_a in a water molar fraction range from 0.3 to 0.8, presenting very close values. The effect of variation of each parameter on the energy results was studied showing very little dependence. The same sigmoidal profile was observed for both experimental and calculated pK_a versus composition in all cases. Although the small errors obtained, an inspection in the residual deviations shows a bias distribution indicating the importance of preferential solvation.



A



B

A) Plot of calculated ΔG of solvation by experimental pK_a for benzoic acid; B) Residuals.

ELECTRON DONOR AND ACCEPTOR COMPOUNDS: A THEORETICAL STUDY ON THEIR CHEMICAL REACTIVITY

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 – Cx. Postal 780 – CEP 13.560-970
Fone: (16)273-9975 e-mail: kathia@iqsc.sc.usp.br

The energies of the frontier orbitals are important properties in several chemical processes, for example studies on the structure-activity relationship (SAR). The reason for this is due to the fact these properties give information on the electron donor and acceptor character of a compound. The E_{HOMO} (the energy of the highest occupied molecular orbital) is the measurement of the ability of a compound to serve as an electron donor and the E_{LUMO} (the energy of the lowest unoccupied molecular orbital) measures the electron acceptor character of a compound.

In this work, a set of 15 compounds considered as electron donors or acceptors in the literature was studied with the goal of obtaining a scale for the electron donor or acceptor character that can be used in possible charge transfer reactions. The optimization of geometry was performed by using the MM+ molecular mechanics method, found in the HyperChem 4.5 and ChemPlus 1.5, and by using the AM1 semi-empirical method, found in the AMPAC 6.5 package. The AM1 semi-empirical method was also employed to determine the energies of the frontier orbitals.

The E_{HOMO} and E_{LUMO} values calculated showed significant differences: the values of the E_{HOMO} varied from -7.795 to -11.629 eV and the E_{LUMO} showed values in the range from -3.289 to 0.342 eV. Considering the compounds that presented larger values of E_{HOMO} as being more electron donor than the other ones and the compounds that presented smaller values of E_{LUMO} as being more electron acceptor than the other ones, we can classified the compounds through the following way: electron donor (tetrahydrofolic acid, tryptophan, guanine, adenine, folic acid and uric acid) and electron acceptor (NAD⁺, dinitrophenol and alloxan).

Um Estudo do Efeito do Solvente sobre Espectro Eletrônico do Norbornadieno

Katia J. de Almeida(PG), Amary C. Ferreira (PQ)

Universidade Federal de Minas Gerais
Departamento de Química, Belo Horizonte, Brasil, 31270-901.
julia@elysium.qi.ufmg.br

É conhecido que os sistemas eletrônicos π situados na posição β do centro carbônico, em desenvolvimento, podem influenciar significativamente o curso e a velocidade de suas reações químicas¹. Os estados eletrônicos do Norbornadieno (fig.1) têm sido amplamente estudados²⁻⁴, devido a interação orbital da nuvem eletrônica π , que ocasiona uma modificação peculiar no espectro de absorção eletrônica quando comparado a sistemas similares cíclicos π não conjugados. Estudos sobre o efeito do solvente no espectro eletrônico desse composto são escassos. Entretanto este tipo de estudo torna-se relevante, uma vez que fornece informações sobre as interações intermoleculares complexas que ocorrem entre essas moléculas e o meio.

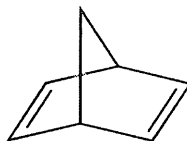


Fig.1: Estrutura do Norbornadieno.

Nesse trabalho, um estudo experimental e teórico foi conduzido para obtenção e interpretação do espectro eletrônico do Norbornadieno na região do UV, em fase gasosa e em diferentes soluções. Experimentalmente, foram analisadas as modificações devido ao efeito do solvente nas bandas de absorção eletrônica, acima de 200nm, bem como a eficiência das excitações vibracionais em solução. Uma análise teórica *ab initio* foi realizada, cálculos multiconfiguracionais em um espaço pré-definido de orbitais ativos foram obtidos para uma melhor elucidação dos resultados observados experimentalmente. O perfil das bandas vibrônicas foram determinados em fase gasosa e em solução. O modelo contínuo polarizável foi utilizado para modelar o efeito do solvente no espectro eletrônico, nas diferentes fases. Os resultados teóricos mostraram uma boa concordância com os resultados obtidos experimentalmente.

¹ S. Winstein and R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1968),838.

² M. B. Robin and N. A. Kuebler, *J. Chem. Phys.*, **44** (1965),2664.

³ D. A. Lightner and T. D. Bouman, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**,(1980), 5749.

⁴ M. Z. Zgierski and F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993),14.

ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA DOS EFEITOS DE MODIFICAÇÕES NAS FUNÇÕES DE ONDA DA FREQUÊNCIA DE ESTIRAMENTO INTERMOLECULAR *AB INITIO* DE COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO R-HX COM R=ACETILENO, ETILENO E CICLOPROPANO E X=F, Cl, CN, NC e CCH

Kelson C. Lopes (IC), Flávia S. Pereira (IC), ^aRegiane C.M.U. Araújo (PQ), Mozart N. Ramos (PQ) e Roy E. Bruns (PQ)

^aDepartamento de Química—CCEN—Universidade Federal da Paraíba—58000-000—PB
E-Mail: regiane@quimica.ufpb.br

Nas duas últimas décadas centenas de trabalhos teóricos têm dedicado especial atenção aos cálculos de orbitais moleculares *ab initio* de propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de complexos de hidrogênio e, é bem estabelecido na literatura especializada que, esses valores calculados dependem fortemente do nível de cálculo e do conjunto de base empregados. Ambos os critérios: interno (análise de convergência das propriedades computadas) e externo (comparação com dados experimentais) são usados para avaliar a dependência dessas propriedades com o cálculo empregado. Tais critérios, entretanto, têm suas limitações, apesar dos avanços nesta área. Uma metodologia alternativa que vem sendo empregada para investigar o comportamento das propriedades computadas com as modificações nas funções de base e em nível de cálculo consiste em usar técnicas estatísticas multivariadas tais como: Planejamento Fatorial de Dois Níveis, PFND, e Análise de Componentes Principais, ACP. Segundo o formalismo do PFND estas modificações são tratadas em dois níveis e consistem, geralmente, em (1) usar um conjunto de base de valência duplo ou triplo-zeta - *Val*; (2) incluir ou não funções de polarização - *Pol*; (3) incluir ou não funções difusas - *Dif* e (IV) realizar o cálculo em níveis HF ou MP2 - *Corr*.

Nós selecionamos para esta investigação os complexos de hidrogênio R-HX, com R=acetileno, etileno e ciclo propano e X=F, Cl, CN, NC e CCH. Nós esperamos obter não somente um melhor entendimento de como essas modificações influenciam as frequências calculadas, mas também determinar como esses efeitos variam com a natureza das espécies R e HX.

A partir da análise de PFND obtivemos os efeitos mais significativos para o cálculo das frequências de estiramento intermolecular dos complexos. Esses efeitos são apresentados a seguir no modelo fatorial simplificado onde, podemos observar que a maioria deles tendem a aumentar os valores calculados, com exceção dos efeitos principais *Val* e *Dif*. Vale a pena ressaltar que os 3 tipos de complexos R-HX apresentam os mesmos efeitos mais significativos. Os valores médios estimados a partir desse modelo apresentam excelente concordância com os correspondentes valores *ab initio*.

$$\bar{\nu}_{\text{Est}}(\text{R-HX}) = \bar{\nu}_{\text{Calc}}(\text{R-HX}) + \frac{\bar{E}f_{\text{Corr}}}{2} \Delta(\text{Corr}) + \frac{\bar{E}f_{\text{Pol}}}{2} \Delta(\text{Pol}) - \frac{\bar{E}f_{\text{Val}}}{2} \Delta(\text{Val}) - \frac{\bar{E}f_{\text{Dif}}}{2} \Delta(\text{Dif}) + \frac{\bar{E}f_{\text{Pol-Corr}}}{2} \Delta(\text{Pol}) \cdot \Delta(\text{Corr}) + \frac{\bar{E}f_{\text{Val-Dif}}}{2} \Delta(\text{Val}) \cdot \Delta(\text{Dif}) + \frac{\bar{E}f_{\text{Dif-Corr}}}{2} \Delta(\text{Dif}) \Delta(\text{Corr})$$

Com respeito a ACP, as 2 primeiras componentes principais explicam 98% da variância total dos dados. No gráfico dos escores, PC1 *versus* PC2, onde PC1, que explica sozinha 95,8%, conseguiu separar as frequências calculadas em 2 grupos: as frequências HF e as frequências MP2. De acordo com esse gráfico, os valores experimentais situam-se próximos aos cálculos MP2/6-311++G**, MP2/6-311++G e MP2/6-311++G.

**DFT STUDIES OF IR SPECTRUM AND STRUCTURAL PROPERTIES OF THE
N-METHYLPYRIDINIUM NITRONYL NITROXIDE RADICAL**

Kelson Mota T. Oliveira[#] (PQ), Mauro Cesar Dias* (PQ), Antônio Flávio de Carvalho Alcântara* (PQ), Humberto Osório Stumpf^{**} (PQ)

*Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Av. Rodrigo O.J. Ramos 3000, Aleixo. Campus Universitário. Manaus, Amazonas, Brasil. 69077-000.

**Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627. Campus Pampulha. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. 31270-901.

[#]quakel@uol.com.br.

The stable free radical type nitronyl nitroxide is quite a lot used in the construction of purely organic magnetic materials or binding to metallic centers. When these free radicals are converted to cations radicals type R-Rad (R = Me, Et, Prop, But; Rad = N-pyridinium nitronyl nitroxide), they can be used in construction of the molecular magnets with selective coordination. These radicals are widely recognized as versatile building blocks for constructing materials of organic magnetism. Several nitronyl nitroxide species are interesting due to their intermolecular interactions. Different positions of phenyl substituted by NO₂ result in compounds with different magnetic properties. Recently, the R-Rad compounds are being used in magnetic systems with structure type *ladder chain* combined to π -conductor systems.

In this work, the series of free radicals N-pyridinium nitronyl nitroxide, *ortho*, *meta* and *para* methyl substituent (2-Me, 3-Me, 4-MeRad) were investigated by density functional theory (DFT), by means of Gaussian 98 program. It was used B3LYP hybrid functional with 6-31G basis set. The geometry of ground state was obtained, and the piridyl substituted presented two different conformations related to plane of the nitronyl nitroxide group (Figures **a** and **b**). The infrared spectrum was also simulated; as well as the different vibration modes were assigned and compared with experimental data, with good agreement, p.e. $\nu_{(C=N)} = 1580 \text{ cm}^{-1}$ (s) stretching in ring and $\nu_{(N-O)} = 1370 \text{ cm}^{-1}$ (s).

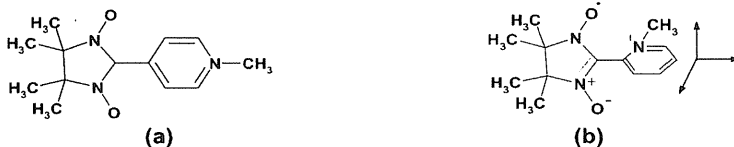


Figure 1. (a) Conformation 1: methyl in *meta* or *para* position; (b) conformation 2: methyl in *ortho* position.

(CAPES, CNPq)

References

- H. Nagashima, N.Yoshioka, H. Inoue, *Polyhedron*, **20** (2001) 1151
A. Careschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **27** (1989) 1756.
H.O Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science*, **261** (1933) 447.
H. Imai, T. Naito, K. Awaga, T. Inabe, *Synthetic Metals*, **120** (2001) 951.
C. Xiao, K. Fen, Y. Mo, Q. Meng, M. Zheng, M. Wan, J. Zhao, *Chem. Phys.* **237** (1998) 73.
A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5648

**THEORETICAL STUDY OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC
PROPERTIES AND OF ELECTRONIC SPECTRA OF μ -OXO DIMERS
OF METALLOPORPHYRINS WITH METALS OF 1ST AND 2ND
TRANSITION SERIES**

Kelson Mota T. Oliveira* (PQ), **Milan Trsic[#]** (PQ)

[#]Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. P.O. Box 780, 13560-250, São Carlos, SP, Brasil.

*Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas (UA). Av. Rodrigo O.J. Ramos 3000, Aleixo. Campus Universitário. 69077-000, Manaus-Amazonas, Brasil. quakel@uol.com.br

The porphyrins and their derivative compounds have been object of many different interest fields and of several applications through the years. Among the several porphyrins classes, the metalloporphyrins get great attention of the researchers. Metalloporphyrins, with metals of 1st and 2nd transition series, are important as catalysers in numerous chemical and biological processes. The dimerical form of oxo-metalloporphyrins (μ -oxo dimers), as well as their derivatives, attract attention on research of electron transfer, oxygen transport and proteins study. As oxygen is promptly available in aqueous environment, and as a donator atom in many molecules, its participation in porphyrins systems, as an oxo ligand, with transition metals is not surprising. One of the metalloporphyrins properties which is being explored nowadays is their capabilities of recognizing different types of compounds and ligands, depending on the central metal and substituents functioning as molecular sensor, which attests the actuality and interest of the subject.

In this work, μ -oxo dimers of metalloporphyrins, with metal of 1st and 2nd transition series, are investigated from a theoretical approach using semiempirical methodology of INDO type, as implemented in ZINDO program (version 3.5, graphic interface Cerius² 3.8, accomplished on Silicon graphics Origin 2000 platform). The macrocycles were calculated on non-eclipsed position and the most common valences of transitions metals were considered. Five general conformations were encountered (out of the plane, on the plane, inside the plane, asymmetrical and alternate), in direct dependence of interactions of metallic orbitals with *p* orbitals of the oxo bridge. The nature of the oxo bridge was described in terms of ligand or antiligand interaction among the metallic orbitals and the atoms of oxygen orbitals. It was observed a periodicity on the HOMO-LUMO orbital energies, exhibiting the influence of the metal in the electronic structure of the dimers of the metalloporphyrins. The calculated electronic spectra presented an irregular periodical shift of the bands to the most periodic blue, when compared to the dimers of the second transition series. It was not observed regular pure transitions of type $d \rightarrow d$ in the calculated transitions, however transitions of type $\pi \rightarrow \pi^*$ were majority, and in several cases, accompanied by weaker transitions $d \rightarrow d$, $d \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow d$. Frontier orbitals of character π or π^* had, in all dimers, participation of the oxygen orbitals and in minor amount in metallic orbital.

(CNPq, Finep, CAPES-PICDT - Universidade do Amazonas)

References

- L. HONG-GUO, F. XU-SHENG, X. QING-BIN, L. WANG, Y. K. ZHANG, *Thin Sol. Films* 340 (1999) 265.
J. WOJACZYNSKI, L. LATOS-GRAZYNSKI, *Coord. Chem. Rev.* 204 (2000) 113.
ZHAO, F., ZHANG, J., WÖHRLE, D., KANEKO, M., *J. Porphyrins Phtalocyanines*, 4 (2000) 31.
M. TRSIC, K. M. T. OLIVEIRA, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, 464 (1999) 289.

AJUSTE DE SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL VIA GENERALIZED SIMULATED ANNEALING

Kleber C. Mundim (PQ), Joaquim J. S. Neto (PQ),
 Maria Suely P. Mundim (PQ), Ricardo Gargano (PQ),

Instituto de Química, Universidade Brasília, CP 04455, Brasília, CEP 70919-970
 kcmundim@unb.br

O ponto de partida para se estudar teoricamente estados não-ligados e estados ligados de sistemas moleculares, tanto do ponto de vista quântico como clássico, é o cálculo da Superfície de Energia Potencial (SEP). A SEP governa o movimento dos núcleos fornecendo a energia potencial para cada configuração nuclear, tornando-a assim a responsável direta da dinâmica molecular. Nesta apresentação, propomos o método estocástico **Generalized Simulated Annealing (GSA)** (INT. J. QUANTUM CHEM. 58:4,373-381 MAY 15 1996) como uma alternativa para ajustar SEP a partir de pontos *ab initio*. Para mostrar a viabilidade e eficiência do método que estamos propondo, ajustamos para uma função analítica (SEP) os pontos *ab initio* calculados para a reação $\text{Na} + \text{HF} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}$ (J.Chem.Phys.106, 10222, 1997). Em seguida, fizemos um estudo topológico da SEP obtida, para várias configurações nucleares, e comparamos com o realizado para a SEP obtida por outro método já estabelecido na literatura (J.Chem.Phys.106, 10222, 1997). O resultado desta comparação mostrou que a qualidade do nosso ajuste está em acordo com os métodos mais convencionais, mesmo usando um número de pontos menor que o conhecido na literatura.

CNPq, FINEP-CTPETRO

OPTIMIZATION OF DAMPING FUNCTIONS TO CORRECT MOLECULAR ELECTROSTATIC PROPERTIES CALCULATED WITH THE MULTICENTERED MULTIPOLAR EXPANSIONS METHOD

Dardenne L.E.^{1,4} (PQ), Mundim K.C.² (PQ) and Werneck A.S.³ (PQ)

¹ Laboratório Nacional de Computação Científica - LNCC

² Instituto de Química - UnB

³ Departamento de Física – UCB

⁴ Laboratório de Avaliação e Síntese de Substâncias Bioativas - UFRJ

The use of multicentered multipolar expansions (MME) to compute molecular electrostatic properties has the advantage to be computationally faster than the exact *ab initio* procedure and can exhibit very satisfactory accuracy depending on the level of the multipolar expansion and the number of expansion points taken. However, at short distances (e.g., van der Waals distances) the accuracy of the electrostatic potential calculated using the corresponding multipolar expansion of a given electronic charge distribution can decrease considerably due to charge penetration effects. A possible way to obtain more accurate molecular electrostatic properties with the MME method is to introduce distance dependent damping functions associated with each multipolar expansion center.

In this work we investigate the accuracy of the molecular electrostatic potential and the electric field calculated using the multicentered multipolar (up to octopoles) expansions method corrected by the use of two distinct damping functions: $1.0-\beta\exp(-\alpha r)$ and $1.0-\beta\exp(-\alpha r^2)$. The systems studied are methanol, water and formamide with their geometries optimized at the Hartree Fock/6-31G** LCAO level. The multicenter multipolar expansions are derived from *ab initio* Hartree Fock wave functions (6-31G* and 6-31G** basis sets) considering the atomic positions and the middle of each chemical bond as expansion centers. The corrected MME electrostatic potential is calculated in a set of concentric grid of points generated with the Connolly algorithm (with the atomic van der Waals radii scaled for each concentric grid by a factor ranging from 0.6 to 3.0) and compared with the exact *ab initio* electrostatic potential. The optimal α and β parameters (for each expansion center) are obtained by a fast fitting procedure based in the Generalized Simulated Annealing method. We also investigate the best and fastest methodology to obtain the α and β damping parameters in order to make possible the derivation of damping functions for larger molecular systems.

A GRID-BASED DOCKING METHODOLOGY USING THE GENERALIZED SIMULATED ANNEALING OPTIMIZATION METHOD TO PREDICT LIGAND-PROTEIN CONFORMATIONS

Dardenne L.E.^{1,4} (PQ), Mundim K.C.² (PQ),
da Silva A.W.S.³ (PG) and Pascutti P.G.³ (PQ)

¹ Laboratório Nacional de Computação Científica - LNCC

² Instituto de Química - UnB

³ Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho – UFRJ

⁴ Laboratório de Avaliação e Síntese de Substâncias Bioativas - UFRJ

Molecular docking is an important technique in computer-aided structure-based rational drug design. The development of a successful docking methodology depends strongly in the efficiency of the global optimization algorithm used to explore the conformation and orientation space available to the ligand in the binding site and locate the correct structure of the ligand-protein complex.

In this work, a flexible ligand docking methodology (considering the receptor rigid), which uses the generalized simulated annealing as optimization method, is investigated. The ligand-receptor scoring function used is the GROMOS96 Classical Force Field implemented in the THOR program of molecular mechanics/dynamics. The protein active site is embedded in a 3D rectangular grid with a 0.25 Å discretization. On each point of the grid the electrostatic (considering a sigmoidal distance dependent dielectric function) and van der Waals terms (for each ligand atom type) of the interaction energy is pre computed and stored, taking in account all the protein atoms. The ligand-protein energy of interaction for a specific ligand conformation is calculated using a tri-linear interpolation of the values stored in each cubic cell of the grid containing an atom of the ligand. The bond lengths and bond angles of the ligand are kept fixed. Only the translational and rotational degrees of freedom (in a total of six) and the degrees of freedom associated with some internal torsional angles of the ligand are optimized.

Global optimization strategies based on the generalized simulated annealing (GSA) method are investigated. Analyses are done taking as reference the experimental ligand-protein complex structures of five HIV-1 protease inhibitors (DMP, saquinavir, zidovudine, zalcitabine and zalcitabine; PDB codes: 1BVE, 1HXB, 1HXW, 1HSG and 1OHR). Preliminary results show that the GSA method permits a fast and accurate convergence to the experimental ligand-protein structures.

CÁLCULOS DE ESPECTROS UV-Vis COM INDO/S DE DERIVADOS DE BENZOFENOAZONA INCLUÍDO EFEITOS DE SOLVENTE

Lauro C. Dias Jr. (PG)^(1,2), Rogerio Custódio (PQ)⁽²⁾ e Franciso B. T. Pessine (PQ)⁽²⁾

⁽¹⁾Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná
Caixa Postal 19081 – Curitiba/PR – 81531-990

⁽²⁾Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
Campinas/SP – 13083-970

Em trabalhos anteriores [X-SBQT e *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 505 (1999)] estudamos através de métodos semiempíricos e *ab initio* os compostos 9-dietilamino-5H-benzofenoxazin-5-ona (vermelho do nilo) e derivados obtidos por modificação do substituinte 9-dietilamino. Em continuidade ao trabalho foram efetuados cálculos de espectros UV-Vis através do método INDO/S incluindo-se efeitos de solvente. Estes efeitos foram simulados em dois níveis, primeiramente através do modelo dielétrico contínuo - campo de reação autoconsistente (SCRf) - na versão de Karelson e Zerner e em seguida pela inclusão de interações específicas com um número variável de moléculas de solvente na estrutura geométrica (supermolécula). Os resultados mais satisfatórios obtidos para a transição eletrônica homo-lumo do vermelho do nilo foram os seguintes:

Solvente	$\lambda(\text{nm})$ calc. (scrff)	$\lambda(\text{nm})$ calc. (supermol.)	$\lambda(\text{nm})$ experim.	$\Delta V(\text{calc-exper})$ (10^{+3} cm^{-1}) (scrff)	$\Delta V(\text{calc-exper})$ (10^{+3} cm^{-1}) (supermol.)
vácuo	411	-	-	-	-
hexano	425	420	508	3,8	4,1
CCl ₄	430	437	522	4,1	3,7
Benzeno	430	432	520	4,0	3,9
Butanol	472	515	548	2,9	1,2
Etanol	477	521	548	2,7	0,9
Acetonitrila	480	485	498	1,6	0,5
Metanol	481	529	550	2,6	0,7

Pela análise dos resultados o modelo da supermolécula proporcionou valores bem próximos aos experimentais para o caso dos solventes polares próticos (butanol, etanol e metanol), onde as diferenças entre os valores calculados e experimentais foram da ordem de 1000 cm^{-1} . Neste caso a interação com o soluto é do tipo ponte de hidrogênio e o modelo contínuo não leva em consideração este fator. Para os solventes apróticos os valores obtidos com o modelo da supermolécula praticamente não diferem dos obtidos com o modelo contínuo, porém ambos diferem dos valores experimentais por mais de 3000 cm^{-1} (exceto para acetonitrila, que é um solvente polar).

Para os outros compostos derivados do vermelho do nilo foram obtidos resultados similares porém não existem dados espectroscópicos para estes compostos

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ATIVIDADE CARCINOGENICA DE DERIVADOS DA ACRIDINA

Leandro Alves Rezende (PG) e Paulo Monteiro Vieira Braga Barone (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus
Universitário, 36036-330, Juiz de Fora, MG
leandro@fisica.uff.br

Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs) formam uma classe de compostos de ampla ocorrência no ambiente, com estruturas muito semelhantes, cujo poder carcinogênico, medido por índices experimentais, varia numa faixa muito ampla, desde os carcinogênicos fortíssimos até os completamente inativos. Relações estrutura-atividade para os PAHs têm sido investigadas, com o objetivo de obter parâmetros teóricos confiáveis que permitam distinguir, pelo menos no nível qualitativo, quais dos PAHs são carcinogênicos e quais não são.

Recentemente, nós introduzimos um método, baseado na densidade de estados calculada sobre regiões limitadas das moléculas, capaz de proporcionar regras simples de identificação da atividade carcinogênica dos PAHs. Esses estudos foram realizados utilizando tanto o método de Hückel simples quanto os métodos semi-empíricos sofisticados PM3 e ZINDO/CI. O método, denominado teoria de índices eletrônicos, foi estendido à identificação da atividade carcinogênica de derivados metilados dos PAHs e da atividade biológica de uma grande variedade de compostos, como drogas inibidoras de HIV1-integrase e hormônios.

Nesse trabalho, apresentamos um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de uma série compostos aromáticos heterocíclicos estruturalmente semelhantes aos PAHs, derivados da acridina. Utilizamos o método semi-empírico PM3, implementado no pacote computacional Chem2Pac, que integra o MOPAC a uma série de ferramentas para a automatização de cálculos, a visualização de estruturas e a manipulação de arquivos. Investigamos a densidade local de estados em regiões limitadas das moléculas, assim como as diferenças em energia entre os estados eletrônicos. Os resultados mostram uma correlação simples entre a atividade carcinogênica e as diferenças em energia entre os orbitais de fronteira das moléculas.

AGRADECIMENTOS: FAPEMIG, CNPq, CAPES

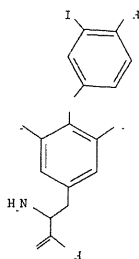
SIMULAÇÃO POR DINÂMICA MOLECULAR DO HORMÔNIO TIREÓIDE EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE URÉIA

Leandro Martínez (IC)¹, Igor Polikarpov (PQ)², Munir S. Skaf (PQ)¹

¹Departamento de Físico-Química, Instituto de Química – UNICAMP, Cx.P. 6154
Campinas, SP 13083-970

²Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP 13083-360
skaf@iqm.unicamp.br

O hormônio tireóide (3, 3', 5' -triiodo-L-trionina) é uma molécula hidrofóbica que, associando-se aos seus receptores protéicos regula o metabolismo em organismos adultos. O estudo detalhado dos potenciais associados aos grupos químicos que formam o hormônio mostrou-se necessário para uma compreensão adequada de suas interações no sítio ativo das proteínas receptoras [1]. O estudo da solvatação do hormônio tireóide em solução aquosa de uréia pode fornecer informações relevantes tanto sobre o potencial hidrofílico dos grupos polares como das interações hidrofóbicas às quais o hormônio pode estar sujeito. Simulações de Dinâmica Molecular (MD) mostram que a uréia aumenta a solubilidade de moléculas hidrofóbicas em água [2,3]. Neste trabalho são apresentados análises das estruturas de solvatação do hormônio tireóide em soluções aquosas de uréia obtidas por simulações de MD. A solvatação preferencial pela uréia e pela água é investigada ao redor dos sítios mais hidrofílicos do hormônio (doadores de H) e dos sítios notadamente hidrofóbicos como os átomos de iodo.



[1] R. L. Wagner, et al. *Mol. Endocr.* 15 (2001) 398.

[2] R. Kuharski, P. Rossky *JACS* 106 (1984) 5786.

[3] R. Kuharski, P. Rossky *JACS* 106 (1984) 5794.

ESTUDO TEÓRICO DO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR CO NA FAIXA DE ENERGIA INTERMEDIÁRIA

Lee Mu-Tao* (PQ), Luiz Eugênio Machado** (PQ), Luiz Marco Brescansin[#] (PQ) e Francisco Bolivar Correto Machado[&] (PQ)

* Departamento de Química, UFSCar, Rod. Washington Luiz Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, e-mail: dlmt@power.ufscar.br

** Departamento de Física, UFSCar, CEP 13565-905, São Carlos, SP

[#] Instituto de Física Gleb-Wataghin, UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP

[&] Departamento de Química, ITA-CTA, 12228-900, São José dos Campos, SP

O estudo do espalhamento de elétrons por moléculas é de grande importância para vários campos de aplicação, tais como lasers, estudos atmosféricos, astrofísicos, etc. Em particular, o conhecimento de diversas seções de choque resultantes de colisões elétron-molécula são importantes para modelamento de plasmas. Entretanto, tanto medidas experimentais quanto cálculos teóricos de seções de choque confiáveis não são fáceis e têm sido objeto de muitas pesquisas atuais^{1,2}. Neste trabalho, apresentamos um estudo teórico do espalhamento de elétrons de energia intermediária com a molécula de CO. Sabe-se que CO é um dos principais um gás de elétrons livres. A densidade de carga Hartree-Fock do alvo é também usada para esses cálculos.

As equações do espalhamento são resolvidas com o método iterativo variacional de Schwinger³ sendo que as funções de onda do elétron de espalhamento, assim como todas as matrizes, são expandidas em ondas parciais. Esta expansão é truncada em $l_{\max}=29$ e $m_{\max}=17$. A fim incluir contribuições de ondas parciais maiores, uma correção baseada na primeira aproximação de Born é utilizada. As seções de choque foram calculadas na

poluentes da atmosfera terrestre, e portanto o nosso estudo visa fornecer subsídios para os processos físicos e químicos que envolvem esta molécula na atmosfera.

Em nosso estudo, a interação do elétron de espalhamento com o alvo é descrita por um potencial ótico complexo, formado pelas partes estática, de troca, correlação-polarização e absorção. Os potenciais estático e de troca são gerados diretamente da função de onda do alvo calculada a nível Hartree-Fock. As contribuições de correlação-polarização e de absorção são geradas através de modelos de potencial sem parâmetros ajustáveis, baseados na aproximação de faixa de energia entre 20-500 eV. A comparação entre nossos resultados e dados experimentais será apresentada no Simpósio.

1. Iga I, Lee M-T, Homem M G P, Machado L E and Brescansin L M, *Phys. Rev. A*, **61** 22708 (2000).

2. Kitajima M, Sakamoto Y, Watanabe S, Suzuki T, Ishikawa T, Tanaka H and Kimura M, *Chem. Phys. Lett.* **309** 414 (1999).

3. Lucchese R R, Raseev G and McKoy V, *Phys. Rev. A*, **25** 2572 (1982).

FAPESP, CNPq e FINEP-PADCT

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE FRAÇÕES CONTINUADAS (MFC) PARA ESTUDOS DE EXCITAÇÃO VIBRACIONAL DE MOLÉCULAS POR IMPACTO DE PÓSITRONS E ELÉTRONS

Lee Mu-Tao* (PQ) e Kahio Tibério Mazon** (PG)

* Departamento de Química, UFSCar, Rod. Washington Luiz Km 235,
CEP 13565-905, São Carlos, SP, e-mail: dlmt@power.ufscar.br

** Departamento de Física, UFSCar, CEP 13565-905, São Carlos, SP

Em 1983, Horá ek e Sasakawa aplicaram pela primeira vez o método de frações continuadas¹ (MFC) para o estudo de espalhamento elástico de elétrons por átomo de hidrogênio. Esses autores demonstraram que a equação de espalhamento de Lippmann-Schwinger pode ser resolvida exatamente e da maneira eficiente para um dado potencial de interação. Em particular, o método é apropriado para problemas envolvendo potenciais não locais, como o operador de troca entre o elétron de espalhamento e os elétrons do alvo. No entanto, somente em 1995 o MFC foi aplicado pela primeira vez por nosso grupo² para resolver problemas reais de colisões de elétrons e pósitrons com átomos e íons atômicos, tanto a nível monocanal quanto multicanal. Mais tarde, a aplicabilidade do MFC foi estendida a estudos de espalhamento elástico e inelástico de elétrons por moléculas^{3,4}. Neste trabalho, aplicamos o MFC para estudar excitações vibracionais de moléculas de H₂ por impacto de pósitrons e elétrons na faixa de energia baixa. Na nossa aproximação, o acoplamento de movimentos vibracionais da molécula ao processo de colisão é explicitamente descrito no operador Hamiltoniano. As equações acopladas são resolvidas pelo MFC no sistema de referencial da

molécula. Neste estudo, um potencial ótico, formado pelas componentes estático, e de correlação-polarização é usado para descrever a interação de pósitron com o alvo. O potencial estático é gerado diretamente da função de onda do alvo calculada ao nível de CI. A contribuição de correlação-polarização é gerada através de um modelo de potencial sem os parâmetros ajustáveis. No caso de elétrons, também foi acrescentada a contribuição de troca. Um novo formalismo para descrição deste efeito para excitações vibracionais foi desenvolvido e aplicado pela primeira vez. Resultados destas aplicações e comparações com dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura serão apresentados no Simpósio.

1. Horá ek J and Sasakawa T, *Phys. Rev. A* **28** 2151 (1983).
2. Lee M-T, Iga I, Fujimoto M M and Lara O, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** L299 (1995).
3. Lee M-T, Fujimoto M M, and Iga I, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **394** 117 (1997)
4. Lee M-T, Fujimoto M M and Iga I, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **432** 197 (1998).

FAPESP, CNPq e CAPES

FORMAÇÃO DE UM NANOCRISTAL EM UMA SOLUÇÃO AQUOSA DE LiF.

Léo Degreève^{a,1} (PQ), Antonio Carlos Borin^{b,2} (PQ),
Fernanda Marur Mazzé^a (PG), André Luis Gois Rodrigues^b (PG)

^aGrupo de Simulação Molecular, Depto. de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. dos Bandeirantes 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brasil.

^bInstituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes 748, 05508-900, São Paulo, SP, Brasil.

e-mail: ¹leo@obelix.ffclrp.usp.br, ²ancborin@iq.usp.br

O entendimento da estabilidade das fases sempre foi um assunto de abordagem extremamente complexo em físico-química. Particularmente em soluções eletrolíticas as forças repulsivas de curto alcance são responsáveis pela estruturação. A estrutura de um sistema eletrolítico realisticamente modelado deve estar entre os dois limites de uma estrutura completamente aleatória e de uma estrutura cristalina. A estrutura de uma solução eletrolítica aquosa depende de quanto o campo eletrostático dos íons é capaz de provocar a solvatação dos íons e de quanto ele é capaz de agregar os íons de cargas opostas. O objetivo do presente trabalho é investigar as mudanças estruturais que ocorrem em função do tempo em uma solução eletrolítica formada por íons com alto campo eletrostático, isto é, íons de raios pequenos. Dessa forma, foi realizada uma simulação pelo método de dinâmica molecular em um sistema constituído por 968 moléculas de água TIP4P e 16 pares Li^+/F^- a 293K. Durante a simulação, foi observado que a distribuição, inicialmente aleatória, tornou-se altamente organizada. Os detalhes dessa mudança podem ser melhor compreendidos analisando-se o comportamento do raio de giração, R_G . O seu comportamento ao longo do tempo pode ser dividido em três fases. Na primeira fase, R_G oscila muito como resultado de um estado de pouca agregação entre os íons. Na segunda fase, R_G diminui como resultado da formação de pequenos clusters. Já na terceira fase, R_G diminui drasticamente, permanecendo constante até o término da simulação. Nesta fase, detectou-se que todos os íons estão agregados em um único cluster que se parece uma estrutura cúbica de face centrada de simetria $m3m$. Uma separação completa de fases foi observada porque uma fase continha somente os íons e a outra a fase aquosa. Neste caso, a agregação iônica pode ser comparada à formação de um nanocristal e à formação de sementes cristalinas. De outro lado, a existência de um cluster único é uma forte indicação de que o sal deve ter baixa solubilidade. Isto está de acordo com a baixa solubilidade do LiF, comprovado experimentalmente uma vez que a concentração da solução saturada é de 0.104M a 291K. Portanto, com a diminuição do raio iônico, a atração eletrostática entre íons de carga oposta é progressivamente cada vez mais capaz de remover as moléculas de hidratação dos íons, propiciando a formação de grandes associações iônicas.

STRUCTURE AND HYDRATION OF THE HUMAN GROWTH FACTOR IGF-1 AND ITS MUTANT MINI IGF-1: A MOLECULAR DYNAMICS INVESTIGATION

Léo Degrève (PQ)* and Luciene Borges Silva (PQ)

Grupo de Simulação Molecular - Depto. de Química,

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo - 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil. *e-mail: leo@obelix.ffclrp.usp.br

The cell growth and differentiation are induced by the phosphorylation of tyrosine residues. A kind of information to initiate the phosphorylation is transmitted by the insulin-like growth factor 1 (IGF-1) that docks on the extracellular unit of transmembrane receptors. The receptor switches on the kinase activity of the cell. The transduction signal is activated to the intracellular unit of the receptor, a tyrosine kinase. The mechanism of binding of IGF-1 on its receptor is unknown so that many studies have been conducted in order to understand its action mechanism. Comparisons of the wild-type protein action with that of mutants are commonly used. In the present work, the human growth factor IGF-1 and an inactive mutant lacking the C domain (mini IGF-1), have been investigated in aqueous solution by 1.5 ns molecular dynamics simulations. The study aimed to determine the effect of the mutation on the structure and hydration of the wild-type IGF-1. The simulations were performed with the GROMOS96 force field. The root mean square deviations from the starting NMR structures were 0.2 nm for mini IGF-1 and 0.7 nm for IGF-1. In order to further characterize the polypeptide structures, the intramolecular hydrogen bonds formed during the simulations were monitored. The main secondary structure elements of IGF-1 comprising three helices remained after removal of the C domain. The mutation introduces local stabilization on the structure of mini IGF-1. Analysis of the hydration performed with radial distribution functions and pair energy distributions provided a thorough description of the solvent accessibility displayed by the polypeptide atoms. The presence of the C domain in IGF-1 causes a shielding of the backbone and consequent lower solvent accessibility than in mini IGF-1. The structural changes promoted by the mutation leads some residues important for activity of IGF-1 to a different degree of solvent exposition. These features are valuable insights toward to a better comprehension of the IGF-1 binding mechanism to its receptor.

ELECTRONIC STRUCTURE AND SPECTROSCOPY OF THE SiP MOLECULE: AN AB INITIO INVESTIGATION

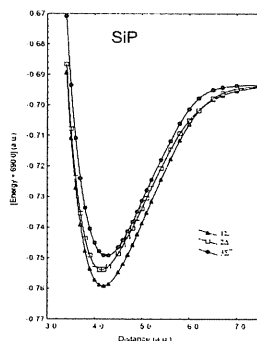
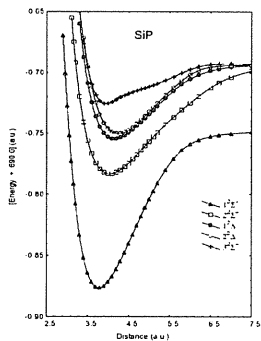
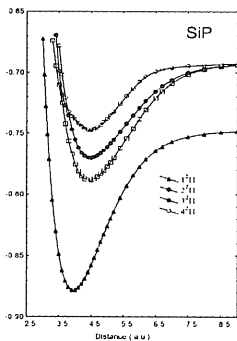
Levi Gonçalves dos Santos (PG) and Fernando R. Ornellas (PQ)

Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental
Universidade de São Paulo, CP 26077, São Paulo, SP, CEP 05513-970
levigs@iq.usp.br; fromnell@quim.iq.usp.br

The spectroscopy of the SiP species is yet unknown experimentally, to the best of our knowledge. Isovalent to SiN, its detection in outer space and its laboratory production are possibilities worth-exploring. Theoretically, previous studies have focused mainly on the assignment of the relative order of the $^2\Pi$ and $^2\Sigma^+$ states, which are very close energetically. Recently, a proposal was made to identify these low states via emission from the next excited state ($B\ ^2\Sigma^+$).¹ In this work, we extend the spectroscopic characterization of the electronic states of SiP to all doublets and quartets correlating with the three lowest dissociation channels. Potential energy curves and dipole moment functions were generated for more than 20 electronic states, and for the bound states vibrational and rotational constants were also determined, as well as the transition moment functions. Curve crossing and predissociation effects are also discussed.

Our approach basically involved, in a first step, a state-averaged CASSCF calculation including five, four, four, and three states of symmetries A_1 , B_1 , B_2 , A_2 , respectively, with an (4,2,2,0) active space, followed by a singles and doubles excitations configuration interaction taking as reference space all the configurations generated in the CASSCF step with coefficients greater than 0.015 in magnitude; the atomic functions were the cc-pVQZ basis of Dunning and collaborators. Three sets of doublet states investigated are illustrated below. (CNPq, FAPESP)

¹F.R. Ornellas, Chem. Phys. Lett., 335, 420 (2001).



UM ESTUDO QUÂNTICO TRIDIMENSIONAL PRECISO ($J=0$) DA REAÇÃO ISOTÓPICA $\text{Na}+\text{M}\mu\text{F} \rightarrow \text{NaF}+\text{M}\mu$

L. E. Espinola López (PG), R. Gargano (PQ) e J. J. Soares Neto (PQ)
Instituto de Física, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro,
Caixa Postal 04455, Asa Norte, Brasília DF, CEP 70910-970, Brasil
espinola@fis.unb.br

As propriedades reativas do sistema altamente endoérgico $\text{Na}+\text{HF} \rightarrow \text{NaF}+\text{H}$ foram há pouco tempo atrás estudadas (R. Gargano, S. Crocchianti, A. Laganà, G. A. Parker, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 6266 ; M. P. Miranda, R. Gargano, *Chem. Phys. Lett.* **309** (3-4) (1999) 257-264) usando a Superfície de Energia Potencial (SEP) construída através do ajuste de pontos *ab initio* com polinômios em coordenadas *Bond Order* (A. Laganà, J. M. Alvarino, M. L. Hernandez, P. Palmieri, E. García, and T. Martinez, *J. Chem. Phys.* **106**, 10222 (1997)).

Ao realizar um estudo da primeira variante isotópica do átomo de hidrogênio, $\text{Na}+\text{DF} \rightarrow \text{NaF}+\text{D}$ (R. Gargano, *Journal of Molecular Structure*, **539** (2001) 215-222) foi estabelecido que a reação $\text{Na}+\text{HF}$ é uma função sensível às massas dos isótopos de H. Outra reação isotópica de H em estudo, e em fase de finalização, $\text{Na}+\text{TF} \rightarrow \text{NaF}+\text{T}$ (L. E. Espinola López, R. Gargano e J. J. Soares Neto) mostra também que a reatividade do sistema $\text{Na}+\text{HF}$ decresce consideravelmente para isótopos pesados do átomo de hidrogênio.

Neste trabalho realizaremos cálculos quânticos tridimensionais completos das propriedades dinâmicas da última reação isotópica do átomo de hidrogênio, $\text{Na}+\text{M}\mu\text{F} \rightarrow \text{NaF}+\text{M}\mu$, onde H é substituído agora pelo muônio ($\text{M}\mu$), estabelecendo a dependência da probabilidade reativa em função da energia total dessa reação. Para este fim usaremos a SEP construída por A. Laganà *et al.*, considerando a metodologia quântica independente do tempo, assim como o formalismo das coordenadas hipersféricas APH (*Adiabatic Adjusting Principal Axis of Inertia Hyperspherical*) (R. T. Pack and G.A. Parker, *J. Chem. Phys.*, **87**, 3888, (1987); *Ibid.* **90**, 3511, (1980)). As propriedades escalares e vetoriais desta reação serão comparadas com as das outras duas reações isotópicas. Os efeitos do incremento dos estados ro-vibracionais serão também discutidos.

**A NEW MODEL OF PURPLE ACID PHOSPHATASE:
A MOLECULAR MECHANICS STUDY**

Lilian W. Paes¹ (PG), Ademir Neves²(PQ), Roberto B.Faria¹(PQ), Juan O. M. Herrera¹(PQ),

Sérgio de P. Machado¹(PQ)

¹*Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.*

²*Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.*

plpaes@iq.ufrj.br

Purple acid phosphatases (PAP) are important iron-containing non-heme proteins that catalyze the hydrolysis of activated phosphoric acid esters¹. The PAPs differ from other non-heme diiron proteins of this class, by the presence of a tyrosinate ligand which gives rise to a phenolate-to-Fe^{II} charge transfer transition responsible for characteristic purple color. In this way several diiron complexes have been reported as model compounds for dinuclear iron proteins^{1,2}.

In this work, molecular mechanics were used for modeling a new dinuclear complex³ [Fe^{III}₂(BPCINOL)₂(H₂O)₂]³⁺. The model used in the calculation contains a dinuclear iron center with Fe^{III}Fe^{II} atoms what are bridged by alkoxo oxygen atoms. The octahedral environment was completed by the phenolic oxygen, nitrogens (amine and pyridil) and two water molecules in *anti*-configuration.

The geometry optimization was performed through the development of a force field for dinuclear complexes with μ -alkoxo bridges using the FORCES molecular mechanics program⁵. The table below presents the results obtained for selected bond lengths and bond angles.

All calculation were carried out using a PC Athlon 1 GHz with 256 Mb RAM.

Table : Experimental and calculated bond lengths (Å) and bond angles (°)

Parameter	Experimental ⁴	Calculated
Fe-O(H ₂ O)	2,029	2,028
Fe-O _{alkoxo}	2,056	1,960
Fe-O _{alkoxo}	1,961	1,954
Fe---Fe	3,122	3,178
Fe-O _{alkoxo} -Fe	101,95	104,07
O _{alkoxo} -Fe-O _{alkoxo}	78,05	76,00

The comparison of the equilibrium geometry obtained for the model complex with the experimental data, shows that the force field employed for this iron dinuclear compound was able to describe correctly this core with minor deviation from the experimental values. The bond lengths and bond angles are very close to the values established for dinuclear iron compounds.

References

- 1- Solomon, E. I.; Brunol, T. C.; Davis, M. I.; Kemsley, J. N.; Lee, S-H; Lehnert, N.; Neese, F.; Skulan, A. J.; Yang, Y-S.; Zhou, *J. Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235.
- 2- Neves, A.; Rossi, L. M.; Vencato, I.; *et al. J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 707.
- 3- Neves, A.; Brito, M. A.; Drago, V.; Griesar, K.; Haase, W. *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, *237*, 131.
- 4- Horn, A.; Neves, A.; Vencato, I.; Drago, V.; Zucco, C.; Werner, R.; Haase, W. *J. of Braz. Chem. Soc.*, **11**, **2000**, 7.
- 5 - Machuca-Herrera, J. O. *Tese de Doutorado*. UNICAMP, **1988**.

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE DERIVADOS DO PSORALENO E DA ANGELICINA

Louraine Cláudia de Melo (PG) e Paulo Monteiro Vieira Braga Barone (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus
Universitário, 36036-330, Juiz de Fora, MG
loraine@fisica.ufjf.br

As furanocumarinas são compostos aromáticos formados pela adição de um grupo furano à cumarina. O psoraleno é uma furanocumarina linear e a angelicina é uma furanocumarina angular.

A atividade biológica dependente da irradiação de luz torna essas moléculas e seus derivados compostos promissores para a terapia fotodinâmica de tumores. O mecanismo de ação citotóxica das furanocumarinas envolve a intercalação na hélice do DNA e a fotoconjugação covalente com as bases do DNA.

Nesse trabalho, estudamos a geometria molecular, as propriedades eletrônicas no estado fundamental e simulamos o espectro de absorção de uma série de 61 derivados do psoraleno e da angelicina no vácuo, utilizando métodos semi-empíricos. O método PM3 foi utilizado para otimizar a geometria e determinar as propriedades eletrônicas de moléculas neutras e íons simplesmente carregados, enquanto que as transições eletrônicas foram estudadas utilizando o método ZINDO/CI com parametrização espectroscópica, considerando a geometria molecular otimizada com o PM3.

Os resultados mostram que varia a estabilidade relativa dos psoralenos e angelicinas em função da adição de grupos laterais à estrutura das moléculas. Os valores do momento de dipolo indicam uma classificação das moléculas com respeito à atividade dos sítios relevantes para a fotoconjugação covalente com as bases do DNA, reportada na literatura. A comparação entre as energias de formação calculadas na fase gasosa mostra também que todas as moléculas estudadas são aceitadoras para um elétron.

CONFORMATIONAL ANALYSIS AND THE BINDING MODE OF BENZAMIDE DERIVATIVES ACTING AS HIV-1 REVERSE TRANSCRIPTASE INHIBITORS

Luciano Conti (PG) and Anderson Coser Gaudio (PQ)

Departamento de Física - Centro de Ciências Exatas - UFES, Campus de Goiabeiras, Vitória, ES 29.060-900, anderson@npd.ufes.br

The benzamide derivatives constitute a class of non-nucleoside inhibitors to HIV-1 reverse transcriptase (RT) (**1**), which is a key enzyme for the virus replication cycle.^{1,2} The purpose of this communication is to present a conformational analysis involving two derivatives of structure **1** (2-acetyl-5-methylanilino-2,6-dichlorophenyl-benzamide (**C-1**): X = CH₃, Y = Acetyl; R87232 (**C-2**): X = H, Y = NO₂) and to compare the results to the experimental binding mode exhibited by these compounds.³

The semiempirical AM1 method⁴ (MOPAC 6⁵) has been used in order to generate the potential energy surface due to the rotation of the torsion angles θ_2 and θ_3 in steps of 10 degrees (Fig. 1, where the dark gray regions are wells and the light gray regions are hills). In Fig. 1, the angle θ_1 was kept frozen with a value equal to 5.8°, which corresponds to the value of θ_1 found in the experimental binding mode.³

Four regions of higher conformational stability have been detected in Fig. 1 (R1-R4). The bioactive geometry ($\theta_1 = 5.8^\circ$, $\theta_2 = 98.9^\circ$ and $\theta_3 = 61.1^\circ$) is located in R1 as indicated. The program GAMESS⁶ has been used in the

optimization of the molecular geometry of compounds **C-1** and **C-2**, when adopting the minimum energy conformations R-1 to R-4. The relative values of the energy (HF 3-21G; kJ/mol) are: **C-1**: R1 = 0.00, R2 = 16.1, R3 = 0.00, R4 = 16.1; **C-2**: R1 = 0.00, R2 = 16.2, R3 = 0.00, R4 = 16.2. As can be seen by these results, regions R1 and R3 are energetically equivalents. The same is true about regions R2 and R4.

According to the above results, the bioactive geometry of compounds **C-1** and **C-2** is located in the same stability area where their global energy minima are located. (CESUP-RS, CENAPAD-SP, CAPES, CNPq)

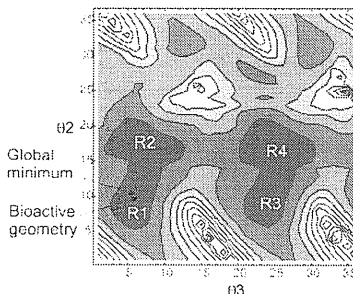
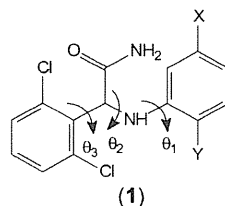


Figure 1. Potential energy surface due to the rotation of torsion angles θ_2 and θ_3 of compound **C-1**.

References:

- De Clercq, E.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, *63*, 449.
- De Clercq, E.; *Farmaco* **1999**, *54*, 26.
- Ding, J., et al.; *Structure* **1995**, *3*, 365.
- Dewar, M. J. S., et al.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- Stewart, J. J. P.; *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **1990**, *4*, 1.
- Schmidt, M. W., et al.; *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.

ANÁLISE CONFORMACIONAL DE CICLO-HEXANONAS α -TIOSSUBSTITUÍDAS PELO MÉTODO COMPUTACIONAL SEMI-EMPÍRICO PM3

Luciano Emerich Faria(PG), Júlio César Dias Lopes(PQ), Claudio Luis Donnici(PQ)

Departamento de Química, ICEX, UFMG. Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha.
CEP 31.270-901 - Belo Horizonte - MG. lucfaria@dedalus.lcc.ufmg.br

Estudos anteriores de compostos carbonílicos α -tiossubstituídos por espectroscopias no IV, UV e RMN, sugeriram a ocorrência de sua isomeria conformacional cis/gauche. Algumas interações eletrônicas entre o grupo carbonila e o átomo de enxofre foram sugeridas para explicar a presença destes rotâmeros em solução. Uma análise conformacional de moléculas cíclicas desses mesmos compostos evidenciou a ocorrência preferencial de confôrmeros de geometria gauche. A partir desta proposta foi possível explicar os dados espectroscópicos observados e correlacioná-los a alterações conformacionais.

Para uma comprovação desses efeitos eletrônicos, objetivou-se realizar estudos teóricos com o uso de métodos computacionais em uma classe de ciclohexanonas 2-tiofenil-para-substituídas, assim como de seus análogos rígidos em diferentes estados de oxidação do enxofre.

Os cálculos foram feitos com o programa MOPAC pelo método semi-empírico PM3, realizando uma busca conformacional através da variação dos 2 ângulos diedros em torno da ligação S-C α . Na busca conformacional variou-se o ângulo α de -180 a +180 $^{\circ}$ com incremento de 20 $^{\circ}$, enquanto o ângulo β ângulo foi variado de 0 a +180 $^{\circ}$, também com incremento de 20 $^{\circ}$. As estruturas resultantes deste cálculo foram otimizadas e comparadas entre si quanto a seu calor de formação, de modo a obter-se por distribuição de Boltzmann a população relativa de cada confôrmero.

A análise dos resultados obtidos para os sulfetos mostra um amplo domínio da conformação equatorial. O mesmo foi observado para os sulfetos de conformação rígida, onde o diastereômero cis (equatorial) apresentou uma maior estabilidade que o diastereômero trans (axial). Por outro lado, para os sulfóxidos e sulfonas, observou-se um predomínio das conformações axiais, mostrando que o aumento do grau de oxidação do átomo do enxofre leva a uma desestabilização da conformação equatorial, devida principalmente à repulsão entre o oxigênio carbonílico e o átomo de enxofre nos grupos sulfinil e sulfonil.

Não foram observadas correlações entre as populações das conformações axiais e os parâmetros empíricos dos substituintes na posição para- do anel aromático, segundo a equação de Hammett. Esses resultados sugerem que os substituintes no anel aromático exercem menor influência no equilíbrio conformacional do que o grau de oxidação do enxofre.

USO DA DIO-MCG NA OBTENÇÃO DE BASES ATÔMICAS RELATIVÍSTICAS

Luciano Nassif Vidal¹ (IC); Nelson Henrique Morgon (PQ).

¹:Invidal@iqm.unicamp.br - Instituto de Química - UNICAMP - Campinas - SP.

Objetivos

Obtenção de conjuntos de bases através da discretização integral otimizada do método da coordenada geradora DIO-MCG e análise das funções peso.

Introdução

Efeitos relativísticos são as diferenças entre as propriedades atômicas e/ou moleculares que surgem devido à velocidade finita da luz, em comparação com $c \rightarrow \infty$.^[1]

Metodologia

Desenvolvimento de conjuntos de funções de base utilizando DIO-MCG, em ambientes sem efeitos relativísticos (programa GAMESS^[2]) e com a inclusão destes, através do método de duas componentes MVD^[3] (programa DALTON^[4]) e de quatro componentes (DIRAC^[4]). A partir das funções de base desenvolvidas, calcula-se de potenciais de ionização e afinidade eletrônica para os átomos *F, Cl, Br, I, Pt, Au* e *Hg*, comprimentos de ligação para *AuH, PtH* e *HgX₂*; com *X = F, Cl, Br* ou *I* e ângulos de ligação para *HgX₂*. Esta etapa está em desenvolvimento.

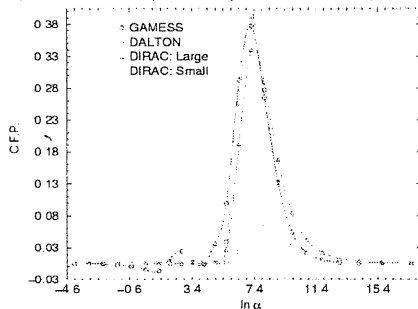
Resultados e Discussão

A tabela a seguir apresenta as energias (em u.a.) calculas nos métodos HF, MVD e Dirac-HF, respectivamente pelos programas GAMESS, DALTON e DIRAC. A análise destes resultados mostra que a estabilização relativística é bastante acentuada para os átomos mais pesados, indicando que os efeitos relativísticos são bastante significativos nestes átomos

Átomo	Programas		
	GAMESS	DALTON	DIRAC
H	-0,498752	-0,498758	-0,498758
Li	-99,391284	-99,476681	-99,517845
Cl	-459,435429	-460,818640	-461,341735
Br	-2572,267068	-2603,198894	-2612,470358
I	-6917,662539	-7116,150256	-7154,487059
Pt	-17331,029305	-18256,919516	-18618,061057
Au	-17865,354971	-18841,899775	-19227,032595
Hg	-18408,944521	-19438,632762	-19851,963172

pronunciaão, a energia calculada a partir da base

desenvolvida usando o método DIO-MCG-DHF (24s20p14d7f) é cerca de 1% inferior a encontrada na literatura^[5] (32s29p20d15f, nível DHF). O gráfico mostrado a seguir relaciona os coeficientes das funções peso (C.F.P.) com o logaritmo neperiano do expoente das funções Gaussianas para a função 1s do átomo Hg.



O deslocamento em direção aos maiores valores dos expoentes corresponde ao efeito conhecido como contração radial relativística dos orbitais s, considerado um efeito relativístico direto.^[1]

Conclusões

Este trabalho mostra que o efeito relativístico sobre a energia eletrônica cresce de forma acentuada com o aumento do número atômico, indicando a importância da inclusão destes efeitos em cálculos que envolvam átomos pesados, além dos diferentes comportamentos exibidos por orbitais atômicos em ambientes com e sem efeitos relativísticos em átomos de metais pesados. Com a conclusão da etapa referente às propriedades eletrônicas e estruturais, pretende-se mostrar que a consideração destes efeitos em cálculos quânticos é essencial para obtenção de propriedades eletrônicas em sistemas moleculares contendo átomos pesados.

Agradecimentos

A FAPESP, instituição financiadora deste projeto, e ao Instituto de Química da UNICAMP.

¹ Pyykko, P., *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.

² <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.htm>

³ <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton>

⁴ <http://dirac.chem.sdu.dk/program/program.shtml>

⁵ Da Silva, A.B.F.; Malli, G.L.; Ishikawa, Y., *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 201.

ESTUDO QUANTITATIVO ESTRUTURA-PROPRIEDADES (QSPR) DOS PCB'S

Lucicleide R. Cirino (PQ), Márcia M. C. Ferreira^{*} (PQ), José J. V. Cirino^{**} (PQ)

^{*}Instituto de Química, UNICAMP, C.P. 6254, 13081-970, Campinas - SP

^{**}Departamento de Física, ICE, UFJF, Juiz de Fora - MG

E-mail: márcia@iqm.unicamp.br

Bifenis policlorados (PCB's), consistem de 209 congêneros com diferentes números de átomos de cloro em diferentes posições na molécula de bifenil. Devido à suas propriedades físicas os PCB's são largamente utilizados na indústria. Como consequência da sua alta resistência à oxidação e redução e do descarte inapropriado, resultado da crescente contaminação dos componentes do ecossistema global por PCB's. Os PCB's são encontrados no ar, água e solo. 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. Nos seres humanos os problemas de saúde que podem ocorrer dependem da dose de exposição. 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.

No estudo do impacto ambiental de uma substância tóxica, é importante conhecer as propriedades da mesma. O 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 de suas propriedades físicas, desta forma, há grandes dificuldades em se obter muitas das propriedades de vários PCB's, e a literatura é escassa em relação a estes dados. Daí a importância da construção de modelos e previsão das mesmas.

Neste trabalho apresentamos um estudo QSPR (Quantitative Structure-Properties Relationship) para relacionar as propriedades físico-químicas de PCB's com descritores eletrônicos, estéricos e topológicos. As propriedades estudadas foram, o coeficiente de partição carbono-água, pressão de vapor, solubilidade em água, constante da lei de Henry, coeficiente de atividade aquosa e ponto de fusão. Com a utilização de análise por componentes principais (PCA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) foi possível a partir dos dados experimentais disponíveis na literatura, elaborar modelos de previsão para os demais congêneros. As geometrias moleculares utilizadas na obtenção dos parâmetros eletrônicos, estéricos e topológicos, foram obtidas após análise conformacional utilizando-se o método semi-empírico AM1. Os descritores foram calculados com os programas Spartan5 e POLLY.

MOLECULAR DYNAMICS OF THE STRUCTURE AND HYDRATION OF ω -CONOTOXIN GVIA

Luciene Borges Silva (PQ) and Léo Degrève (PQ)*

Grupo de Simulação Molecular - Depto. de Química,
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo - 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil. *e-mail: leo@obelix.ffclrp.usp.br

ω -conotoxin GVIA is a 27 amino acid residues polypeptide isolated from the venom of the marine snail *Conus geographus*. This polypeptide has shown to be a potent and selective antagonist of the N-type calcium channel, thereby blocking synaptic transmission. The ability to block N-type calcium channels confers on ω -conotoxin GVIA neuroprotective and analgesic activities. This work reports an investigation of the structure and hydration of ω -conotoxin GVIA using a 1 ns molecular dynamics simulation. The GROMOS96 force field was used to evaluate the intramolecular and intermolecular interactions. The simulations were performed at 298K and pH 7.0 for a system composed of the polypeptide solvated with 1764 water molecules. The SHAKE algorithm was applied to maintain the bond lengths. The secondary structure elements determined by NMR spectroscopy including a small double-stranded antiparallel β -sheet and four loops were reproduced in the simulations. Radial distribution functions and pair energy distributions were used to characterize the polypeptide hydration. The results revealed a high exposition of the backbone atoms to the solvent indicating an effective participation of water molecules in the stabilization of the three-dimensional polypeptide structure. Analysis of the hydration of the side chain atoms allowed identifying residues that play structural roles and residues exposed to the solvent, which are accessible to interact with the calcium channel. Experimental structure-function studies have identified Lys2 and Tyr 13 as the two most important residues for the N-type calcium channel inhibition. The simulations revealed that Lys2 is highly solvent exposed. Tyr13 showed some degree of solvent exposition, although it was also involved in intramolecular hydrogen bonds of intermediate occurrence percentage, therefore playing some structural role. The present report provides additional informations of the molecular basis that define the affinity and selectivity of ω -conotoxin GVIA to the N-type calcium channels.

Estudos Computacionais de Soluções Aquosas do Íon Esquarato: Estrutura de Hidratação, Associação Iônica e Espectro Eletrônico

Lucimara Ramos Martins (PG), Pedro A. M. Vazquez (PQ), Munir S. Skaf (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, Campinas, CEP 13083-970, SP lucimara@iqm.unicamp.br

Em um trabalho recente [1], foram apresentados resultados de simulações computacionais por dinâmica molecular (MD) aliados a cálculos quânticos *ab initio* do íon esquarato em meio aquoso visando determinar, dentre outras, as estruturas de hidratação deste ânion. A primeira camada de hidratação é composta por 18 moléculas de água, 12 das quais estão fortemente presas ao oxocarbono por ligações de hidrogênio (3 moléculas de água por átomo de oxigênio do ânion). Foram também feitas simulações incluindo-se os contra-ions Li^+ , nas quais se constata que as propriedades de hidratação do esquarato permanecem praticamente inalteradas na presença destes cations.

Neste trabalho, análises de MD mais quantitativas com relação as propriedades de associação iônica entre o esquarato e os contra-ions são apresentadas mostrando pouca ou nenhuma evidência de associação iônica em soluções diluídas. Cálculos CI do espectro eletrônico de absorção para o ânion em fase gasosa e para sistemas ânion mais 12 ou 18 águas de solvatação foram também realizados mostrando que o meio não altera de modo significativo os espectro eletrônico do esquarato. Estes espectros estão em excelente acordo com resultados experimentais disponíveis na literatura. Da mesma forma, cálculos dos espectros Raman do ânion em fase gasosa, em diferentes comprimentos de onda de excitação, utilizando a teoria da resposta linear mostram uma excelente concordância com os perfis de excitação observados experimentalmente deste ânion em soluções aquosas.

De modo geral, tanto os resultados de simulação como os cálculos de estrutura eletrônica parecem sugerir que os contra-ions não participam significativamente das propriedades ópticas destas soluções.

**ESTUDOS COMPARATIVOS DE DINÂMICA DE SOLVATAÇÃO EM
FASE CONDENSADA USANDO CUMARINAS COMO SONDA
ESPECTROSCÓPICA**

Lucimara R. Martins (PG), Munir S. Skaf (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química – UNICAMP. Cx.P. 6154
Campinas, SP 13083-970

lucimara@iqm.unicamp.br, skaf@iqm.unicamp.br

O estudo da dinâmica ultra-rápida de solvatação subsequente à fotoexcitação de um corante (sonda) em solução tem sido objeto de grande interesse científico nos últimos anos devido ao desenvolvimento de técnicas de espectroscopia transiente ultra-rápida. Tais técnicas são capazes de acompanhar o desvio da banda fluorescente (*Stokes's shift*) de cromóforas de prova em escalas temporais da ordem de 30-200 fs. O interesse em tais estudos reside no fato de que a dinâmica de reorganização do solvente, em resposta a uma perturbação da estrutura eletrônica da sonda, caracteriza os processos mais fundamentais relativos aos efeitos do meio sobre reações em fase condensada.

A espectroscopia transiente freqüentemente monitora a dinâmica de solvatação através da função resposta de solvatação

$$S(t) = \frac{hv(t) - hv(\infty)}{hv(0) - hv(\infty)}$$

onde $hv(t)$ é a energia no centro da banda fluorescente no instante t ; $t=0$ corresponde ao instante da fotoexcitação da sonda e $t=\infty$ se refere à situação do solvente em equilíbrio ao redor da sonda em seu estado excitado.

Através de simulações por Dinâmica Molecular (MD), estudamos a função resposta $S(t)$ de sistemas DMSO/água nas proporções 0.25, 0.33, 0.5 e 0.75, utilizando modelos multi-atômicos para o corante C153 em solução. Os resultados são comparados com dados experimentais recentes [1] bem como com resultados de simulação da dinâmica de solvatação iônica [2] e de relaxação dielétrica destas misturas [3].

Neste trabalho, também apresentamos os resultados da parametrização da cumarina C480, uma sonda espectroscópica muito utilizada em espectroscopia transiente, obtidos através de cálculos quânticos com o programa Gaussian98 utilizando HF para o estado fundamental e CIS para o estado excitado, ambos com a base 6-31++G(d,p). Este estudo é importante devido a necessidade de conhecermos a diferença entre as distribuições de carga daqueles estados para modelar os deslocamentos de Stokes visto que estes deslocamentos envolvem a alteração na distribuição de cargas que ocorre durante a transição $S_0 \rightarrow S_1$.

[1] B. Luther. Tese de Doutorado (2000). Chemistry Dept., Colorado State University. (Fort Collins, CO, EUA). Orientador Prof. Nancy Levinger.

[2] D. Laria, M. S. Skaf, J. Chem. Phys. 111, 300 (1999).

[3] M. S. Skaf, J. Phys. Chem. A 103, 10719 (1999).

THE INFLUENCE OF THE MODEL ON THE POTENTIAL BARRIER IN ZnO VARISTORS

Luis Antonio da Silva Vasconcellos

Dep. Matemática - Fac. Ciências, UNESP, CP 473,

17033-360, Bauru, SP, Brazil.

E-mail: toninho@fc.unesp.br

Wide technological applications of ZnO surfaces justify the interest in understanding their physical and chemical properties. The ZnO, in particular the non-polar ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surface constitute ideal systems, whose study can provide better understanding of heterogeneous catalytic processes on this surface. For the ab-initio calculations, models based on Hartree-Fock-Roothann's approximation and hybrid density functional with Huzinaga's contracted basis, 6-31G and 3-21G were used. According to Leite (LEITE, 1990) and Fumiyasu et al. (FUMIYASU *et al.*, 1999), an adsorption of O₂ in the grain boundary together presence of dopants (Cr, Co, Ni) provides the formation of the potential barrier and leads to a degradation of the varistor. The objective of this study is to compare the varistors properties for each one of the models verifying the most appropriate one.

Financial Support : FUNDUNESP/ UNESP.

CALCULATION OF ELECTRON AFFINITIES WITH EVEN-TEMPERED BASIS SETS

Luís Henrique Wasilewski (PG) e Rogério Custodio (PQ)
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP
roger@iqm.unicamp.br

The determination of optimum basis functions becomes a difficult problem when the proposed set has a lot of functions. This problem is reduced if the ratio among two successive exponents is maintained constant. A set built like this has exponents that form a geometric progression and is called even-tempered basis set. The objective of this work is the development of even-tempered gaussian basis sets including diffuse and polarization functions and their use in the calculation of adiabatic electron affinities of small molecules.

The even-tempered basis set for each one of the atoms between H and Ca is defined for the optimization of the common ratios and initial terms of the geometric progression of gaussian exponents for each one of the s and p subsets. A Fortran program accomplishes the optimization of the common differences and initial terms of the arithmetic progression of the logarithms of exponents, according to the criterion of the minimum Hartree-Fock-Roothaan energy. All basis sets were increased with two diffuse functions in each s and p subsets. Four different theoretical approaches were tested. They are different combinations out of two different density functionals, B3LYP and B3PW91, and two different basis sets: aug-cc-pVTZ and the even-tempered basis sets obtained in this work.

AFINIDADE ELETRÔNICA DE ÂNIONS ALCÓXIDOS

Luiz Augusto G. de Souza^{1,2}(laugusto@iq.usp.br)(PG), Josefredo Pliego Jr.¹(PQ), Harald V. Linnert¹(PQ)

¹Instituto de Química - USP - Av. Prof. Lineu Prestes nº-748 Cx. Postal:26077, CEP:05513-970, Butantã São Paulo/SP

² Depto. de Química - UESB - Rua José Moreira Sobrinho s/n CEP:45200-000 Jequiezinho - Jequié/BA

O desenvolvimento recente de programas para o cálculo de estrutura eletrônica, vem permitindo estimar com precisão grandezas termoquímicas como calor de formação¹, afinidades protônicas², e particularmente neste trabalho a afinidade eletrônica de ânions. A lacuna de valores para afinidade eletrônica de muitas espécies químicas incentivou a estimativa desta grandeza para uma série de alcóxidos (C₁ a C₄), de acordo com a reação: RO⁻ → RO[•] + e⁻. Foi utilizada a metodologia *ab initio* G2³ em microcomputadores e estações de trabalho com o pacote computacional *Gaussian98*. Os resultados obtidos foram comparados aos valores experimentais disponíveis no NIST⁴, obtendo-se um desvio médio de 0,0702 eV para a série, revelando-se uma ferramenta promissora para a estimativa de afinidades eletrônicas. Os resultados podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1 Afinidades Eletrônicas obtidas com a metodologia G2 e NIST (eV)

reação	G2	NIST	Diferença
CH ₃ O ⁻ → CH ₃ O [•] + e ⁻	1,620	1,572	0,048
C ₂ H ₅ O ⁻ → C ₂ H ₅ O [•] + e ⁻	1,770	1,7120	0,058
<i>n</i> -C ₃ H ₇ O ⁻ → <i>n</i> -C ₃ H ₇ O [•] + e ⁻	1,804	-	-
<i>i</i> -C ₃ H ₇ O ⁻ → <i>i</i> -C ₃ H ₇ O [•] + e ⁻	1,956	-	-
<i>n</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ → <i>n</i> -C ₄ H ₉ O [•] + e ⁻	1,825	1,87	-0,045
<i>s</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ → <i>s</i> -C ₄ H ₉ O [•] + e ⁻	2,117	1,95	0,167
<i>i</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ → <i>i</i> -C ₄ H ₉ O [•] + e ⁻	1,902	-	-
<i>t</i> -C ₄ H ₉ O ⁻ → <i>t</i> -C ₄ H ₉ O [•] + e ⁻	2,032	1,9090	0,123

[1] de Souza, L. A. G., Pliego, J., Linnert, H. V., "Calor de formação de radicais alcóxidos por métodos *ab initio*", XXIV Reunião Anual da SBQ, 28 a 31 de maio de 2001, Livro de Resumos QT014, Poços de Caldas/MG.

[2] de Souza, L. A. G., Pliego, J., Linnert, H. V., "Afinidade protônica de ânions alcóxidos", XLI Congresso Brasileiro de Química, 24 a 27 de setembro de 2001, aceito para publicação na forma de poster, Porto Alegre/RS.

[3] Curtis, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W. e Pople, J. A. J. Chem. Phys. 1991, 94, 7221.

[4] H.Y. Afeefy, J.F. Liebman, and S.E. Stein, "Neutral Thermochemical Data" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. W.G. Mallard and P.J. Linstrom, February 2000, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).

AN *AB INITIO* LINEAR RESPONSE THEORY STUDY OF THE RAMAN SPECTRUM OF THE DITHIOSQUARATE ANION

Luiz E. R. Cordeiro (PG), Pedro A. M. Vazquez (PQ),

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, Campinas, CEP 13083-970, SP cordeiro@iqm.unicamp.br

The use of *ab initio* calculations of vibrational frequencies and infrared intensities as been made routine by most quantum chemistry computational packages and provides a very useful aid in the analysis and assignment of the observed bands. For Raman intensities, on the other hand, only the computation of static (i.e. frequency independent) Raman intensities is widely available and no information on the theoretical response of the intensity and depolarization ratio dispersion of each of the normal modes at different excitation laser lines used in the measurements is available. In this work we use the linear response theory (LRT), as implemented in the Dalton quantum chemistry program, to study the Raman spectrum of the gas phase dithiosquarate anion at several laser excitation lines. The infrared and Raman spectra of thallium dithiosquarate was recorded for the first time by Neto, Gonçalves, Santos and Sala and a theoretical vibrational analysis at the *ab initio* Hartree-Fock level was carried out to assign the observed bands. Of the eighteen active vibrational modes, only thirteen modes, corresponding to the in-plane vibrations were observed. In the present work the dynamic Raman intensities and depolarization ratios of the dithiosquarate anion were calculated at seven laser excitation wavelengths, these intensities were computed at the Hartree-Fock level of theory using the 6-31G* basis set following our previous results for the squarate anion Raman spectrum. The table bellow reports our results for the first five excitations and confirms the assignments made by Neto *et al.* The Raman spectrum of dithiosquarate is dominated by the strong intensity of the CC symmetric stretching band located at 1349 cm⁻¹, this band shows, also, the most intense response to the excitation frequency. The out-of-plane normal modes show null or very weak intensities even at wavelengths as shorter as 337 nm confirming the experimental observations. Further studies to account for the effect dynamic electronic correlation on the intensities at MP2/SOPPA and coupled cluster (CC2, CCSD) levels of theory are being carried out.

Obs.	Calc.	647 nm		632.7 nm		514.4 nm		488.8 nm		457.8 nm		Sym.
		Int.	dep.	Int.	dep.	Int.	dep.	Int.	dep.	Int.	dep.	
223	60	0.0	0.75	0.0	0.75	0.0	0.75	0.0	0.75	0.0	0.75	a ₂
	177	10.3	0.749	11.3	0.749	28.6	0.75	36.2	0.75	49.3	0.75	a ₁
	235	0.0	0.75	0.0	0.75	0.0	0.75	0.0	0.75	0.0	0.75	b ₁
248	253	0.2	0.75	0.2	0.75	0.5	0.75	0.6	0.75	0.85	0.75	b ₂
308	322	0.6	0.719	0.65	0.719	1.4	0.731	1.7	0.735	2.2	0.741	a ₁
501	514	0.9	0.75	1.0	0.75	3.3	0.75	4.6	0.75	7.3	0.75	b ₂
528	534	1.1	0.132	1.19	0.132	2.6	0.139	3.3	0.142	4.3	0.147	a ₁
	583	0.1	0.75	0.15	0.75	0.6	0.75	0.8	0.75	1.35	0.75	a ₂
	622	0.0	0.75	0.0	0.75	0.0	0.75	0.0	0.75	0.0	0.75	b ₁
737	813	0.2	0.75	0.3	0.75	0.9	0.75	1.2	0.75	1.8	0.75	b ₂
	866	0.2	0.75	0.2	0.75	0.4	0.75	0.6	0.75	0.8	0.75	a ₂
910	983	2.6	0.75	3.0	0.75	9.8	0.75	13.6	0.75	21.1	0.75	b ₂
940	1017	4.1	0.175	4.5	0.175	14.8	0.176	20.5	0.175	31.8	0.176	a ₁
1098	1294	28.4	0.601	32.5	0.601	125.1	0.598	181.8	0.597	303.4	0.595	a ₁
1087	1298	14.3	0.75	16.1	0.75	53.1	0.75	73.3	0.75	113.5	0.75	b ₂
1349	1506	88.7	0.131	100.4	0.131	344.4	0.134	481.4	0.135	758.9	0.136	a ₁
1634	1911	10.9	0.75	12.3	0.75	39.9	0.75	54.7	0.75	83.5	0.75	b ₂
1933	1965	7.9	0.267	8.9	0.268	28.3	0.278	38.3	0.282	57.5	0.287	a ₁

SEÇÕES DE CHOQUE ELÁSTICA E DE EXCITAÇÃO ROTACIONAL PARA COLISÕES ELÉTRON-N₂O

Luiz Eugênio Machado** (PQ), Lee Mu-Tao* (PQ), Ione Iga* (PQ)
e Luiz Marco Brescansin# (PQ)

** Departamento de Física, UFSCar, Rod. Washington Luiz Km 235,
CEP 13565-905, São Carlos, SP, e-mail: dlem@power.ufscar.br

* Departamento de Química, UFSCar, CEP 13565-905, São Carlos, SP

Instituto de Física Gleb-Wataghin, UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP

As colisões elétron-N₂O desempenham um papel importante em numerosos processos físicos e químicos. Por exemplo, este composto é importante para química da atmosfera superior onde ele pode participar do mecanismo da destruição da camada de Ozônio¹. Também, lasers de N₂O são usados como um padrão secundária em áreas de espectroscopia na região de 10 m, onde a frequência de lasers de CO₂ é inadequada².

Recentemente, aplicamos um potencial ótico complexo, formado pelas componentes estático-troca, e correlação-polarização para o estudo do espalhamento de elétrons por moléculas nas regiões de energias baixa e intermediária³. No presente trabalho, este modelo de potencial é aplicado para calcular seções de choque diferencial (DCS), integral (ICS) e de transferência de momento (MTCS) para espalhamento rotacionalmente elástico e inelástico de elétrons por N₂O no intervalo de energia de 1,5 a 30 eV. Os potenciais estático e de troca são gerados diretamente da função de onda do alvo calculada ao nível Hartree-Fock. As contribuições de correlação-polarização são geradas através de modelos de potencial livre de parâmetros ajustáveis, baseados na

aproximação de um gás de elétrons livres. As equações do espalhamento são resolvidas com o método iterativo variacional de Schwinger (SVIM) e a aproximação de rotação nuclear adiabática (ANR) é aplicada para calcular as seções de choque rotacionalmente resolvidas.

No SVIM, as funções de onda do elétron de espalhamento, assim como todas as matrizes, são expandidas em ondas parciais. Esta expansão é truncada em $l_{\max}=30$ e $m_{\max}=17$. Ondas parciais de momentos angulares mais altos são incluídas através de uma correção baseada na primeira aproximação de Born. A comparação entre nossos resultados e dados experimentais será apresentada no Simpósio.

1. Solomon S, *Rev. Geophys.* **37** 275 (1999).
2. Fox K E and Reid J, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2** 807 (1985).
3. Iga I, Lee M-T, Homem M G P, Machado L E and Brescansin L M, *Phys. Rev. A*, **61** 22708 (2000).

FAPESP, CNPq e FINEP-PADCT

RELATIVISTIC UNIVERSAL GAUSSIAN BASIS SET: DIRAC-FOCK-BREIT CALCULATIONS FOR SOME CLOSED SHELL ATOMIC SYSTEMS

Luiz Guilherme M. de Macedo (PG) e Albérico B. F. da 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, Brasil

*E-mail address: alberico@iqsc.sc.usp.br

Part of the phenomena in chemistry and physics of atoms and molecules have their origin in the finite speed of light and need to be described in the framework of relativistic quantum chemistry. A realistic model of a heavy finite nucleus and the radial solutions of the Dirac equation for an electron in a finite nucleus can be precisely presented by Gaussian-type functions (GTF's).

Our gaussian type function basis set satisfy the relativistic boundary conditions (finite nucleus, finite speed of light and kinetic balance at the non relativistic limit) and are generated directly from a relativistic environment. Our results of Dirac-Fock-Breit and Dirac-Fock-Coulomb energies for a number of closed shell atoms up to No (Be, Ne, Mg, Ar, Ca, Zn, Kr, Sr, Cd, Xe, Ba, Yb, Hg, Rn, Ra, No) and some negative ions (H⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, At⁻) show high accuracy when compared with numerical results.

DETERMINAÇÃO DE MÚLTIPLAS SOLUÇÕES HARTREE-FOCK (HF) USANDO O MÉTODO “GENERALIZED SIMULATED ANNEALING (GSA)”

L. A. C. Malbouisson♣ *(PQ), K. C. MUNDIM♣♣ ***(PQ), M. B. Martinez *(PQ),
Micael Dias de Andrade *(IC)

* Instituto de Física da UFBA ,Campus Universitário de Ondina ,Salvador, Bahia

** Instituto de Química da UnB , Asa Norte, Brasília – DF

♣ lmalboui@ufba.br, ♣♣ kcmundim@unb.br

Um aspecto central de todas as classes de problemas HF é que a equação básica do método, a equação HF, é uma equação de condição necessária para a ocorrência de extremos de um funcional num problema variacional e é uma equação *não-linear*. Assim, a equação HF admite, em princípio, múltiplas soluções (múltiplos extremos do funcional HF).

O procedimento usual de resolução da equação HF é o método do campo autoconsistente (SCF)^{1,2}. O algoritmo SCF é baseado em uma regra de ocupação orbital e é um esquema de linearização da equação HF, a cada ciclo do processo. Um outro método de resolução da equação HF é o Método Algébrico (MA)^{3,4}. Distintamente do SCF, o MA não usa regras de ocupação orbital e a equação íntegro-diferencial HF é apresentada na forma de um sistema de equações algébricas polinomiais não-lineares. Em ambos os métodos, é necessário caracterizar a natureza dos pontos de extremo encontrados aplicando, às soluções HF obtidas, critérios de estabilidade. Dentre os pontos de extremo do funcional HF o mínimo absoluto é a solução HF que melhor descreve o estado fundamental (no que concerne a energia) dentro da aproximação HF.

A *certeza* da determinação do mínimo absoluto HF demanda a obtenção de *todas* as soluções da equação. Esta não é uma tarefa simples mesmo para sistemas considerados pequenos e computacionalmente fora de questão nos dias atuais para problemas HF com um número maior de elétrons e/ou funções na base atômica.

Neste trabalho, propomos um novo procedimento para a determinação dos extremos do funcional HF baseado na otimização direta do funcional, isto é, sem a resolução da equação de condição necessária, a equação HF. Para isso, usamos o funcional HF e as equações de vínculos reescritos como funções em \mathbf{C}^N (\mathbf{R}^N para soluções reais) e empregamos, para obter os extremos HF, o algoritmo “Generalized Simulated Annealing (GSA)”⁵ que é um método estocástico de busca de extremos. Um aspecto importante dos métodos de busca de extremos do tipo “Simulated Annealing” é a possibilidade de obtenção do mínimo (ou máximo) absoluto mesmo quando existem muitos mínimos (ou máximos) locais no problema de extremos.

Os resultados são comparados com múltiplas soluções HF já obtidas para alguns sistemas moleculares pelos métodos SCF e MA. Como estratégia geral de obtenção das soluções HF um acoplamento dos algoritmos SCF, MA e GSA deverá ser construído.

1. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23** (1951), 69

2. J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys. **22** (1954), 571

3. L. A. C. Malbouisson, J. D. M. Vianna, J. Chim. Phys. **87** (1990), 2017

4. R. M. Teixeira Filho, L. A. C. Malbouisson, J. D. M. Vianna, J. Chim. Phys. **90** (1993), 1999

5. K. C. Mundim, C. Tsallis, I. Journal of Quantum Chemistry, **58** (1996), 373

MOMENTOS MULTIPOLARES DE MOLÉCULAS USANDO UM MÉTODO DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES MULTI- REFERÊNCIA

L. A. C. Malbouisson ♣ * (PQ), N. Makiuchi ♣♣ ** (PQ), M. B. Martinez * (PQ)

* Instituto de Física da UFBA ,Campus Universitário de Ondina ,Salvador,
Bahia

** Instituto de Física da UnB , Asa Norte, Brasília – DF

♣lmalbou@ufba.br; ♣♣nilo@fis.unb.br

Neste trabalho faz-se um estudo sobre momentos multipolares e propriedades elétricas de moléculas no estado fundamental. Usa-se um Método de Interação de Configurações Multi-referência ,construído com diversas soluções HF(de uma mesma classe de simetria de ponto e spin) como referências(MRHFCI). O método foi aplicado anteriormente no cálculo do momento de dipolo dos sistemas BH, FH e LiH com base atômica mínima obtendo-se funções de estado que dão energias comparáveis à s do cálculo CI-completo na mesma base atômica e fornecem com um reduzido número de configurações, valores para o momento de dipolo com desvios dos resultados experimentais da mesma ordem que os obtidos por uma variedade de métodos e cálculos recentes. Neste trabalho estendemos estas aplicações e empregamos o método na determinação de propriedades da molecula H₂O, outras moléculas do tipo AH e sistemas do tipo AB .

ESTUDO DE EFEITOS MULTICANAIS NA EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DA MOLÉCULA DE H₂ PARA OS ESTADOS B ¹Σ_u⁺, C ¹Π_u E E(F) ¹Σ_g⁺

Luiz Marco Brescansin[#] (PQ), Andréa Maria Machado^{**}(PG), Ana Marcia Alves Taveira[#](PG) e Lee Mu-Tao^{*} (PQ),

[#] Instituto de Física Gleb-Wataghin, UNICAMP, CEP 13083-970, Campinas, SP, e-mail bresca@ifi.unicamp.br

^{**} Instituto de Física de São Carlos, USP, Av. Dr. Carlos Botelho, 1465, CEP 13560-250, São Carlos, SP

^{*} Departamento de Química, UFSCar, Rod. Washington Luiz Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP

Apesar do progresso significativo alcançado durante as duas últimas décadas, o cálculo de seções de choque confiáveis para a excitação eletrônica de moléculas por impacto de elétrons permanece ainda um desafio. Mesmo para uma molécula simples como o H₂, resultados obtidos através de métodos que incluem efeitos multicanais¹⁻³ mostraram significativas discrepâncias quando comparados uns aos outros, bem como com os dados experimentais disponíveis. Portanto, a busca por novos métodos teóricos que possam fornecer seções de choque confiáveis constitui um assunto de grande interesse.

Neste trabalho, aplicamos o recém desenvolvido programa baseado no método de frações continuadas multicanal (MCF)⁴ ao cálculo de seções de choque de excitação para transições que levam aos estados excitados B ¹Σ_u⁺, C ¹Π_u e E(F) ¹Σ_g⁺ da molécula de H₂ por impacto de elétrons ao nível de acoplamento de 4-estados 5-canais (MCF-5C). Ao nosso conhecimento, o método da matriz-R ao nível de 7-estados (RM-7S) de Branchett *et al.* é o único estudo multicanal reportado na literatura para estas transições. Assim sendo, a comparação com os resultados

RM-7S e/ou dados experimentais disponíveis servirá de base para uma melhor análise acerca dos efeitos de acoplamento multicanal entre estados singletos para estas transições.

O MCF é um método numérico que resolve iterativamente a equação de espalhamento de Lippmann-Schwinger. Funções de base não são necessárias na descrição dos orbitais de espalhamento, e as funções de espalhamento convergidas bem como as matrizes-K correspondem à solução exata para um dado potencial de interação. A comparação entre nossos resultados e demais dados da literatura será apresentada no Simpósio.

1. S. E. Branchett, J. Tennyson e L. A. Morgan, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **23** 4625 (1990); **25** 3479 (1991).

2. S. D. Parker, C. W. McCurdy, T. N. Rescigno e B. H. Lengsfeld III, *Phys. Rev. A* **43** 3514 (1991).

3. C. S. Sartori e M. A. P. Lima, *Abstracts of Contributed Papers, XIX ICPEAC*, p.28 (1995).

4. J. Horáček e T. Sasakawa, *Phys. Rev. A*, **28** 2151 (1983).

FAPESP, CNPq e FINEP-PADCT

**NEURAL ASSISTED SIMPLEX OPTIMIZATION:
A NEW METHOD TO SEARCH GEOMETRIES
OF MOLECULAR SYSTEMS**

Luiz Roberto Marim (PG), Maurício Ruv Lemes (PG) e
Arnaldo Dal Pino Júnior (PQ)

Departamento de Física, Instituto Tecnológico da
Aeronáutica - Praça Marechal Eduardo Gomes, 50, São
José dos Campos-SP, 12228-900, Brazil
ruv@uol.com.br

We have introduced a new optimization method: Neural Assisted Simplex Optimization (NASO). NASO is based on the cooperation between Artificial Neural Networks and Downhill Simplex Method in Multidimensions (SIMPLEX) to predict candidate geometries to search for the ground-state geometries of molecular clusters.

Neural Networks learn the structure of small clusters from previously available total-energy calculations. Next, it uses its predictive power to select potential ground-state geometries for larger clusters. Finally, the selected clusters are submitted to SIMPLEX to achieve local optimization.

We have tested NASO to predict ground-state geometries of silicon clusters (Si_{10}). Our results clearly show that: (i) The Neural Network can be easily and quickly trained. (ii) NASO provides several low energy structures much faster than conventional Genetic Algorithm. (iii) NASO can be easily adapted to other optimization problems.

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA PARA MEDIDAS DE SEÇÕES DE CHOQUE PARA ELÉTRONS DE BAIXAS ENERGIAS ESPALHADOS ELASTICAMENTE POR ALVOS EM FASE GASOSA

Manoel Gustavo Petrucelli Homem[#] (PG) e Ione Iga[‡] (PQ)

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

[‡]Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil
e-mail: pmanuel@iris.ufscar.br

Neste trabalho reportamos o desenvolvimento de um espectrômetro para medidas de seções de choque diferenciais elásticas absolutas (SCDEA) para o espalhamento elástico de elétrons de baixas energias (10-100 eV) por alvos em fase gasosa com a aplicação da técnica de fluxo relativo¹. Medidas desta natureza são importantes para a verificação dos métodos teóricos usados no estudo de espalhamento de elétrons por moléculas além de serem necessárias para a compreensão de importantes fenômenos naturais e de interesse tecnológico². O sistema consiste em um arranjo de feixes cruzados onde um feixe de elétrons incide perpendicularmente sobre um feixe gasoso gerado por um capilar. O canhão de elétrons é formado por um filamento de tungstênio, por um elemento extrator do tipo triodo, por uma lente eletrostática tipo "aperture lens" de quatro elementos e por um par de fendas (janela e pupila) responsáveis pela definição do feixe³. Todas as partes críticas do sistema tais como lentes, fendas, capilar e regiões expostas ao feixe eletrônico são construídos em molibdênio e cobre OFHC de forma a minimizar efeitos espúrios devidos a contaminações ou superfícies oxidadas. Os elétrons espalhados são detectados por um channeltron após a filtragem dos elétrons que perderam energia ao alvo (colisões inelásticas) por um analisador do

tipo campo retardador⁴. A resolução do analisador é limitada pela distribuição em energia do feixe de elétrons incidente não monocromatizado, sendo tipicamente de 500 meV. A determinação da variação angular dos elétrons espalhados é permitida pela rotação do canhão de elétrons, fixo sobre uma mesa rotativa, ao redor do centro de colisão no intervalo de -90° a 90° com um resolução angular de cerca de 1°. Adicionalmente um conjunto de bobinas (Manchester magnetic angle changer)⁴ permite que as medidas da distribuição angular de elétrons espalhados se estendam até 180°. Isto se torna particularmente útil para a obtenção de seções de choque de transferência de momento. Detalhes do sistema desenvolvido e medidas de seções de choque mostrando seu desempenho serão apresentados durante a conferência.

1. S. K. Srivastava *et al.*, *J. Chem. Phys.* **63**, 2659 (1975).
2. A. Garscadden, *Z. Phys. D - At. Mol. Clusters* **24**, 97 (1992).
3. O. Klemperer and M. E. Barnett, "Electron Optics", 3^o Edition, Cambridge University Press (1971).
4. J. Arol Simpson, *Rev. Sci. Instrum.* **32** (12), 1283 (1961).
5. F. H. Read and J. M. Channing, *Rev. Sci. Instrum.* **76** (6), 2372 (1996).

FAPESP, CNPq, FINEP-PADCT e CAPES

A DEBYE-HÜCKEL MODEL FOR CALCULATING THE VISCOSITY OF BINARY STRONG ELECTROLYTE SOLUTIONS: THE OSMOTIC PRESSURE FRAMEWORK APPROACH

Manoel Joaquim da Cruz Esteves (PG), Márcio José Estillac de Mello Cardoso^{*} (PQ),
Oswaldo Esteves Barcia (PQ)

Laboratório de Físico-Química de Líquidos e Eletroquímica, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 411, Cidade Universitária, CEP 21949-900,

Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

^{*} e-mail: marcio@iq.ufrj.br

In this article we present a new model for correlating dynamic viscosity of binary strong electrolyte solutions. The proposed model is based on Eyring's absolute rate theory and the Debye-Hückel model for calculating the excess (electrostatic) free energy of activation of the viscous flow. In the present model we consider that the free energy of activation is the same as the thermodynamic free energy of the electrolyte solution. Appropriate modifications of the Eyring's absolute rate theory must be performed in order to taken into account the solvent as a continuous medium, as considered in the Debye-Hückel theory. This is accomplished by means of the osmotic-pressure framework for solutions. In this framework one adopts a thermodynamic potential which is considered as a function of the absolute temperature, pressure, number of moles of the solute species and chemical potential of the solvent. The proposed model contains two adjustable parameters which have been fitted by means of experimental viscosity data of the literature. The total number of 21 binary electrolyte systems (at 0.1 MPa and 25°C) with different solvents (water, methanol, ethanol and 1-butanol) have been studied. The calculated viscosity values are in good agreement with the experimental ones. The overall average mean relative standard deviation is 0.52%.

**DINÂMICA MOLECULAR DE SISTEMAS
IÔNICOS:
Modelos Polarizável e não Polarizável**

Marcello F Costa (PG) e Mauro C C Ribeiro (PQ)

Instituto de Química – USP
Dept. de Química Fundamental
Laboratório de Espectroscopia Molecular
(mcosta@iq.usp.br)

Um modelo polarizável para sistemas iônicos deve apresentar ao menos três características básicas: representar o efeito da vizinhança sobre a densidade de carga de um dado íon, seus parâmetros devem possuir fundamento físico de tal modo que possam ser obtidos através de métodos *ab initio* e o modelo deve ser rápido quando implementado em programas de computador.

Neste trabalho implementamos um modelo FC (Carga Flutuante) incorporado à Dinâmica Molecular (MD), onde os efeitos de polarização são introduzidos por meio de cargas parciais cujos valores se ajustam em cada passo da simulação de acordo com o potencial experimentado por um determinado íon devido ao ambiente em que se encontra.

Neste trabalho investigamos misturas de carbonatos alcalinos fundidos, os quais são utilizados como eletrólitos em *Fuel Cells*, utilizando modelos polarizáveis e não polarizáveis.

Nesta investigação o modelo FC apresenta uma característica fundamental num modelo polarizável, ou seja, ele representa a influência do ambiente sobre a densidade de carga do ânion.

Agradecimentos: à FAPESP e CNPq.

ESTUDO TEÓRICO DO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS PELOS RADICAIS LIVRES CH, CF, SiH E SiF NA FAIXA DE ENERGIA INTERMEDIÁRIA

Marcelo de Freitas Lima *(PG), Antonio Moreira de Cerqueira Sobrinho** (PG) e Lee Mu-Tao* (PQ)

* Departamento de Química, UFSCar, Rod. Washington Luiz Km 235, CEP 13565-905, São Carlos, SP, e-mail: mlima@dq.ufscar.br

** Departamento de Física, UFSCar, CEP 13565-905, São Carlos, SP

** Departamento de Física do Estado Sólido, UFBA, Salvador, BA

Atualmente, há um interesse muito grande em estudos de espalhamento de elétrons por moléculas. Este interesse se deve principalmente ao recente e rápido desenvolvimento de indústrias microeletrônicas. O conhecimento de diversas seções de choque, resultantes de colisões entre elétrons e várias moléculas, são importantes para a otimização de reatores. Entretanto, dentro do plasma reativo são formados radicais livres por interação de elétrons com moléculas. As seções de choque das interações de elétrons com essas espécies devem também ser levadas em conta na otimização de reatores. As medidas experimentais de tais seções de choques são ainda impraticáveis no momento devido à dificuldade de se gerar um feixe de radicais livres. Desta forma, o cálculo teórico se torna o único meio viável para a obtenção destas seções de choque. Neste trabalho, apresentamos um estudo teórico de espalhamento de elétrons pelos radicais CH, CF, SiH e SiF na faixa de energia compreendida entre 10 e 300 eV. Sabe-se que os radicais SiH, SiF e CF estão presentes nos reatores de plasmas. Por outro lado o radical CH apresenta-se na alta atmosfera terrestre e, portanto no estudo de processos reacionais atmosféricos, o conhecimento sobre suas seções de choque se torna necessário. Em nosso estudo, a interação do elétron de espalhamento com o alvo é descrita por um potencial

ótico complexo formado pelos componentes estático, troca, correlação-polarização e absorção. Os potenciais estático e de troca são gerados diretamente da função de onda do alvo, oriunda de cálculos Hartree-Fock. As contribuições de correlação-polarização e de absorção são geradas através de modelos de potencial livre de parâmetros ajustáveis. As equações do espalhamento são resolvidas pelo método variacional de Schwinger iterativo sendo que as funções de onda do elétron do espalhamento assim como todas matrizes são expandidas em ondas parciais em torno do centro de massa do alvo. Esta expansão é truncada a um certo $l_{\text{máx}}$ que varia entre 20 e 40 e um $m_{\text{máx}}$ variando entre 17 e 19. Contribuições das ondas parciais maiores são corrigidas através da primeira aproximação de Born.

1. *Plasma Processing of Materials: Scientific Opportunities and Technological Challenges*, Plasma Science Committee, Board on Physics and Astronomy, Committee on Physical Science, Mathematics and Applications, National Research Council, 1991. Academic Press, Washington D.C.

FAPESP, CNPq e CAPES

SEÇÕES DE CHOQUE DE PROCESSOS MÚLTIPLOS EM COLISÕES ÍON-ÁTOMO

Marcelo Fiori (PG)⁺, Alexandre B. da Rocha (PQ)⁺, Carlos Eduardo Bielschowsky (PQ)⁺⁺, Ginette Jalbert (PQ)⁺

⁺ LaCAM, IF-UFRJ, Cx.P. 68528, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

⁺⁺IQ-UFRJ, Departamento de Físico-Química, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
rocha@if.ufrj.br

PALAVRAS-CHAVE: Troca de carga, Ionização, Onda Distorcida

O estudo teórico de processos múltiplos em colisões íon-átomo constituem um desafio dado a dificuldade de descrever a correlação entre os elétrons que tem um papel muito importante nestes eventos. Entre os principais processos múltiplos podemos mencionar a dupla ionização e ionização mais excitação.

Neste trabalho estendemos um formalismo de ondas distorcidas do contínuo (CDW) [1,2], largamente utilizado para estudo de processos de captura, ionização e excitação simples, para descrever processos múltiplos, em particular, a dupla ionização do lítio e do hélio. Para tal, utilizamos duas aproximações: (A) uma em que os dois elétrons ejetados são distorcidos pelo projétil e outra (B), onde um dos elétrons é distorcido pelo projétil e outro (mais lento) é tratado pela primeira aproximação de Born. Além disso, pretendemos usar potenciais modelos na aproximação de eventos independentes, aproximação que é muito utilizada na literatura [3]. Comparamos os diferentes resultados obtidos com os demais resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

Referências:

[1] D.S.F. Crothers, J.F. McCann, J. Phys. B **16** (1983) 3229.

[2] M.R. Fiori, C. E. Bielschowsky, W. Cravero, Ginette Jalbert; Phys. Rev. A **63** (2001).

[3].D.S.F. Crothers, R. McCarroll, J.Phys.B **20** (1987) 2835; M.McCartney, Nucl. Instrum. Meth. B **155** (1999) 343.

SJBR: AN *AB INITIO* BASED APPROACH FOR OBTAINING INTERMOLECULAR POTENTIALS TO BE USED IN LIQUID SIMULATION



Marcelo Zaldini Hernandes (PG), Ricardo Luiz Longo (PQ)

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Av.
Prof. Luiz Freire, s/n, Cidade Universitária 50740-540, Recife - PE, Brazil
zaldini@npd.ufpe.br

The intermolecular interaction potential is the crux of any computer simulation of liquids and solutions. Thus, a methodology for obtaining intermolecular potentials based only upon theoretical data has been developed and implemented in a FORTRAN suite program called SJBR.

The choice for a purely theoretical method for obtaining the intermolecular potentials is due to the lack of experimental data for several molecular systems of interest in chemistry and biology. In the case of electronically excited molecules these experimental data are practically absent, thus the need for an *ab initio* approach.

For a general solute-solvent system, the first step involved in the SJBR procedure consists in determining the most appropriated structures to be used in the *ab initio* calculations of the interaction energies. This step is performed by the AGOA program, which explores the molecular electrostatic potential (MEP) of a polar solute or the supermolecule [Hernandes, da Silva and Longo, *JBCS*, submitted]. Once the solute-solvent structures have been established, *ab initio* calculations are performed and the intermolecular interaction energies are computed with BSSE corrections. From these results, SJBR performs a multidimensional fitting of the Lennard-Jones parameters (sigma and epsilon), yielding their optimal values for using with a specific solvent, in particular, water.

A stringent test was performed with the indol/water system. Monte Carlo simulations of this system with the SJBR set of parameters yielded impressive results, since it properly described the hydrogen bond (HB) patterns between the water molecules, in addition to the HB between water and the π -electronic system of indolic rings. Whereas, the OPLS parameters extracted from tryptophan aminoacid [Jorgensen and Tirado-Rives, *JACS*, 110:6, 1657-1666 (1988)] did not yielded an appropriate description of these HB's. These results are encouraging, since the SJBR procedure is fully automated and reproducible.

AB-INITIO DETERMINATION OF POLARIZABILITIES AND HYPERPOLARIZABILITIES OF BORATE IONS FRAGMENTS

Márcia Barsottelli Procópio (PG)^{1*}, Amary Cesar Ferreira (PQ)¹
¹Departamento de Química – ICEX – Universidade Federal de Minas Gerais
procopio@zeus.qui.ufmg.br

Theoretical methods and models for electric polarizabilities and hyperpolarizabilities of organic molecules and (bulk) materials have advanced greatly, due, mainly, the macroscopic electric properties of these materials appears to be directly correlated with a suitable microscopic description of their weak interacting molecular charge density¹. Bulk polarizabilities and hyperpolarizabilities of inorganic materials, on the other hand, have recently been approached from microscopic structure first principle with aid of a building-up principle based on the ionic group approximation².

We have carried on ab-initio electronic structure, molecular conformation and electric response calculation for the optical polarizability α and hyperpolarizabilities β and γ , for the borate fragments $[\text{BO}_3^{3-}]$, $[\text{BO}_4^{5-}]$, $[\text{B}_2\text{O}_5^{4-}]$, $[\text{B}_2\text{O}_6^{6-}]$, $[\text{B}_3\text{O}_6^{3-}]$ and $[\text{B}_3\text{O}_7^{5-}]$. Borates materials have been shown to possess optimal properties that make them excellent materials for use in non-linear optical devices³. The simplest sub-units $[\text{BO}_3^{3-}]$ and $[\text{BO}_4^{5-}]$ can combine each other by edges to form new anion cluster units that, with a suitable set of counterion, form the unit cell of the vast varied of borate minerals⁴. All computations we performed using DALTON program⁵; Hartree-Fock wave functions were employed for the geometry optimizations and analytical determination of α , β and γ . Dunning's cc-pVDZ atomic basis set, or equivalent, has been used throughout. A point charge model, Li and Na ions has been used as the counterions (ci). The results show that both α and γ increases as the counterion goes from a point charge model to the alkaline metal ions, potassium giving the largest values, a result that agrees with the cation polarizability scale. On the other hand α changes by a factor of about 2 in going from the covalent boric acid to the ionic potassium specie, whereas the changes in γ is more pronounced. The reason for that is the great contribution of the s and p Li, Na and K atomic orbital for the low-lying molecular orbitals of the whole molecule. This means that, as far the hyperpolarizabilities is considered, the ionic group approximation should not be overstressed. Comparing the results for BO_3^{3-} and BO_4^{5-} groups, their α and γ changes by a factor of about 2 and 5, respectively. This leads to the conclusion that cluster borate fragments of type $n[\text{BO}_3^{3-}]_m[\text{BO}_4^{5-}]$ will show γ (and also β) values scaling with m, for a fixed n. This is shown by the ab-initio γ for $[\text{B}_2\text{O}_5^{4-}] \oplus(\text{ci}) \equiv 2[\text{BO}_3^{3-}]:0[\text{BO}_4^{5-}] \times [\text{B}_2\text{O}_6^{6-}] \oplus(\text{ci}) \equiv 1[\text{BO}_3^{3-}]:1[\text{BO}_4^{5-}]$ and $[\text{B}_3\text{O}_6^{3-}]_3 \oplus(\text{ci}) \equiv [\text{BO}_3^{3-}]:0[\text{BO}_4^{5-}] \times [\text{B}_3\text{O}_7^{5-}] \oplus(\text{ci}) \equiv 2[\text{BO}_3^{3-}]:1[\text{BO}_4^{5-}]$.

(1) For instance, *Physics Today*, **47** (1994); *Science*, **286** (1999); (2) C.T. Chen, Y.C. Wu, A.D. Jiang, B.C. Wu, G.M. You, R.K. Li and S.J. Lin, *J. Opt. Am.*, **B6** (1989)16; (3) P. Becker, *Advanced Materials*, **10** (1998) 979; (4) P. C. Burns, J. D. Grice, F. C. Hawthorne, *The Canadian Mineralogist*, **33** (1995) 1131-1151; (5) T. Helgaker, K.L. Bak, H. Ågren, H.J.Å. Jensen, P. Jørgen, H. Koch, K. Mikkelsen, J. Olsen, K. Ruud, P.R. Taylor and O. Vahtras: " DALTON, a second-order MCSCF molecular property program," (1995).

ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF PAHs

Márcia M. C. Ferreira (PQ) and Rudolf Kiralj (PQ), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 13083-970, Brazil. marcia@iqm.unicamp.br

Many benzenoid polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are characterized by number of physical, chemical, biochemical and environmental properties. Some PAHs are toxic and even mutagens and cancerogens, while all of them are air, soil, water and food pollutants with tendency to accumulate in all media including living organisms. PAHs undergo chemical changes, especially if mediated by UV light; this can go up to enzymatic oxydation *via* mechanism of free radicals where PAHs turn into reactive epoxydes and polydiols,^{1,2} which then easily bind to DNA and other biological macromolecules. There are various studies on PAHs in environmental science at QSPR/SPR or even QSAR/SAR level. This work continues a recent study on 48 PAHs³ on several physico-chemical properties like boiling point, retention index, *n*-octanol/water coefficient, solubility, *n*-octanol/air coefficient, soil sorption, Henry' s law constant and bioconcentration factor. Various types of molecular descriptors were used as quantum-mechanical (semi-empirical ESP-PM3 charges, dipole moments), shape descriptors (number of rings, Conolly volumes and surfaces), aromaticity (PM3 resonance energy) and intermolecular interaction descriptors (crystal packing energy, water-PAH interaction energy). All physico-chemical properties showed high correlation with molecular descriptors. The full description of the properties is carried out by using Principal Component Analysis and the high-level prediction by Partial Least Squares Regression ($r > 0.9$). The detailed analysis of all the data will be discussed.

1 A. F. Lehner, J. Horn, J. W. Flesher, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **366** (1996) 203-217.

2 J. Jacob, *Pure Appl. Chem.*, **68** (1996) 301-308.

3 M. M. C. Ferreira, *Chemosphere*, **44** (2001) 125-146.

A COMBINED QUANTUM CHEMICAL, CHEMOMETRIC AND STRUCTURAL STUDY ON AROMATIC BONDS IN NUCLEOSIDES

Márcia M. C. Ferreira (PQ) and Rudolf Kiralj (PQ), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 13083-970, Brazil. marcia@iqm.unicamp.br

Rapid growth of life sciences including modifications of nucleic acids at atomic level¹, and also the exponential increase of number of nucleobase containing crystal structures necessarily is followed by various studies on both standard², non-standard and modified nucleobases. This work studies aromatic C-C, C-N and C-O bonds of seven standard², and more than forty non-standard and modified nucleobases. The best crystal structures (crystallographic $R < 6.0\%$, e.s.d.'s $< 0.005 \text{ \AA}$, published after 1974, no disorder) were retrieved from Cambridge Structural Database³ as source of high-quality experimental bond lengths d . Bond descriptors were calculated: Pauling π -bond order p_p , weighted π -bond order p_w (HOSE approach⁴), π -bond orders with maximal and overall packing effects p_{cr} and p_{cm} , number of non-hydrogen atoms around the bond n , and the sum of atomic numbers Q . Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA) were performed to study relationships among the bonds and variables. Partial Least Squares (PLS) were used to model and predict the bond lengths based upon the variables. Pauling potential curves, semi-empirical PM3 and *ab initio* HF 6-31G** were employed also for bond length calculation. PCA shows that the bond lengths of nucleobases are three-dimensional phenomena. There is a clear clustering of the bonds both in PCA and HCA due to the bond type and other structural characteristics. PLS ($r > 0.9$) and *ab initio* shows to predict/calculate d 's better than PM3 and Pauling potential curve. Detailed results will be discussed.

1 N. C. Chaudhuri, R. X-F. Ren, E. T. Kool, *Synlett* (1997) 341 - 347.

2 L. Clowney, S. C. Jain, A. R. Srinivasan, J. Westbrook, W. K. Olson, H. M. Berman *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 509 - 518.

3 F. H. Alen, O. Kennard, *Chem. Design Autom. News* **8** (1993) 31 - 37.

4 T. M. Krygowski, R. Anulewicz, J. Kruszewski, *Acta Cryst.* **B39** (1983) 732 - 739.

DETERMINAÇÃO TEÓRICA DE COEFICIENTES DE ATIVIDADE EM DILUIÇÃO INFINITA DE SOLUTOS EM SISTEMAS BINÁRIOS

Márcio de Oliveira Martins* (PG), Márcio José Estillac de Mello Cardoso (PQ) e Edilson Clemente da Silva (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ
CT, Bloco A, sala 408, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brasil
*marc.mart@uol.com.br

A diluição infinita é um caso especial de mistura de líquidos. Neste estado, a concentração do soluto tende a zero, enquanto a fração molar do solvente é muito próxima de um.

Coefficientes de atividade em diluição infinita (γ^∞) caracterizam o comportamento de uma única molécula completamente envolvida pelo solvente, o que implica em um máximo de não idealidade. Possuem grande importância nas engenharias química e de meio ambiente, pois, dentre outras aplicações, prestam-se à predição de equilíbrios vapor-líquido sobre toda a faixa de composição soluto-solvente e de como uma espécie química diluída se reparte entre duas fases imiscíveis entre si.

Existem vários métodos experimentais para a determinação de γ^∞ , sendo que eles se dividem em dois grandes grupos: diretos e indiretos. Em geral, os procedimentos não são simples e requerem condições muito específicas para que a propriedade de interesse seja determinada com acurácia.

Por tudo isto, torna-se importante a determinação teórica de γ^∞ . A partir das definições de Ben-Naim para o potencial químico e também para o processo de solvatação de uma molécula num solvente, obtém-se uma expressão que relaciona γ^∞ com energias livres de solvatação do soluto:

$$RT \ln \gamma_i^\infty = \Delta G_{1/2}^{\text{wh}} - \Delta G_{1/1}^{\text{wh}} + RT \ln \frac{\rho_2^0}{\rho_1^0}$$

onde os índices 1 e 2 referem-se ao soluto e ao solvente, respectivamente; ρ_i^0 é o número de moléculas por volume na respectiva substância pura; R é a constante dos gases e T, a temperatura em Kelvin.

Com o auxílio do modelo do contínuo polarizável (PCM), foram obtidos computacionalmente as energias livres de solvatação, tornando possível, juntamente com o uso de dados provenientes de modelos termodinâmico-estatísticos de solvatação, a determinação teórica de γ^∞ .

Tal situação permite investigar o escopo da aplicabilidade do PCM na determinação de energias livres de solvatação, visto que foram estudados vários solutos, abrangendo uma grande diversidade funcional, estrutural e de polaridade, em solventes também bastante distintos entre si.

**ESTUDO TEÓRICO DE ESTRUTURAS, PROPRIEDADES
TERMOQUÍMICAS E REAÇÕES DE FORMAÇÃO DOS ADUTOS
 H_3XBF_3 (X=N, P E As)**

Márcio de Oliveira Martins* (PG), Maria Cristina Rodrigues da Silva (PQ) e
Edilson Clemente da Silva (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ
CT, Bloco A, sala 408, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, Brasil

*marc.mart@uol.com.br

O conceito de ácido-base é central em química. Uma das definições, a de Lewis, define base como a espécie que, numa reação química, doa um par de elétrons para uma outra espécie com orbital vazio, a qual fica definida como ácido.

Assim sendo, uma reação de neutralização do tipo de Lewis consiste, basicamente, numa transferência eletrônica. Um exemplo clássico é a reação de formação dos adutos H_3XBF_3 (X = N, P ou As), onde XH_3 doa o par de elétrons isolados para o orbital 2p vazio do BF_3 . Portanto, XH_3 é a base e o BF_3 , o ácido de Lewis.

E são justamente esta reação e as propriedades estruturais e algumas propriedades termoquímicas destes adutos os objetos de estudo do presente trabalho. Com o auxílio de técnicas *ab initio*, fez-se cálculos com o objetivo de determinar o conformero de menor energia, no vácuo, bem como estabelecer os caminhos de reação de formação dos adutos. Portanto, quando foi possível, investigou-se de que forma a reação se dá, através de mudanças estruturais dos reagentes e do produto e as conseqüentes variações de energia que elas causam. Além disso, cálculos foram efetuados com o intuito de se obter as constantes de equilíbrio para as reações de neutralização bem como as constantes de velocidade delas. É importante também ressaltar que a escolha de três diferentes bases de Lewis de uma mesma família (NH_3 , PH_3 e AsH_3) possui como propósito verificar possíveis tendências típicas da periodicidade química.

Elastic scattering of low-energy electrons by CF_3Cl

Márcio Henrique Franco Bettega (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, Curitiba,
Paraná, CEP 81531-990 bettega@fisica.ufpr.br

The dissociative electron attachment of CF_3Cl has been subject of several studies. From the point of view of e^- -molecule collision, this process is related to the formation of a temporary state of the negative ion and its signature appears as structures in the collision cross sections known as shape resonances. In these studies, three resonances were found for energies up to 15 eV. Illenberger *et al.* [1] investigated the negative ion formation in CF_3Cl , and found that the molecule dissociated through electron attachment. They found peaks at 1.3 eV and 4.8 eV for the Cl^- fragment. They also found peaks at 3.9 eV, for the FCl^- fragment, at 4.1 eV, for the F^- fragment, and at 4.2 eV, for the CF_2Cl^- fragment. Jones [2] measured total cross section for e^- - CF_3Cl collision and found peaks at 2.0 eV and 5.94 eV. The lowest peak was associated to the A_1 symmetry and the higher peak was associated either to A_1 and E symmetries. Mann and Linder [3] investigated the elastic scattering and vibrational excitation for e^- - CF_3Cl collision. They found resonances belonging to the A_1 symmetry at 2.0 eV and 8.5 eV, and to the E symmetry at 5.5 eV. In previous studies [4] we published differential cross sections (DCS) for elastic scattering of electrons by CF_3Cl molecules obtained at the static-exchange approximation using the Schwinger multichannel (SMC) method [5] with pseudopotentials (SMCPP) [6]. Beyer *et al.* [7] used the R-matrix method to calculate elastic cross section for e^- - CF_3Cl at both static-exchange and static-exchange plus polarization approximations. They also found the shape resonances at 4.6 eV to the A_1 symmetry, at 9.4 eV to the E symmetry, and at 13.2 eV to the A_1 , the energies corresponding to the results obtained at the static-exchange approximation. In the present work we present results of a new round of calculations on e^- - CF_3Cl collision. To compute the cross sections we employed the SMCPP method at the fixed-nuclei static-exchange approximation. We calculated elastic integral, differential and momentum transfer cross sections for energies up to 50 eV. We compared our results with the available theoretical and experimental results and found in general good agreement. Through the symmetry decomposition of the integral cross section we assigned the shape resonances found in our cross section to the A_1 and E symmetries, in agreement with the conclusions of Illenberger *et al.* and Jones.

[1] E. Illenberger, H.-U. Scheunemann, H. Baumgärtel, *Chem. Phys.* **37**, 21 (1979).

[2] R. K. Jones, *J. Chem. Phys.* **84**, 813 (1986).

[3] A. Mann, F. Linder, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 1621 (1992).

[4] A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **59**, 879 (1999); A. P. P. Natalense, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, *Braz. J. Phys.* **31**, 15 (2001).

[5] K. Takatsuka, V. McKoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2473 (1981); *ibid.* **30**, 1734 (1984).

[6] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).

[7] T. Beyer, B. M. Nestmann, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **255**, 1 (2000); T. Beyer, B. M. Nestmann, S. D. Peyerimhoff, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 4657 (2000).

Repulsive and Attractive Interactions in Solvation Dynamics

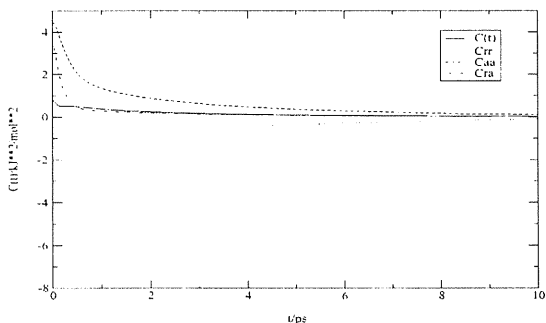
Márcio Marques Martins (PG), Hubert Stassen (PQ)

Grupo de Química Teórica
Instituto de Química - UFRGS
Porto Alegre - RS, CEP 91540-000
gullit@iq.ufrgs.br

The dynamical response of solvent molecules upon electronic excitation of a solute molecule is referred to as solvation dynamics (SD). Following common concepts, one might distinguish between dielectric (polar) and mechanical (non polar) SD. In this study, we report some of our results on mechanical SD for a model system containing an argon atom dissolved in liquid argon treated by molecular dynamics computer simulations [1]. Within linear response theory [2], SD can be expressed by the time correlation function (tcf) for fluctuations in the solvation energy defined by the difference between excited solute-solvent and ground state solute-solvent interactions. Using (12/6) Lennard-Jones potentials for modeling both interactions, the solvation energy is controlled by the choice of the potential well-depth ε and the size parameter σ . The Lennard-Jones potential describes repulsive intermolecular interactions proportional to r^{-12} whereas attractive interactions go with r^{-6} . Here, we have separated the solvation energy into its repulsive and attractive contribution. As a consequence, the SD tcf $C(t)$ splits into auto-correlations for repulsive interactions, $C_{rr}(t)$, auto-correlations for attractive interactions $C_{aa}(t)$ and a cross term between the two, $C_{ra}(t)$,

$$C(t) = C_{rr}(t) + C_{ra}(t) + C_{aa}(t).$$

We have computed these partial tcfs dependent on the density of the solution at constant critical temperature of 151 K. A typical situation is illustrated in the figure corresponding to typical liquid state densities with only the ε Lennard-Jones parameter being varied.



[1] Allen, M. P.; Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, 1987

[2] McQuarrie, D.A., *Statistical Mechanics*, Harper & Collins, 1976.

**ESTUDO TEÓRICO DE REAÇÕES CATALISADAS POR
ZEOLITAS SUBSTITUIDAS COM GALIO**

Márcio Soares Pereira (IC) e Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ)

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: marcio@chaer.iq.ufrj.br

A atividade catalítica de zeólitas está intimamente relacionada à presença em sua estrutura de sítios ácidos de Brønsted. Algumas modificações nas estruturas zeolíticas podem ser feitas, como a inclusão de espécies metálicas como galio e ferro, que modificam sua capacidade catalítica tanto em nível de atividade quanto de seletividade.

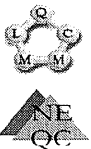
Algumas zeólitas modificadas com gálio têm sido usadas em processos como aromatização de parafinas leves (processo CYCLAR) resultando num aumento tanto de atividade quanto de seletividade. O papel do gálio nessas seqüências de reações ainda é obscuro, no entanto. Daí o interesse de se estudar reações catalisadas por zeólitas, e zeólitas modificadas.

Assim sendo, estão sendo estudadas as reações de desidrogenação de metano, etano, propano e isobutano e craqueamento de etano e propano com aglomerados do tipo T5 com gálio substituído isomorficamente (ocupando um sítio tetraédrico no lugar do alumínio). Os mecanismos das reações estudadas foram investigados em nível de cálculo DFT (B3LYP) usando a base 6-31G**.

Os resultados preliminares mostram que as estruturas dos estados de transição para a reação de desidrogenação de metano, etano e propano são do tipo iônica e semelhante a íons carbênio primário. A reação com isobutano, no entanto, apresenta um estado de transição semelhante a um íon carbênio terciário. Para a reação de craqueamento, o estado de transição observado é do tipo íon carbênio. Na reação de craqueamento de propano observam-se três canais de reação diferentes.

PREVISÃO DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DO POLI(HEXILTIOFENO) COM A AVALIAÇÃO DA REGIOSELETIVIDADE

Marcos Antônio. De Oliveira^{1,2,*}, Jean-Michel Pernaut²,
Hélio Ferreira. Dos Santos³ e Wagner Batista De Almeida^{1,2}
* oliveira@netuno.qui.ufmg.br



¹Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM),
²Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG),
Belo Horizonte, MG, 31.270-901, Brasil

³Núcleo de Estudos em Química Computacional (NEQC),
Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF),
Juiz de Fora, MG, 36.036-330, Brasil

Os politiofenos representam uma classe de polímeros conjugados muito versátil e seus derivados substituídos por cadeias alquiladas (poli(3-alkiltiofenos)), podem ser desenvolvidos para várias aplicações de acordo com a especificidade das cadeias principal e lateral ¹. Quando 3-alkiltiofenos são polimerizados, três tipos diferentes de acoplamento ocorrem: cabeça-cauda (HT), cabeça-cabeça (HH) e cauda-cauda (TT) ². O acoplamento mais comum, cerca de 70% a 80%, é do tipo HT. Existem quatro possíveis configurações no polímero, HT-HT, HT-HH, TT-HT, e TT-HH. As regioseletividades HT-HT e HH-TT, foram escolhidas para avaliação. Para unidades diméricas avaliamos a variação da cadeia lateral até atingir o ponto de saturação.

As propriedades eletrônicas (lacuna de energia) e estruturais para alkiltiofenos de uma até seis unidades monoméricas foram calculadas e por extrapolação predizemos o comportamento para os poli(alkiltiofenos). Os cálculos foram executados nos níveis HF e DFT com as aproximações local (SVWN), GGA (BLYP) e híbrida (B3LYP e B3P86), utilizando funções de base 6-31G e 6-31G* e apresentaram um bom acordo com o resultado experimental

1. Roncali J., J., Chem. Rev., **1992**, 92,711.
2. R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 904.

DIFERENÇAS ESTRUTURAIS ENTRE MIOTOXINA II E BOTHROPSTOXINA I.

Marcos Roberto Lourenzoni(PG), Richard John Ward(PQ) e Léo Degre ve(PQ).
Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química.
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São
Paulo, CEP: 14041-090 Ribeirão Preto, SP, Brasil.
lourenzoni@lycos.com

As fosfolipases A₂ (EC 3.1.1.4; PLA₂) são enzimas que catalisam a hidrólise das ligações éster na posição *sn*-2 de fosfolipídeos *sn*-3. Algumas PLA₂s, que não apresentam atividade catalítica, são isoladas do veneno de espécies de serpentes. Elas diferem das PLA₂s que possuem atividade pela presença de uma lisina na posição 49 (PLA₂s-lys49) no lugar de ácido aspártico. Embora as PLA₂s-Lys49 sejam incapazes de desenvolver atividade catalítica, elas interagem com membranas causando ruptura. Há indícios que a ruptura ocorre pela inserção da região C-terminal dentro da bicamada. Estas proteínas possuem uma ampla variedade de propriedades farmacológicas, incluindo miotoxicidade. Entre as PLA₂s-Lys49 estão as miotoxina II (mio-II) e bothropstoxina-I (bot-I) isoladas das serpentes *Bothrops asper* e *Bothrops jararacussu* respectivamente. A bot-I possui 96% de identidade com a mio-II. Entre as regiões que não apresentam identidade está a C-terminal o que torna estas duas proteínas um importante modelo de estudo dos determinantes estruturais que levam ao processo de danificação das membranas. A estrutura resultante de bot-I e mio-II, imersas em água foram, estudadas usando simulações de dinâmica molecular. Os sistemas são formados por uma proteína imersa em 14423 e 5966 moléculas de água perfazendo concentrações de água de 45,86 e 46,8 M respectivamente. O soluto, o solvente e o conjunto de interações foram modelados pelo campo de força GROMOS. As proteínas são mantidas em sua forma básica com o pH = 7 resultando na ionização de alguns grupos laterais. As simulações foram realizadas durante 0,2 ns com passo de integração de 1fs e temperatura 300K. As estruturas tridimensionais dessas proteínas são similares. As diferenças de resíduos na região C-terminal não são suficientes para ocasionar diferenças estruturais importantes nesta região. Entretanto orientações diferentes de alguns resíduos foram observadas. Uma das modificações mais importante é observada para a lisina 122 de mio-II que está voltada para a parte externa em bot-I e para a parte interna em mio-II. A localização desta lisina em bot-I difere da estrutura que foi resolvida experimentalmente. No entanto, resultados experimentais geram dúvidas a respeito da posição deste resíduo em bot-I.

INFLUÊNCIA DA REORIENTAÇÃO ROTACIONAL DE RESÍDUOS DE TRIPTOFANO E TIROSINA NA ESTRUTURA SECUNDÁRIA E TERCIÁRIA DE PEPTÍDEOS QUE POSSUEM ATIVIDADES BACTERICIDAS.

Marcos Roberto Lourenzoni(PG) e Léo Degre ve(PQ).

Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química.

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, CEP: 14041-090 Ribeirão Preto, SP, Brasil.

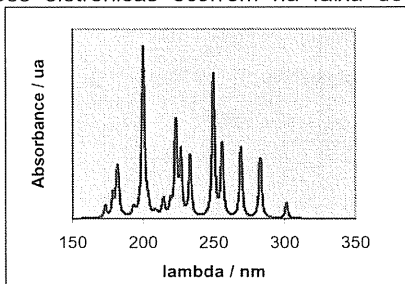
lourenzoni@lycos.com

A miotoxina II é uma fosfolipase A2 (PLA2) isolada do veneno da serpente *Bothrops asper* que possui uma lisina na posição 49. Estudos com um peptídeo sintético derivado da região 115-129 (p115-129) demonstraram um envolvimento direto desta região com ações citolítica e bactericida da proteína. Foi proposto que as ações de danos a membrana devem depender do caráter anfílico do peptídeo uma vez que ele possui resíduos catiônicos e hidrofóbicos. A substituição de três resíduos de tirosina, que formariam um cluster, por triptofano (p115-W3) resultou em um drástico acréscimo na atividade danosa à membrana. Portanto, a caracterização estrutural destes peptídeos em um meio similar ao biológico é de grande importância para o entendimento de como ocorre a relação estrutura-atividade. A determinação estrutural destes peptídeos em meio aquoso foi realizada via simulação pelo método da dinâmica molecular em sistemas formados por um peptídeo e 3713 moléculas de água (concentração da água de $49,32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e 6486 ($49,86 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) para p115-129 e p115-W3 respectivamente, a 300K. O pH do meio foi mantido em 7.0 o que implica que alguns grupos laterais sejam ionizados. O campo de força GROMOS foi utilizado não só para modelar o soluto e o solvente mas também as interações entre eles. O tempo total de simulação foi de 3 ns com passo de integração das equações de movimento de 2fs. Foi observado que os peptídeos apresentam uma estrutura linear instável. A instabilidade é maior para p115-W3 e está relacionada com a presença de triptofanos. A monitoração dos valores dos ângulos diedrais entre os carbonos alfa e beta, χ_1 , e entre os carbonos beta e gama, χ_2 , mostrou, variações mais rápidas e de maior amplitude para os triptofanos de p115-W3 do que para as tirosinas em p115-129. Estes resultados foram comparados com os obtidos por simulação dos aminoácidos triptofano, tirosina e fenilalanina em meio aquoso. As variações de χ_1 e χ_2 são cada vez mais lentas na ordem: tirosina > triptofano > fenilalanina. A instabilidade dos peptídeos devido à presença de resíduos de triptofano e tirosina está em concordância com as características de fluorescência destes resíduos uma vez que eles são fluoróforos naturais.

ESTUDO QUÂNTICO DO POLI-ÁLCOOL FURFURÍLICO POR MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS PM3/AM1

Marcos Roberto Ribas* (IC), Roberto Bertholdo (PG), Aldo José Gorgatti Zarbin (PQ) e Eduardo Lemos de Sá (PQ). (grey2099@quimica.ufpr.br)
Dep. de Química, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, CEP 81531-990
Curitiba-PR

Os chamados carbonos pirolíticos, como o carbono vítreo, apresentam um grande leque de aplicações, dentre as quais se destaca a sua utilização em baterias de íons de lítio, devido principalmente, à sua grande capacidade de intercalação deste elemento e seus altos valores de densidade de carga armazenada, muito superiores ao do grafite. Um dos polímeros utilizados como precursor na obtenção do carbono vítreo é o poli-álcool furfurílico (**PFA**)¹. Devido à poucas informações em nível molecular existentes sobre o **PFA**, um estudo mecânico-quântico de seus oligômeros, no estado reduzido ou após um processo de oxidação parcial, foi objetivando informações sobre sua estrutura molecular e eletrônica, incluindo as atribuições de seus sinais nos espectros experimentais de UV-visível. As geometrias dos oligômeros (até o nonâmero) acrescido de monômeros ligados em diversas posições da cadeia (com o objetivo de simular crescimento lateral do polímero) e das estruturas oxidadas (obtidas pelo acréscimo de grupos carbonila) do **PFA** foram otimizadas utilizando-se os hamiltonianos semi-empíricos **AM1/PM3 (MOPAC 6.0²)** calculados em um microcomputador padrão IBM-PC em ambiente FreeBSD. Os cálculos de interação de configuração (**CI-RHF-INDO/S**), considerando apenas as monoexcitações, foram executados em ambiente Windows NT (ArgusLab – Versão 2.0)³ ou em FreeBSD utilizando-se o programa **ZINDO**⁴. Os espectros simulados de oligômeros de **PFA** não exibem considerável dependência com o método de otimização de geometria (AM1 ou PM3) ou com a presença de crescimento lateral na cadeia principal, onde as primeiras transições eletrônicas ocorrem na faixa de 280 nm. A adição de grupos carbonila provoca o aparecimento de sinais abaixo de 300 nm.. A figura ao lado mostra o espectro eletrônico simulado para o nonâmero do **PFA** acrescido de grupos carbonila (formando uma dicetona) cuja geometria foi otimizada pelo método semi-empírico AM1. A primeira transição ocorre em 300 nm e a mais intensa em aproximadamente 200 nm, podendo ser caracterizadas como sendo do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.



- 1) R.T. Conley, I. Metil, J. Appl. Polym. Sci. **7** (1963), p.37
- 2) Stewart, J.J.P., J.Comp. Chem, **10** (1989) p.221
- 3) <http://www.planaria-software.com>
- 4) Ridley, Zerner, Theoret. Chim. Acta, **32** (1973) p.111

A QM/MM hybrid simulation of 5-hydroxy-tryptophan in solution

Marcos Serrou do Amaral (PG), Michel Loos (PQ), Amando Siuti Ito (PQ),

Departamento de Física Geral, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, CP 66318,
CEP 05315-970, São Paulo, Brazil
msamaral@usp.br

The non-natural amino acid 5-hydroxy-tryptophan has been proposed as an intrinsic fluorescence probe for protein structure, function, and dynamics. Relative to the natural fluorophore, tryptophan, 5-hydroxy-tryptophan has a red-shifted absorption edge, which permits selective photoexcitation of 5-hydroxy-tryptophan in the presence of tryptophan residues. In this work, we present results of QM/MM simulations of a 5-hydroxy-tryptophan molecule in a box of water, obtained by computational package THOR. Thereby, the 5-hydroxy-tryptophan is described quantum chemically applying the AM1 Semiempirical method while the water molecules are treated classically. The conformational behaviour of the dihedral angles χ_1 and χ_2 is discussed and absorption spectra are compared to calculated vacuum spectra and to experimental results.

Interaction energy and charge-transfer in Cytosine-Mg²⁺ A Quantum-Mechanics study

Maria Aparecida Prado (PG), Edgardo García (PQ) e Bernard Maignet (PQ)

Laboratório de Química Computacional - Instituto de Química, Universidade de Brasília,

C. P. 4478, CEP 70 970 - 900, Brasília - DF e-mail: maprado@unb.br

Recently it was discovered that some deoxyribozymes have higher catalytic efficiency than ribozymes. Two types of deoxyribozymes are described in the literature. One strongly dependent on divalent metal ions and other on spermine concentrations. The structure and biological activity of nucleic acids show wide variations with ion concentrations in the environment. The interaction of divalent metal ions, such as Mg²⁺, has a important role in biocatalysis. In this work we explore theoretical models to describe the energetic of nucleic basis-metal interactions. The system used in our calculations consists of different spatial positions for cytosine interacting with Mg²⁺. Calculations were performed at *ab initio* and semi-empirical levels with SCF procedures implements in Gaussian98 software. The interaction energies and charge transfer were evaluated at the HF, B3LYP, PM3 and electron correlation methods (MP2, QCI and CC) using the 6-31+G(d) and 6-311++G(2d,2p) basis sets. Results show that lowest energy positions obtained by using HF, B3LYP and PM3 are discordant, even in a qualitative way, from the ones obtained by electron correlation methods, suggesting that the system is not well represented by a single-determinant reference function. The QCI procedure has shown more consistence than the CC method regarding active space window variations (6% to 62% reference electrons). Also charge-transfer effects on the Mg²⁺ ion have been investigated at semi-empirical, HF, MP2 and DFT levels. All results lead to the conclusion that charge-transfer is considerable but their values present wild variations among the methods.

THE NEURAL NETWORK AND QUANTUM-CHEMICAL DESCRIPTORS APPLIED TO SAR/QSAR STUDIES

Maria Cristina A. Costa (PQ) and Yuji Takahata (PQ)
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, CEP 13081-
970, Campinas-SP
cristina@iqm.unicamp.br

Neural networks (NN) have been found to be suitable for data processing in which the relationship between the cause and its effects cannot be exactly defined. Thus, its use in biology-related responses is suggested.

In the present work, we intend to compare NN with Pattern Recognition (PR) methods, like Principal Components Analysis (PCA) and Hierarchical grouping (Hier), in order to estimate the capability of NN in the Structure-Activity Relationship studies. On top of this, we try to evaluate SAR using only quantum-chemical descriptors. In our previous SAR/QSAR studies, we used not only quantum-chemical descriptors but also other physico-chemical parameters such as molecular volume and LogP. We want to know if an appropriate choice of the quantum-chemical descriptors is sufficient to describe the activity/inactivity of a series of natural neolignan analogues against *leishmania donovani*. The quantum-chemical descriptors of the compounds were calculated with *ab initio* Hartree-Fock method in the Gaussian 98 computational package, with the basis set 6-31G**. The calculated molecular properties include, atomic charges, occupied and unoccupied molecular orbital energies, differences of some of the molecular orbital energies and bond orders over all bonds that comprise the basic skeleton of the compounds.

The results showed that: 1) The chosen physico-chemical descriptors were capable of separating the compounds into high and low activity ones when the PR methods were applied with 87% of correct classification; 2) The NN method showed 100% correct classification for "Recall" process, while it showed 65% correct classification when "leave-one-out" cross-validation was performed. The inclusion of the molecular volume did not improve the results. It indicates that a search of better quantum-chemical descriptors is in order to improve the quality of predictive capability of NN method.

A STUDY OF THRESHOLD PHOTOIONISATION IN BORON TRIFLUORIDE

M. C. A. Lopes (PQ), A. J. Yencha (PQ), G. C. King (PQ)

Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora - MG, CEP 36036-330, Brazil, e-mail: criss@fisica.ufjf.br

The threshold photoelectron (TPE) spectrum of boron trifluoride has been recorded at good resolution (~ 10 meV at 16 eV to ~ 45 meV at 37 eV) using synchrotron radiation and a penetrating-field electron spectrometer over the photon energy range (15-37 eV) encompassing the outer valence ionization region (see Fig. 1). The TPE spectrum is characterized by the formation of six ionic states of BF_3^+ lying between 16 and 22 eV and broad features to higher energy. It has been shown that vibronic coupling plays a major role in the formation of many of the ionic states of BF_3^+ as displayed in conventional photoelectron spectra. It is well known that a threshold photoelectron spectra of molecules gives a different perspective of ionization and very often yields new information on the ionic states of molecules. We thus decided to investigate the ionic states of BF_3^+ with the goal of gaining more information about vibronic coupling in this interesting and important molecular ion.

The comparison between TPE spectrum and the 25 eV PE spectrum of BF_3 obtained by D.M.P. Holland et al. (*Chem. Phys.* 226, 351 (1988)) over the energy region of the six outer valence states of BF_3^+ shows substantial differences below about 19 eV. Those differences are associated essentially with autoionization phenomenon in the TPE spectrum. Three prominent peaks with some structure evident and a well-resolved series of peaks at binding energies ≥ 18 eV can be seen from the overlaying comparison between the TPE and PE spectrum. All of these features are attributed to the autoionization of Rydberg states into one of the three electronic states of BF_3^+ . Three broad features in the "autoionization spectrum" correspond to features of the adjacent ionic state bands while the peak structures ≥ 18 eV are assigned to vibrational structure of a Rydberg state converging on the $\text{C } ^2\text{A}_2^+$ ionic state that is observed by autoionization into essentially the high-energy continuum tail of the $\text{B } ^2\text{E}^+$ state of BF_3^+ .

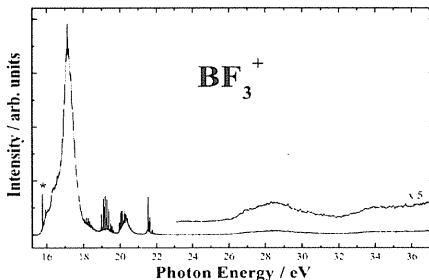


Fig. 1. Threshold photoelectron spectrum of BF_3 .

Estrutura Eletrônica dos Estados Iônicos do Formaldeído

Maria Cristina Rodrigues da Silva (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ

Rio de Janeiro, RJ, 21949-900

mcrsilva@iq.ufrj.br

O objetivo do presente trabalho é o de efetuar uma investigação teórica dos processos que ocorrem quando uma espécie química é ionizada. O formaldeído foi escolhido como caso de estudo devido ao pequeno número de átomos desta espécie e à existência de farta quantidade de dados experimentais. Os resultados aqui apresentados dizem respeito à primeira etapa do trabalho que consiste na determinação da metodologia de cálculo mais adequada para este tipo de investigação.

Cálculos *ab initio* em diversos níveis de teoria foram utilizados para investigar e caracterizar os estados eletrônicos na região de valência do cátion formaldeído. Propriedades como geometrias de equilíbrio e frequências vibracionais do estado fundamental da molécula neutra (1A_1) e dos estados eletrônicos de mais baixa energia do cátion formaldeído (2B_2 , 2A_1 e 2B_1) foram calculadas em nível HF, CIS, CID, CISD, QCISD, CCSD, MP2 e MP4 utilizando-se cinco conjuntos distintos de funções de base. Os resultados indicam que os métodos QCISD e CCSD, quando acrescidos de excitações triplas, são os que melhor reproduzem os dados experimentais disponíveis. Os três primeiros potenciais de ionização, por exemplo, são reproduzidos com erros relativos pequenos. A geometria de equilíbrio da molécula neutra também é satisfatoriamente descrita por estes métodos desde que bases extensas (incluindo funções difusas e de polarização) sejam utilizadas. Os resultados obtidos evidenciam as mudanças estruturais que ocorrem no processo de ionização do formaldeído e os efeitos causados por estas mudanças sobre as frequências vibracionais dos estados iônicos considerados. De posse dessas informações é possível realizar-se uma interpretação inequívoca do espectro de fotoelétron do formaldeído.

AB INITIO CALCULATION ON (R,S)DICHLOROBIS(SEC-BUTYLCYCLOPENTADIENYL)TITANIUM(IV)

Maria Teresa P. Gambardella (PQ)^{1*}, Ademir J. Camargo (PG)¹, Regina Helena A. Santos (PQ)¹, Stanlei I. Klein (PQ)², Brasília C. A. Pereira (PG)²

¹Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, 13560-250 São Carlos, SP, Brasil. ²Instituto de Química de Araraquara, UNESP, CP 355, 14.800-900 Araraquara, SP, Brasil

*teca@iqsc.sc.usp.br

Ab initio calculations using Hartree - Fock and density functional theory was carried out on a new complex: (R,S)DICHLOROBIS(SEC-BUTYLCYCLOPENTADIENYL)TITANIUM(IV) (fig. 1). Both Hartree-Fock and DFT/B3LYP were performed using the standard split-valence basis set augmented with a single set of polarization functions on heavy atoms (6-31G*) using Gaussian 98 RevA.6 running on a Silicon Graphic Origin 2000, requesting two processors and 750 MB of dynamic memory. There is a good agreement between theoretical, at the B3LYP/6-31G* level of theory, and X-ray data. The absolute average error observed for interatomic distances involving the Ti atom is 0.05Å and that between carbon atoms in the cyclopentadienyl ring is less than 0.06Å. The worst agreement is found for the sec-butyl group with an absolute average error of 0.125Å. It is worth noting that in the crystal the sec-butyl group has disorder which may account for the high absolute average error. The charges derived from Natural Population Analysis (NPA) show that the Ti atom presents the most positive value (1.56) suggesting a charge transfer between Ti and pentadienyl ring. The gap of 10.366 eV between LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital) and HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) calculated at the HF/6-31G* level of theory suggests that the compound is to be an isolator. The calculated infrared spectrum at the B3LYP/6-31G* level of theory shows that the (sec-butyl-C₅H₄)₂TiCl₂ with symmetry C_s presents 135 vibrational modes, all allowed by symmetry. This is in good agreement with the experimental FT-IR data.

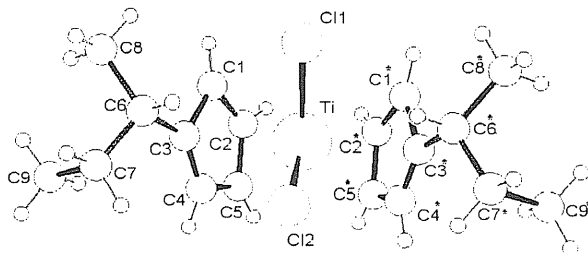


Figure 1. (sec-butyl-C₅H₄)₂TiCl₂

**Ca⁺² AND Mg⁺² BINDING TO LINEAR
POLYNUCLEOTIDES: COMPARING THEORY
AND EXPERIMENT**

Mariana G. Vazquez (IC) & Marcelo A. Fossey (PQ)
Departamento de Física / IBILCE / UNESP.
15054-000 – São José do Rio Preto ,SP. Brasil
marcelo@df.ibilce.unesp.br

The interaction between biological macromolecules and different kinds of ligands is strongly affected by the physical and chemical conditions of the medium. In cases of aqueous solutions containing charged biopolymers (polyelectrolites), the interaction with charged ligands, is mainly electrostatic. It has been observed that the ionic environment is responsible for the modulation of several biological phenomena on which the interaction between ligands and nucleic acids occurs. This paper shows a comparison between experimental and theoretical data, the latter are derived from the Non Linear Poisson-Boltzmann Equation (NLPE). The results obtained from the theoretical pattern help to understand how electrostatic and entropic contributions lead to ionic selectivity. Through the studies of the thermodynamic competition between mono and divalent ions on the linkage with native nucleic acids, along with the analysis of the data from experiments of competition between Na⁺/Ca⁺² and Li⁺/Ca⁺², and between Na⁺/Mg⁺² and Li⁺/Mg⁺², performed on temperatures of 15°C, 25°C, 35°C, and 45°C, it was possible to calculate the non electrostatic component of the competitions between the mono and divalent ions on the linkage with the nucleic acid.

Support: FAPESP

ELECTRONIC STATES IN SUPERCRITICAL POLAR FLUIDS

Mariano Galvagno^a(PG), Munir S. Skaf^c(PQ), Daniel Laria^{a,b}(PQ)

- a)* Unidad Actividad Química. Comisión Nacional de Energía Atómica Avenida Libertador 8250, 1429, Buenos Aires (Argentina).
- b)* Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física e INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires Ciudad Universitaria, Pabellón II, 1428, Buenos Aires (Argentina)
- c)* Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Cx.P. 6154, UNICAMP. Campinas-SP, 13083-970

dhlaria@cnea.gov.ar

We have performed Path-Integral Molecular Dynamics (PIMD) experiments to investigate the nature of the quantum states of an excess electron dissolved in supercritical water and ammonia, in a wide range of solvent densities. When compared at similar reduced temperatures and densities, we have found that the extents of the electron localization are always more pronounced in water than in ammonia. For low density states, the response of the environments to the presence of the electron leads to important inhomogeneities in the solvent density fields in the vicinity of the quantum solute, which in turn induces a more spatially compact state for the electron than those obtained in non-polar solvents. From a selected set of configurations taken from the PIMD run, we have computed the electron eigenstates and eigenvalues using a plane-wave expansion of the electron density. We also analyze the results for the density of states and the optical absorption spectra which are found to be in agreement with the temperature and density trends exhibited by experimental data for these quantities.

CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DO ESTADO FUNDAMENTAL ($X^2\Pi$) E DO PRIMEIRO ESTADO EXCITADO ($^2\Sigma^+$) DA MOLÉCULA CaB

Marina Pelegrini (PG)^{*}, Orlando Roberto-Neto (PQ)[†] e Francisco Bolivar Correto Machado (PQ)^{*}

^{*}Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 12228-900, São José dos Campos, SP, Brasil (marinape@icf.ita.cta.br)

[†]Instituto de Estudos Avançados, Centro Técnico Aeroespacial, 12228-840, São José dos Campos, SP, Brasil

Até onde sabemos, a caracterização da espécie CaB não é objeto de nenhum estudo, tanto experimental como teórico, embora, existam estudos teóricos das moléculas isovalentes, BeB [1,2] e MgB [2]. Além de sua caracterização, uma análise comparativa de sua estrutura eletrônica com as espécies isovalentes, BeB e MgB, também motiva a realização deste estudo.

Este trabalho tem como objetivo caracterizar os dois primeiros estados eletrônicos da espécie CaB, $X^2\Pi$ e $^2\Sigma^+$, os quais, de acordo com as Regras de Wigner e Witmer, no limite dos átomos separados, correspondem ao primeiro canal de dissociação: Ca (1S_0) + B (2P_u). Para tal, utilizou-se o método interação de configurações com excitações simples e duplas a partir de um conjunto de referências (MRSDCI) e o conjunto de funções base 6-311G++(3df,3pd) no Ca e no B. Para cada estado, o conjunto de referência é constituído de todas as configurações com coeficientes $\geq 0,03$ em toda a região do potencial, e os orbitais moleculares utilizados na expansão da função de onda são aqueles obtidos pelo método ROHF, com espaço virtual modificado pelo método "k-orbital", calculado para o estado $X^2\Pi$. As funções de onda finais são constituídas por todas as configurações selecionadas por teoria de perturbação com limiar de energia igual a 10^{-7} hartrees. Cálculos foram realizados correlacionando tanto os elétrons de valência, como também os elétrons 3s e 3p do Ca. Curvas de energia potencial, momentos de dipolo, frequências vibracionais e várias constantes espectroscópicas foram obtidas.

Como obtido para as espécies BeB e MgB, o estado fundamental da molécula CaB é o estado $^2\Pi$. Na Tabela abaixo estão alguns resultados de várias constantes espectroscópicas calculadas usando a aproximação do caroço congelado para a molécula CaB, juntamente com os resultados obtidos para a molécula BeB [1,2] e para a molécula MgB [2].

	BeB [1,2] ¹		MgB [2] ²		CaB (Este Trab.)	
	$X^2\Pi$	$A^2\Sigma^+$	$X^2\Pi$	$A^2\Sigma^+$	$X^2\Pi$	$A^2\Sigma^+$
R_e (Å)	1,962 (1,934)	2,113 (2,107)	2,390	2,775	2,683	3,096
T_e (cm ⁻¹)	0,0	3218 (3406)	0,0	3183	0,0	4546
D_e (eV)	(0,86)	(0,48)			0,62	0,09

¹Valores entre parênteses obtidos da Ref. [1] = MRSDCI/Be(14s7p2d1f)/[8s5p2d1f]B(13s7p3d1f)/[7s4p3d1f]

²Ref. [2] = QCISD(T)/6-311+G(2df)

[1] F. R. Ornellas e A. R. S. Valentim, J. Phys. Chem., **98**, 12570 (1994).

[2] A. I. Boldyrev, N. Gonzales e J. Simons, J. Phys. Chem., **98**, 9931 (1994). (FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP)

**EFEITO CRUCIAL DA HIDRATAÇÃO NO MODELO PARA A
INTERAÇÃO ENTRE O ANTIEPILÉPTICO VIGABATRIN E O
GRUPO PROSTÉTICO**

Mario Giambiagi¹ (PQ), Myriam S. de Giambiagi¹ (PQ), Marçal de Oliveira Neto²
(PQ)

¹ Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Dr. Xavier Sigaud 150, 22290-
180,RJ

E-mail mar@cbpf.br, rio@cbpf.br

² Departamento de Química, UnB, Campus Universitário Asa Norte, 70910-900,
DF

E-mail marcal@unb.br

Estuda-se a exequibilidade de um modelo para o primeiro estágio da interação entre o antiepiléptico VGB (γ -vinil GABA) e o grupo prostético PLP (piridoxal fosfato). Neste modelo, a ligação C,H do VGB está orientada na direção do centro do anel do PLP previamente à formação de uma base de Schiff entre eles. Simula-se a hidratação através de mecânica molecular primeiro e dinâmica molecular após, ambas com o campo de forças Amber. Mostra-se que a primeira camada de hidratação, de seis moléculas de água, tem um papel crucial. Pontes de hidrogênio são formadas entre elas e a) o grupo carboxila do VGB; b) o grupo fosfato do PLP. Os índices MO (de orbitais moleculares) de três centros correspondentes a essas ligações têm valores significativos.

ORGANIC POROUS STRUCTURES FORMATION STUDIED BY QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

Mariza Grassi (PQ), Alvaro Antonio Alencar de Queiroz (PQ)

Escola Federal de Engenharia de Itajubá - EFEI
Departamento de Física e Química/Instituto de Ciências.
Av. BPS, 1303, CEP: 37500-903, Itajubá-MG, Brasil.
E-mail: alencar@efei.br

Recently an increase interest have been devoted to the obtention of organic nanoporous structures for use as catalysts in many processes for chemical, fuel conversion and pollution abatement. In addition to their use as shape-selective catalysts, nanoporous solids exhibit adsorption and ion-exchange properties useful for a wide variety of advanced technological processes, including environmental pollution control, design of new structural composites, and novel electronic, optical, and magnetic devices. An important precursor of the organic porous structures is the sulfonated polystyrene (PS) an organic polymer used principally as a cation-exchange. A prodigality of papers already exists concerning the various ways in which organic porous structures may be obtained from the PS charge transfer complex, PS:M, where M is a cation metallic complexed in the organic matrix. In spite of several investigations about the synthesis, characterization and the technological applications of the PS nanoporous structures, as far as the authors are aware, no quantum chemical calculations about the influence of the metal ion on organic structure in the porous size domains have reported till the moment. Quantum chemical calculations can provide reliable information on the stereo and the electronic structures of molecular complexes involved in the formation of nanoporous structures. Full geometry optimizations were performed for obtaining the stable structures of the free PS and the PS:M ($M=Fe^{+2}$, Cu^{+2} , Zn^{+2}) CT complexes. The geometrical parameters were preliminary optimized by using the MNDO molecular orbital method. The total energy was calculated by using a *ab initio* molecular orbital method based on the restricted Hartree-Fock (RHF) technique with an STO-3G basis set for the geometry obtained by the MNDO method. The energy gradient was used for all the optimizations. The Gaussian 82 program package was used for *ab initio* calculations and MOPAC version 5.0 was used for MNDO calculations. The PS-M structures were obtained by direct minimization of the total energies in a classical molecular mechanic methods with respect to all geometric variables, i.e. bond lengths and angles. Where necessary several starting structures were used to achieve convergence. The output includes the optimized geometry, molecular orbital energies (eigenvalues) and total electronic energy as well as orbital population. The calculated band gap (HOMO/LUMO differences) is in good agreement with experimental results. The porous size domains determined by scanning electron microscopy (SEM) data and theoretical calculation are in good agreement.

AB INITIO STUDY OF THE EXCITATION SPECTRA OF N₂-He y CO-He

Mary Salazar* (PQ), José L. Paz (PQ) y Antonio Hernández (PQ)
Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apdo.89000,
Caracas-Venezuela

The interest in the dynamics and structure of van der Waals (vdW) complexes in their ground and electronic excited states is based in the need to obtain detail information on their interaction potentials and spectroscopic properties. In the present study 4th order Møller-Plesset perturbation theory (MP4) is used to calculate the interaction potential for CO...He and N₂...He vdW dimers in the supermolecule approximation, using atomic basis sets designed to reproduce electric properties of atoms and small molecules very accurately. In order to maximize the dispersion energy, the atom-centered basis sets are complemented with bond functions located in the middle of the vdW bond along the line joining the center of mass of the two subsystems.

These studies predicted the excitation spectrum of N₂-He, in its ground state geometry, with the following characteristics: the N₂(B³Π_g)-He(¹S) interaction presented R_e=3.18 Å, D_e=39.89 cm⁻¹ and D₀=15.46cm⁻¹ for N₂(A'¹)-He(S) and R_e=3.29 Å, D_e=29.11 cm⁻¹ and D₀ =8.55 cm⁻¹ for the N₂(³A'¹)-He(¹S) electronic state. For the N₂(a¹Π_g)-He(¹S) interaction we found R_e=3.12 Å, D_e=45.73 cm⁻¹, and D₀=20.13 cm⁻¹ for N₂(A'¹)-He(S) and R_e=3.31 Å, D_e=28.68 cm⁻¹ and D₀=9.80 cm⁻¹ for the N₂(¹A'¹)-He(¹S) electronic state, respectively. These studies also predicted the excitation spectrum of CO-He, in its ground state geometry, with the following characteristics: The CO(a³Π)-He(¹S) interaction presented R_e=3.47Å, D_e=22.87cm⁻¹ and D₀=6.07cm⁻¹ for CO(³A'¹)-He(S) and R_e=3.41 Å, D_e=24.90 cm⁻¹ and D₀=7.46 cm⁻¹ for the CO(³A'¹)-He(S) electronic state, respectively. For the CO(A¹Π)-He(¹S) interaction we found R_e=3.49 Å, D_e=20.92cm⁻¹ and D₀=5.05 cm⁻¹ for CO(¹A'¹)-He(S) and R_e=3.37 Å, D_e=27.21 cm⁻¹ and D₀=8.24 cm⁻¹ for the CO(¹A'¹)-He(S) electronic state, respectively.

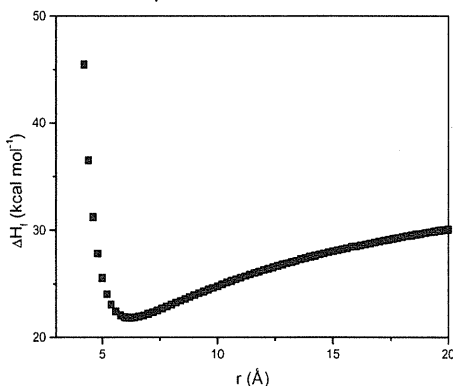
*msalazar@usb.ve

THEORETICAL STUDY OF THE STABILITY OF THE CHARGE TRANSFER COMPLEX 9-VINYLCARBAZOLE/*P*-CHLORANIL

Mauricio dos Santos Matos (PQ)

Universidade Federal de Uberlândia - Instituto de Química - Campus Santa Mônica-Bloco 1D, Av. João Naves de Ávila, 2160-B. Santa Mônica- Uberlândia-MG. E-mail: maumatos@hotmail.com

Charge transfer (CT) complexations play an important role in biological systems whereas the functionality of bioactive compounds depends on their ability to form molecular complexes with bioreceptors. Recently several studies about charge transfer interactions have been carried out using theoretical calculations as support to microscopic discussions and mechanistic propositions.



In this work, the formation and stability of the charge transfer complex formed between 9-vinylcarbazole and *p*-chloranil are investigated. The calculations were performed with PM3 method implemented in the program package AMPAC 4.5. The potential energy curve relative to the intermolecular distance between the molecules shows only one minimum (see figure) indicating the presence of only one stable conformation. The stabilization energy of the complex in gas phase was similar to that observed experimentally by UV-vis spectroscopy.

Even with drastic approaches inherent to the semiempirical method, this study demonstrated the applicability of the method in the determination of the stability and conformation of intermolecular charge transfer complexes.

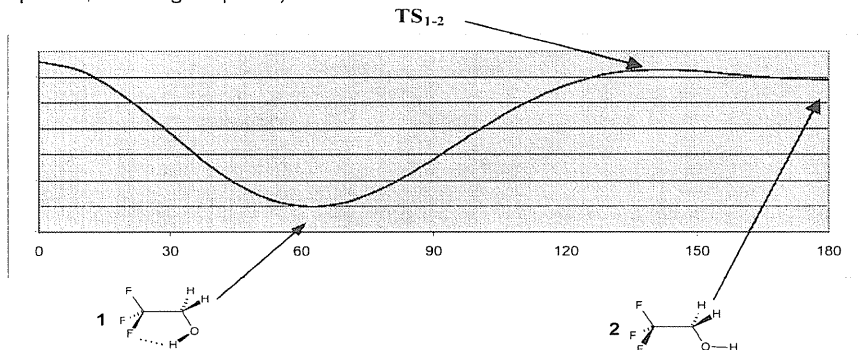
ON THE GAS PHASE EXISTENCE OF THE *TRANS* CONFORMER OF
2,2,2-TRIFLUOROETHANOL: AN *AB INITIO* INVESTIGATION

Mauro Barbosa de Amorim (PQ)^{a,b} e Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ)^b

^aNúcleo de Pesquisas de Produtos Naturais - UFRJ - Rio de Janeiro - RJ

^bDepartamento de Química - UFSCAR - São Carlos - SP - gomide@qt.dq.ufscar.br

The conformational behaviour of 2,2,2-trifluoroethanol (TFE), an important cosolvent in the study of protein and peptide structure, is yet a matter of controversy. Although its most stable conformer is well established both theoretically and experimentally as the *gauche* geometry (**1**), stabilized by an intramolecular H-F hydrogen bond, the actual existence of the second, *trans* isomer (**2**) in gas phase is less clear. A recent theoretical study (Senent *et al.*, *Chem. Phys.* **2001**, 266, 19), at MP4(SDQ)/cc-pVTZ/MP2/cc-pVTZ level of theory, has shown the existence of a potential energy *trans* minimum, which is in contrast with the experimental microwave spectrum evidence reported by Xu *et al.* (*J. Chem Phys.* **1995**, 103, 9541). Considering that the theoretical study of Senent *et al.* do not include diffuse functions, which would be of importance for a better description of a molecular system with plenty of lone pair electrons (in fluor and oxygen atoms), we decide to investigate the effects of augmentation of basis set on the conformational energy profile of TFE about the dihedral H-O-C-C angle. Using the Gaussian 98, this was performed at diverse theory levels (RHF, MP2 and B3LYP) and basis sets (6-31G**, 6-31+G**, 6-31++G**, 6-311G**, 6-311+G**, 6-311++G**, cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ, cc-p-VTZ, and aug-cc-pVTZ).



Our results have shown that, at any level of theory, inclusion of diffuse functions for the heavy atoms and triple-zeta basis set has a profound effect on the geometry and energy (relative to **2**) of the transition structure TS_{1-2} , which varies from, respectively, 144.4° (H-O-C-C dihedral angle) and 0.141 kcal.mol⁻¹ (49.2 cm⁻¹) at RHF/6-31G** level to 152,5° and 0.0343 kcal.mol⁻¹ (12.0 cm⁻¹) at B3LYP/aug-cc-pVTZ level. These results have also allowed us to conclude that the actual barrier between conformers **2** and **1** is low enough to preclude any experimental detection of the former in gas phase, corroborating the experimental results of Xu *et al.* [FAPESP]

**MODELAGEM DA FORMAÇÃO DE CLATRATOS POR MÉTODOS
SORPTIVOS UTILIZANDO DINÂMICA MOLECULAR
PARTE I : ADSORÇÃO DO HÓSPEDE**

Mauro dos Santos de Carvalho (PQ)
Departamento de Química
Universidade Federal de Lavras
Campus da UFLA – Lavras – MG
mauro@ufla.br

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

A modelagem do processo de formação de clatratos é de grande interesse devido ao grande número de fenômenos que podem ser descritos por este mecanismo da química supramolecular. O processo de formação de clatratos por métodos sorptivos vem sendo alvo de estudo pelo desdobramento tecnológico de sua utilização, como sensores químicos, por exemplo. A modelagem da formação de clatratos por métodos sorptivos requer o estudo da interação entre as entidades químicas que ocorre na interface sólido – gás. Neste trabalho utilizou-se os dados de difração de raios-x para construção da estrutura do hospedeiro sólido e a metodologia de dinâmica molecular para descrever a parte inicial do processo de interação entre o hospedeiro sólido e o hóspede em fase gasosa. Nesta primeira etapa do trabalho simulou-se a aproximação do hóspede da fase gasosa e sua adsorção na superfície do cristal do hospedeiro, ajustando-se as condições de simulação de forma a reproduzir este processo. Foi o utilizado um campo de força genérico Dreiding II para compostos orgânicos. Os resultados da simulação mostraram a dependência da topografia do cristal, indicando que este parâmetro influencia fortemente o processo inicial de adsorção. Dependendo da face do cristal analisada, a adsorção do hóspede pode ser grandemente desfavorecida, o que pode levar a não formação do clatrato posteriormente. Este resultado é de grande importância, pois acrescenta uma restrição adicional à análise da interação inicial entre hóspede e hospedeiro, que extrapola a influência das estruturas químicas destas entidades. Além disto, pode ser evidenciado que a definição das interações não ligadas tem papel decisivo na descrição teórica do processo de adsorção. Em vista deste fato, foi averiguada a influência do processo de atribuição de cargas nos resultados da interação, sendo confirmada a expectativa da forte dependência desta descrição no processo global. Os resultados da obtidos na simulação deverão ser correlacionados com resultados experimentais para refinamento da descrição do fenômeno. O trabalho está sendo continuado, passando-se à etapa de relaxação da estrutura cristalina do hospedeiro, que resultará em uma possível mudança de fase para formação do clatrato.

SEMI-EMPIRICAL QUANTUM CHEMICAL STUDY OF VERTEBRATE VISUAL PIGMENTS

Melissa Fabíola Siqueira Pinto (PG); Milan Trsic (PQ)

Instituto de Química de São Carlos/USP, Av. Trabalhador
São-Carlense 400, Centro, 13566-590,
São Carlos – SP, Brasil.

E-mail: melissa@iqsc.sc.usp.br; milan@iqsc.sc.usp.br

Key-Words: Rhodopsin, Quantum Chemistry, AM1, Visual
Pigments

Neurons in the center of vision generate, as reply to the appropriate *stimuli*, the notion of light.

This research project refers to semi-empirical quantum chemical study of visual pigments with special emphasis in the rhodopsin molecule. The calculation method employed is AM1. Discussion of possible models for the mechanism of generation of the electric pulse in the optic nerve will be attempted.

Preliminary calculations were accomplished for retinal with the purpose of analyzing its physico-chemical properties. Presently, detailed calculation for a model of protonated rhodopsin are in course.

(FAPESP, CNPq)

Determination and characterization of the C_s extrema of ground and first excited state of 4-hydroxycinnamoyl methyl thioester

Michel Loos (PQ),

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP:26077, São Paulo-SP, CEP 05513-970
loos@usp.br

4-hydroxycinnamoyl anion covalently bound to the side chain of a Cysteine by a thioester linkage is the chromophore of the photoactive yellow protein (PYP). This chromophore isomerizes upon light absorption and produces a signal.

In order to understand better the phenomena in this protein, we studied the C_s PES of 4-hydroxycinnamoyl methyl thioester which closely models the chromophore.

All 16 extrema predicted by topological multiconfigurational analysis were optimized and characterized in both ground and first excited state using the Gaussian 98 package. Basis set dependency of geometries and nature of the extrema was tested revealing a strong dependency of the nature of the excited state extremas with the size of the basis.

ESTUDO TEÓRICO DA SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL PARA A EXCITAÇÃO VIBRACIONAL E ROVIBRACIONAL DE NO POR IMPACTO DE ELÉTRONS

Milton Massumi Fujimoto ‡ (PQ), Lee Mu Tao † (PQ)

‡ Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, Curitiba-PR, CEP 80610-970 milton@fisica.ufpr.br

† Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, CEP 13565-905 dlmt@power.ufscar.br

O interesse em estudar a colisão elétron-NO se deve basicamente a dois aspectos. Primeiro, esta molécula possui um importante papel na destruição catalítica da molécula de ozônio presente na estratosfera[1]. Segundo, NO é uma sistema de camada aberta, isto é, possui um elétron desemparelhado e apresenta um dipolo permanente. Tennyson e Noble [2] mostraram que as moléculas de camada aberta, por possuírem muitos estados excitados de baixa energia, requerem a inclusão do efeito de polarização da nuvem eletrônica na descrição da dinâmica de interação elétron-molécula. Para moléculas que possuem um dipolo permanente estudos teóricos observaram que a seção de choque elástica de núcleos fixos apresentam um comportamento divergente para ângulos muito pequenos. Norcross e Collins [3] relataram que este comportamento divergente só pode ser tratado pela inclusão do movimento nuclear no Hamiltoniano. Neste trabalho, calculamos as seções de choque diferencial vibracionais ($\nu' = 0 \rightarrow 1, 2, 3, 4$) e rovibracionais ($J' = 0 \rightarrow 1, 2, 3, 4$) para o espalhamento de elétrons por NO para energias menores que 40 eV. A dinâmica da colisão é descrita por um potencial complexo que inclui contribuições estático-troca-correlação-polarização [4]. A matriz-T vibracional é obtida na aproximação de núcleos adiabáticos, onde são calculadas as matrizes-T's de núcleos fixos para 6 distâncias, interpoladas e integradas com as funções de onda vibracionais. O nossos resultados mostram que estas seções de choque são mais sensíveis ao efeito do dipolo do que a seção de choque elástica, fazendo com que a expansão em ondas parciais seja mais lenta quanto menor for a energia. Da comparação dos resultados de seção de choque vibracional com as medidas experimentais conclui-se que a inclusão do efeito de polarização melhora a concordância, tanto qualitativamente quanto quantitativamente, se comparado com um cálculo teórico que não inclui este efeito.

 [1] Kirby, *The Physics of Electronic and Atomic Collisions*, New York, 1993;

 [2] Tennyson J, Noble C J, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys*,19,4025,1986;

 [3] Norcross D W e Collins L A, *Advances in Atomic and Molecular Physics*, vol 18, 1982;

 [4] Fujimoto M F e Lee M-T., *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys*,33,4759,2000;

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DIELÉTRICAS DE SOLUÇÕES
AQUOSAS DE FRUTOSE**

Milton T. Sonoda (PG), Munir S. Skaf (PQ)
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química – UNICAMP. Cx. P. 6154
Campinas, SP 13083-970
msonoda@iqm.unicamp.br , skaf@iqm.unicamp.br

Propriedades de soluções aquosas de carboidratos são de considerável interesse, tanto pelos aspectos de pesquisa básica como suas implicações biológicas. Os sacarídeos têm papel fundamental em vários processos biológicos e, portanto, é essencial que as propriedades estruturais e dinâmicas dessas moléculas sejam cuidadosamente estudadas. Nesse trabalho apresentamos resultados de simulações Dinâmica Molecular de soluções aquosas de frutose de diferentes concentrações com o intuito de compreender a nível molecular as propriedades de relaxação dielétrica destas misturas, recentemente medidas experimentalmente [1]. A resposta dielétrica é decomposta em contribuições de cada espécie molecular e dos termos cruzados. Análises das propriedades de hidratação e das ligações de hidrogênio entre as moléculas do sacarídeo e da água são também apresentadas a fim de se determinar as orientações médias relativas entre as espécies moleculares.

[1] K. Fuchs, U. Kaatz, J. Phys. Chem. B 105, 2036 (2001)

CNPQ, FAPESP

A UTILIZAÇÃO DE CONJUNTOS DE BASE IÔNICOS EM CÁLCULOS AB INITIO DE PROPRIEDADES ATÔMICAS E MOLECULARES.

*Moacyr Comar Junior (PG)**

Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva (PQ)

Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo
Av. Trabalhador São Carlense, 400 – São Carlos – S.P.

*moacyr@iqsc.sc.usp.br

O resultado para o cálculo de propriedades atômicas e moleculares é dependente do nível de teoria e também do conjunto de base utilizados. Até hoje, todas as propriedades eram calculadas utilizando-se conjuntos de base construídos para espécies neutras, mesmo que fossem empregados em espécies iônicas, como no caso do cálculo da Afinidade Eletrônica.

A proposta deste trabalho é estudar a influência de conjuntos de base construídos para descrever os íons positivos e negativos de alguns átomos escolhidos, no cálculo de algumas propriedades atômicas, como a Afinidade Eletrônica e moleculares, como o Energia Total.

Os conjuntos de base utilizados foram otimizados via Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock e, posteriormente, contraídos utilizando-se o Método de Contração Segmentada, desenvolvido por Dunning.

Estes conjuntos foram empregados para o cálculos de diversas propriedades atômicas e moleculares, calculadas através do pacote GAUSSIAN98 em computadores do Centro de Informática de São Carlos e os resultados obtidos foram comparados com os melhores resultados teóricos disponíveis e também com os resultados experimentais, quando possível.

Vários níveis de teoria foram utilizados para que o efeito de correlação eletrônica pudesse ser avaliado e as moléculas escolhidas para os cálculos moleculares cobriram uma ampla variação dos valores das propriedades desejadas.

Desta forma, tentou-se analisar completamente a efetiva participação de um conjunto de base iônico em cálculos atômicos e moleculares.

A utilização destes conjuntos de base será exemplificada através do cálculo da AE para vários átomos e sua comparação com resultados obtidos por outros pesquisadores, bem como com resultados experimentais. Para o caso de propriedades moleculares, serão apresentados os resultados obtidos para a Energia Eletrônica.

Os resultados apresentados para a AE mostram uma economia em termos de funções de polarização que acarreta em uma economia de tempo computacional. Tal economia pode traduzir-se em uma aplicação direta destes conjuntos de base a sistemas maiores, o que é de grande interesse em química quântica.

THROUGH BOND INTERACTION IN N-ARIL PIPERIDINE DERIVATIVES.

Mozart Pimentel Montenegro de Barros (IC), Alfredo Arnóbio Souza da Gama (PQ).
Universidade Federal de Pernambuco, Dept^o de Química Fundamental. Av. Prof.
Luiz Freire s/n CEP 50.740-540. e-mail: mozart@dqfex.ufpe.br

Through Bond Interaction (TBI) between donors and acceptors groups separated by a saturated bridge is described. The molecules are two N-aril piperidine derivatives experimentally studied by electronic absorption. The obtained spectra of those molecules, at different temperatures, suggests a large contribution of TBI in the electron transfer process. The fact that the supposed donor and acceptor groups are separated by, at least, three sigma bonds, suggests the absence of conjugation between those groups, so the TBI probably occurs by the saturated bridge. The object of this work was, initially, verify if a two level approximation is valid for the systems studied. The *ab initio* and semi-empirical MO calculations suggested that this was a valid assumption, since the HOMO obtained in such calculations (AM1, STO-3G and 6-31G) was almost totally localized in the supposed donor group (phenyl group) and the LUMO in the supposed acceptor group (nitril group). After this, the Green's function approach was used to estimate and compare the through-bond interaction (TBI) between the two molecules, one of which in two conformal, allowing a comparison between three different systems.

The results obtained by the Green's function approach, for the TBI between the donor-acceptor groups, were in a good agreement with the experimental observations, resumed in the following facts:

1- The lower the temperature, the higher is the molar absorption coefficient (ϵ) of the system 2, suggesting that the more stable conformal of this system (the axial) is the one showing higher TBI, according with the calculations.

2- Supposing that at room temperature there are approximately 50 % of each conformal of system 2 present, taking the average of the two calculated TBI's for this system, a value which is lower than system 1 by approximately 48 % is obtained. The observed ϵ of system 2 is approximately 45 % lower than the ϵ of system 1.

3- The calculated TBI of the system 1 is higher than that of the equatorial conformal of system 2 (the least stable, but very present at room temperature). The system 1 has the higher experimentally observed ϵ between the two systems and if the TBI is assigned in function of the ϵ 's observed, it should have the highest calculated TBI. However, this assignment is not correct, because the spectra of system 2 contains the two conformal (axial and equatorial), and the lower TBI maybe observed due to the equatorial conformal. The ϵ observed is lower than a pure axial conformal, but lowering temperature causes a raising on the population of the axial conformal of system 2 and raises the ϵ of this system, suggesting that, with only the axial conformal present, the highest ϵ should be obtained. So, as the calculation involves only one of each substance, it is acceptable that the calculated TBI of system 2 axial conformal have a higher value than system's 1. The near 0K electronic absorption spectra should confirm if the ϵ of system 2 axial conformal is or not higher than system's 1 ϵ .

EXTENDED STATES IN FINITE ONE-DIMENSIONAL, DISORDERED, HIGHLY DOPED, POLYSELENOPHENE CHAINS

Nei Marçal* (PG), Bernardo Laks (PQ)

Instituto de Física – UNICAMP – CEP: 13083-970 – Campinas – SP (Brazil)

* marcal@ifi.unicamp.br

Electronic structure calculations of unidimensional polymers have been extensively studied through of the coupled of semiempirical methods, for the geometric optimization, with tight binding methods. Experimental works show that polyselenophene (Pse), when doped, presents metallic behavior.

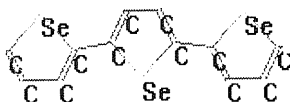


Figure 1. Schematic representation of Polyselenophene structures.

The electronic structure calculations assumed a tight-binding hamiltonian, corresponding to a π electron system with one orbital per site, given by:

$$H = \sum_i \left\{ \alpha_i |i\rangle\langle i| + \beta_{i,j=\pm 1} |i\rangle\langle i \pm 1| + f(r_{i,i+1}) \right\}$$

where the hamiltonian matrix elements are obtained from transferred parameters optimized in oligomer calculations using simple Hückel model where the compressibility (f energy) of the σ framework is explicitly taken into account.

The Negative Factor Counting technique and the Inverse Iteration Method were used to found the electronic density of states and the wavefunctions, respectively.

The scope of this investigation is verify whether the polyselenophene polymer can be found on the metallic regime. We study the effect of disorder in the electronic structure of highly doped polymer show the several types of wavefunctions in what concerned to the your location.

Cálculo de ΔH_c usando funções de base adaptadas com pseudopotencial

Nelson Henrique Morgon (PQ)

Departamento de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, Campinas - SP,
CEP 13081-970 morgon@iqm.unicamp.br

Introdução - Grandezas termoquímicas são importantes para a compreensão das reações químicas e deste modo, cálculos de estrutura eletrônica podem fornecer subsídios para este entendimento. No entanto, o estudo teórico de propriedades que envolvem diferenças de energia, quebra e formação de ligação química são altamente sensíveis à escolha da metodologia de cálculo. E um "bom" cálculo começa com a escolha adequada do conjunto de funções de base.

Objetivo - Estudo teórico no nível QCISD(T) do calor de combustão de um conjunto selecionado de moléculas, utilizando-se funções de bases adaptadas a pseudopotencial.

Metodologia - As bases foram desenvolvidas para a região de valência em sistemas atômicos, onde os elétrons internos foram representados por pseudopotencial (SBK). Utilizou-se a técnica de discretização integral otimizada do método da coordenada geradora (DIO-MCG). Funções de base extras foram adicionadas observando-se o comportamento das funções peso que surgem do DIO-MCG. As energias das espécies presentes na reação de combustão foram obtidas considerando-se a expressão:

$$E[QCISD(T)/B1] \approx E[QCISD(T)/B0] + E[MP2/B1] - E[MP2/B0] \quad (1)$$

onde B_0 e B_1 representam os conjuntos de base sem e com funções difusa e de polarização, respectivamente. As geometrias de equilíbrio foram obtidas a $MP2/B_0$ e para a análise vibracional empregou-se cálculos HF/B_0 .

Resultados e Discussão - Na Tabela 1 estão os resultados dos cálculos de calor de combustão para o conjunto de moléculas e de outros esquemas bastante populares, como G2, G3 e CBS-QB3, bem como os dados experimentais. De um modo geral os resultados obtidos utilizando-se a metodologia proposta apresentam erros absolutos próximos aos obtidos pelo método CBS-QB3. No entanto os resultados obtidos deste trabalho não apresentam correções empíricas, e o fato de usar pseudopotencial o tempo CPU é substancialmente menor.

Tabela 1. Calor de combustão a 25°C (kJ mol⁻¹) calculado e experimental.

Composto	G2	G3	CBS	Este Trab.	Exper.[1]
Metano	833	813	806	794	802
Metanol	699	685	678	668	677
Etano	1488	1450	1437	1410	1428
Etcno	1379	1344	1333	1322	1323
Etileno	1311	1279	1270	1241	1256
Etanol	1330	1297	1284	1260	1279
n - Propano	2131	2075	2056	2014	2044
Propeno	2009	1956	1945	1908	1927
n - Butano	2773	2700	2675	2614	2659
c - Hexano	-	3754	3718	3617	3657
Benzeno	3333	3234	3197	3174	3136
Erro[2]	75	35	19	22	-

[1]<http://webbook.nist.gov/chemistry>. [2] Erro = |Valor_{calc} - Valor_{exper}|.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF SIMPLE LIQUID/LIQUID INTERFACE

Ney Henrique Moreira (PG) and Munir Skaf (PQ)
Departamento de Físico-Química - Instituto de Química/UNICAMP
Campinas SP - Caixa Postal 6154
ney@iqm.unicamp.br, skaf@iqm.unicamp.br

Because of their obvious implications to several areas on condensed phase chemistry and molecular biology, a molecular level understanding of interfacial phenomena has been subject to a large number of scientific works in recent years¹.

The inhomogeneous nature of these systems makes liquid/liquid interfaces an interesting reactant media, since the dynamic and structural behavior of molecules at interface can be completely different from that expected in the bulk. At molecular level, questions such how dispersed is it the interface region becomes important for structural purposes.

Although the development of new experimental techniques has made it possible to extract useful information about these systems, Molecular Dynamics simulation arises in scientific reports as the natural tool for the study of interfacial molecular level properties².

Unfortunately, the broken symmetry of the system impose restrictions on the usual tools for describing long range interactions. Theoretical improvement that provide a suitable way to simulate realistic interfaces actually form a active research area³⁻⁴.

In this work, we report our preliminary studies about the structural and dynamical properties on the water/carbon tetrachloride liquid/liquid interface. We focus on the system's density profile, the orientation of molecules at the interface and in the reorientational motions of water molecules as a function of their distance from the interface.

References:

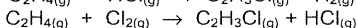
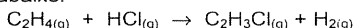
- 1 - See M. L. Berkowitz and H. Domingues, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5302 for exemple.
- 2 - I. Benjamin, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 233.
- 3 - Chang *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 104 (17), 7502.
- 4 - Berendsen *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108 (24), 10220.

CALOR DE FORMAÇÃO DE COMPOSTOS HALOGENADOS DERIVADOS DO ETENO POR MÉTODO AB INITIO

Noriberto Araújo Pradie¹ (IC), Haraald Victor Linnert (PQ)

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 26077,
Cep 05599-970, São Paulo, Brasil. noribert@iq.usp.br

Estudos de excitação seletiva^{1,2} e sobre as estruturas geométricas dos isômeros³ de cis- e trans- C₂F₂Cl₂, e quanto à várias propriedades físico-químicas, motivou este trabalho, cujo objetivo é a obtenção do calor de formação destes isômeros por cálculo teórico. A metodologia empregada se baseia no conceito de reações isodésmicas (conservação do número e tipo de ligações químicas entre reagentes e produtos). Foram utilizados dois grupos de reações para a obtenção dos calores de formação. Um grupo de reações onde um dos reagentes é um ácido, e outro grupo onde um dos reagentes é um halogênio, como exemplificado nas reações abaixo:



Na literatura⁴, o cloroetano tem um valor de calor de formação que varia de 21 kJ.mol⁻¹ a 38,1±1,4 kJ.mol⁻¹, o trans-1,2-dicloroetano tem valor de 1,7 kJ.mol⁻¹, o cis-1,2-dicloroetano tem valores de 3 kJ.mol⁻¹ e 4,27 kJ.mol⁻¹ e o fluoreteno -136 kJ.mol⁻¹. As demais espécies estudadas não têm os valores de calor de formação tabelados. Neste trabalho, os valores de calor de formação de 52,46694 kJ.mol⁻¹ para o eteno, -92,31±0,10 kJ.mol⁻¹ para o HCl e -273,30±0,70 kJ.mol⁻¹ para o HF são usados como referências para todas as estimativas termoquímicas das espécies estudadas, através de cálculos ab initio da teoria Gaussian 2 (G2), incluído no pacote computacional Gaussian 98. A tabela abaixo mostra alguns valores obtidos através dos cálculos e seus respectivos valores experimentais.

Resultados de ΔH_f° obtidos através de cálculos e valores experimentais (em kJ.mol⁻¹)

Substância	reação com ácido			reação com halogênio			Diferença entre ΔH_f° calc
	ΔH_f° calc	ΔH_f° exp	Δ (calc-exp)	ΔH_f° calc	ΔH_f° exp	Δ (calc-exp)	
Cloroetano	17,8	21	-3,2	13,5	21	-7,5	-4,4
trans-1,2-dicloroetano	-3,6	1,7	-5,3	-7,9	1,7	-9,6	-4,4
cis-1,2-dicloroetano	-5,9	3	-8,9	-10,2	3	-13,2	-4,4
Fluoreteno	-148,0	-136	-12,0	-152,0	-136	-16,0	-4,0

Dentre os possíveis valores de ΔH_f° exp para o cloroetano o que se aproxima mais do valor calculado é o de 21 kJ.mol⁻¹. Os valores calculados são menores que os valores experimentais com diferenças que variam de -3,2 kJ.mol⁻¹ a -16,0 kJ.mol⁻¹. A diferença entre os valores obtidos utilizando a reação entre ácido e a reação utilizando halogênio é de aproximadamente 4 kJ.mol⁻¹, com exceção dos resultados obtidos para trans e cis-1,2-difluor-1,2-dicloroetano e trans-1,2-difluor-cloroetano (que não constam na tabela acima), cujos valores diferenciam em aproximadamente 9 kJ.mol⁻¹. Além da metodologia G2 estão sendo efetuados cálculos utilizando as metodologias CBS-4 e CBS-Q.

1. Coronado, E. A.; Ferrero, J.C., *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem.Sci.)* 1991, 103, 455

2. Coronado, E. A.; Ferrero, J.C., *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 9603.

3. Pradie, N. A.; Linnert, H. V., *Estrutura, Energética e Reatividade dos isômeros cis- e trans- C₂F₂Cl₂ – XXVI* Quitel, 3 a 9 setembro de 2000, res. A.15, Caxambu, MG.

4. W. G. Mallard and P. J. Linstrom, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, February 2000, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).

ANÁLISE QUALITATIVA DA SIMILARIDADE QUÂNTICA MOLECULAR DE NNRTI INIBIDORES DO VÍRUS HIV-1

Odonório Abrahão Júnior (PQ)¹ e Sérgio Emanuel Galembeck (PQ)^{2,*}

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia, MG. ² Laboratório de Modelagem Molecular, Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto - SP, Brasil. * e-mail: segalemb@usp.br

Os inibidores não nucleosídeos da transcriptase reversa do HIV-1 (NNRTI) se constituem em uma classe importante de fármacos úteis no combate da AIDS. Tratam-se de inibidores não competitivos da transcriptase reversa do HIV-1 que não possuem efeito sobre esta enzima do HIV-2. A elaboração de um modelo farmacofórico que utilize dados provenientes de cálculos mecânico-quânticos baseados na teoria funcional de densidade (DFT) deve, a princípio proporcionar subsídios qualitativos para o entendimento de relações estrutura-atividade de um grupo de moléculas de NNRTI.

Neste trabalho buscou-se obter um modelo farmacofórico dos NNRTI por meio da teoria funcional de densidade (DFT), para quinze moléculas em suas conformações bioativas. As geometrias de quinze moléculas de NNRTI foram otimizadas, utilizando o método B3LYP/6-31G(d) no programa Gaussian 98. As cargas atômicas parciais derivadas do potencial eletrostático, cuja distribuição de pontos foi dada pelo método MK. A análise da função de onda foi realizada pelo método de orbitais naturais de ligação (NBO, natural bond orbitals) calculadas com o método B3LYP/6-31G(d) no programa Gaussian 98. O programa Molekel versão 3.04 foi utilizado para a visualização e análise dos orbitais de fronteira das moléculas (HOMO e LUMO). O programa Molden versão 3.6, foi utilizado para a visualização de representações da densidade eletrônica e do potencial eletrostático molecular quântico (MEP).

Dessa forma pode-se localizar vários aspectos do potencial eletrostático comuns às várias classes de NNRTI. Além disto os orbitais de fronteira, HOMO e LUMO foram analisados em conjunto e também demonstraram grande semelhança. Um grupo amida, presente em um dos planos de cada um dos NNRTI estudados também pode ser considerado como um padrão farmacofórico destes compostos. Para enfatizar este resultado, uma análise NBO efetuada indicou uma forte interação do tipo $n(N) \rightarrow \pi^*(C=O)$ nesse grupo.

CONTRIBUIÇÕES DO MOVIMENTO NUCLEAR PARA A POLARIZABILIDADE DO LiF

Ormezindo Parreira de Andrade (IC), Marcos Antônio de Castro (PQ) e Tertius Lima da Fonseca (PQ)

*Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, CP 131, CEP 74001-970,
Goiânia, GO. Email: mcastro@fis.ufg.br*

As correções vibracionais para a polarizabilidade do LiF foram calculadas pelos métodos de teoria de perturbação de muitos corpos e coupled cluster utilizando um conjunto de funções base bastante extenso. O trabalho pode ser dividido em três etapas. Em um primeiro passo a polarizabilidade foi calculada pelo esquema de campo finito mas todos os cálculos de energia (na ausência e na presença de campo elétrico) foram efetuados com base na mesma geometria molecular (otimizada na ausência de campo). O valor obtido nesta etapa é chamado de polarizabilidade eletrônica. No segundo passo a geometria de equilíbrio foi reotimizada para cada valor de campo elétrico. Este procedimento nos permite incorporar as correções provenientes da relaxação nuclear no valor obtido para a polarizabilidade. Finalmente, no terceiro passo, os valores da energia vibracional de ponto zero foram incluídos. A contribuição proveniente deste procedimento é chamada de contribuição de curvatura. No nosso melhor nível de cálculo, CCSD(T), o valor obtido para a polarizabilidade eletrônica foi de 9.71 a.u.. Os valores das correções devidas à relaxação nuclear e à energia de ponto zero são, respectivamente, 4.95 e 0.22 a.u.. Estes números mostram que as contribuições provenientes do movimento nuclear são de fundamental importância para a obtenção de valores confiáveis para a polarizabilidade do LiF, em especial, a contribuição devida à relaxação nuclear que contribui com aproximadamente 30% do valor total da polarizabilidade. Uma análise da importância das contribuições de correlação eletrônica no cálculo das correções vibracionais também é apresentada neste trabalho.

Theoretical Study of Fragmentations Reactions on Neutral Copper Clusters.

Pablo Jaque (PG) and Alejandro Toro-Labbé (PQ)

Laboratorio de Química Teórica y Computacional, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile. Casilla 306, Correo 22, Santiago, Chile
PJ e-mail pjaque@puc.cl, ATL e-mail atola@puc.cl.

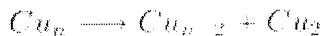
Summary

Recently ^[1], we have proposed a theoretical scheme based on Sanderson's geometric mean equalization principle ^[2] for the estimation of electronic properties such as electronic chemical potential (μ), global molecular hardness (η) and its derivative (γ). Additionally, this method shows to be very useful in the rationalizing chemical reactions when both the number of electrons (N) and the external potential (v) change. In this context, we defined a quantity called the Reaction Fukui Function (F_{nf}^0) as:

$$F_{nf}^0 \equiv \left(\frac{\delta \mu_{nf}^0}{\delta v} \right)_N \approx \frac{\mu_{nf}^0}{\eta_f} \Delta v \sum_r^{N_f} \left(\frac{f_r^0}{\mu_r^0} \right).$$

This property measure the global reactivity of the system, it measure of the exothermicity of chemical reaction and can be related to overall change in polarizability when going from reactants to products.

In this communication, we present a study of fragmentation reactions on neutral copper clusters, we used F_{nf}^0 to meet pattern that allow to give explanation of the main principal channel of fragmentation:



Acknowledgment: This work was supported by Cátedra Presidencial en Ciencias 1998 (ATL) y FONDECYT through projects 1990543 y 2000050, and Beca PG/20/2000 Depto de Postgrado y Postítulo de U. De Chile.

References:

- [1] Gutiérrez-Oliva, S; Jaque, P.; Toro-Labbé, A. *J.Phys.Chem. A*, 104, 8955(2000)
- [2] Sanderson, R.T. *Science*, 121, 207(1955)

QUANTITATIVE CHARACTERIZATION OF THE GLOBAL AND LOCAL ELECTROPHILICITY OF COMMON DIENE/DIENOPHILE PAIRS IN DIELS-ALDER REACTIONS

Patricia Pérez ^{1*} (PQ), Luis R. Domingo ² (PQ), M. José Aurell ² (PQ), and Renato Contreras ³ (PQ)

¹Departamento de Química Física, Facultad de Química, Pontificia Universidad, Católica de Chile, Casilla 306, Correo 22, Santiago, Chile, ²Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Spain ³Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653-Santiago, Chile. *e-mail: pperezl@puc.cl

Abstract

The global electrophilicity power of a series of dienes and dienophiles commonly used in Diels-Alder cycloaddition reactions may be conveniently classified within a unique relative scale, using the electrophilicity index recently introduced by Parr *et al.* [*J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922]. Regional electrophilicity at the active sites of the reagents may also be described on quantitative basis, using an extension of the global electrophilicity concept. Static global and local electrophilicity patterns help to define most of the structural features of the transition states, and to predict the polar character of the Diels-Alder transition states formed during the cycloaddition processes. Local or regional electrophilicity also provides useful clues about the expected regioselectivity of the products. The interaction of electrophile/nucleophile pairs located at the extremes of the global electrophilicity scale yields in general cycloaddition processes displaying a markedly polar character, while the interaction between electrophile/nucleophile pairs displaying closer electrophilicity patterns yields cycloaddition processes having a more pericyclic (non polar) character. The new local (regional) electrophilicity index shows significant advantages over other unnormalized definitions of relative electrophilicity proposed in the literature, in the sense that it clearly identifies the relevant electrophile sites without restricting the search to those sites having comparable values of regional electrophilic/nucleophilic softness.

Acknowledgments: This work was supported by Fondecyt N° 3990033.

QUANTUM INTERFERENCE EFFECTS IN THE Br₂ ELECTRONIC
PRE-DISSOCIATION

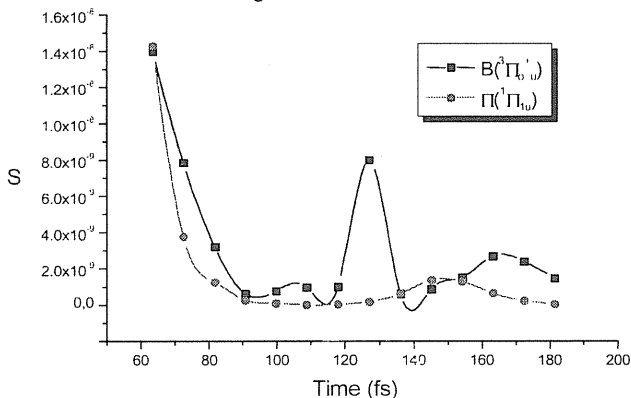
Patrícia M. A. de Farias (PG) and Ricardo L. Longo (PQ)

Departamento de Química Fundamental – CCEN
Universidade Federal de Pernambuco
50740-540 Recife – PE – Brazil
e-mail: pmaf@npd.ufpe.br



Several theoretical schemes have been proposed to predict and optimize the conditions for the products selectivity in laser induced reactions. Interactions between electronic states, such as, kinetic (or dynamic) and spin-orbit couplings often contribute to decrease the selectivity of a given product or state product. Laser induced electronic pre-dissociation of Br₂ via the interacting B ($\equiv {}^3\Pi_u^+$) and Π ($\equiv {}^1\Pi_u$) states has been theoretically described by chirped and ultra-short monochromatic (UV/VIS) pulses. In such investigations, the kinetic coupling between the B and Π states usually lead to a low selectivity for a given product, Br* (${}^2P_{1/2}$).

The photodissociation cross-sections and auto-correlation functions for the Br₂ B and Π states have been calculated with a time-dependent FFT method. The potential energy curves and the dynamic coupling are the ones available in the literature. This system presents a curve crossing at 5.45 a.u. an the experimental transition dipole moment used was 0.1279 a.u. The calculated auto-correlation functions for an excitation energy of 0.08 a.u of both states show fluctuations after the crossing and are shown in the Figure.



These results strongly suggest the occurrence of quantum interference that could be responsible for decreasing the selectivity.

THEORETICAL ABSORPTION SPECTRA OF CATIONIC DYES

Paula Homem de Mello (PG), Albérico Borges Ferreira da Silva (PQ)*

Grupo de Química Quântica, DQFM, IQSC, USP
Cx. Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP, Brazil.

*e-mail: paulahm@iqsc.sc.usp.br

Introduction

The dyes studied are used as probes in the evaluation of clay properties. Experimental studies observed spectral changes as a function of time, that were attributed to the following phenomena:

- the formation of dimers, trimers and larger aggregates of dyes on the clay external surface;
- dye reorganization in the clay particles, with the monomers occupying the interlayer spaces and, in some cases, being protonated.

The aim of this work is the study of the role of the electronic structure in the interaction dye-clay, as well as to obtain theoretical spectra of dyes monomers and dimers.

Methodology

We have studied the following cationic dyes: acridine orange (AO), proflavine (PF), safranine (SF), neutral red (NR), thionine (TN), methylene blue (MB) and the corresponding dimers. The structures were pre-optimized by the method MM+ and optimized by the semiempirical method AM1. The theoretical spectra were obtained by the Configuration Interaction method (CI) built-in the semiempirical program ZINDO.

Results

Theoretical calculations showed that the molecules of the dyes studied are essentially plane (except for the safranine) and that a positive charge region appears at the bottom of the molecules.

The values for the corresponding wave lengths for the absorption spectra peaks obtained by the theoretical calculation and the experimental result were compared for all of the dyes studied. The differences obtained are about 10% for AO, PF, SF, NR and about 20% for MB and TN. The absorption spectra for the dimers were obtained varying the distance between monomers (axis z) and varying the position of a monomer regarding to the other (in the axes x and y).

Conclusions

The bottom region of dyes is always more positive, what can indicate that the dyes interact in perpendicular direction with the negative surface of the clay particles. This fact can also justify the safranine not protonate due to steric effects, i.e. it would not interact with the internal sites of the clay particles.

As the experimental spectra are obtained with the dye molecules in solution, while in the calculation they are considered isolated and in the vacuum, errors up to 10% are considered excellent and errors of 20% are acceptable. The dimers study revealed that the distance between monomers and the position of one monomer regarding to the other have a great influence in the absorption spectra.

Acknowledgements: This work was supported by FAPESP.

A New Approach to Free Energy of Solvation applying Continuum Models to Molecular Dynamics Simulation

Paulo F. B. Gonçalves (PG), Hubert Stassen (PG)

Grupo de Química Teórica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre - RS, CEP 91540-000, gullit@iq.ufrgs.br

A new approach to the calculation of the free energy of solvation from trajectories obtained by molecular dynamics simulation is presented. The free energy of solvation is computed as the sum of three contributions originated at the cavitation of the solute by the solvent (ΔG_{cav}), the solute-solvent non-polar (repulsion and dispersion) interactions (ΔG_{vdw}) and the electrostatic solvation (ΔG_{el}) of the solute. The electrostatic term is calculated based on the broadly used continuum models, the cavitation contribution from the excluded volume by the Claverie-Pierotti model, and the Van der Waals term directly from the molecular dynamics simulation. Particular attention has been attributed to the cavity formation from liquid state configurations by evaluating atomic solute radii from the distance to the nearest solvent molecule.

The proposed model is tested for diluted aqueous solutions of simple molecules containing a variety of chemically important functions: methanol, methylamine, water, methanethiol, and dichloromethane. The solutions were treated by molecular dynamics simulations using SPC/E water and the OPLS force field for the organic molecules. Obtained free energies of solvation are shown in the Table.

Table: Solvation free energy from the simulations ΔG_{sim} and its contributions. Also given are experimental solvation free energies ΔG_{exp} and the error computed as $\Delta G_{exp} - \Delta G_{sim}$. All free energies are in kcal/mol.

Solute	ΔG_{cav}	ΔG_{el}	ΔG_{vdw}	ΔG_{sim}	ΔG_{exp}	Error
H ₂ O	4.8 ± 0.20	-7.4 ± 0.33	-4.1 ± 0.15	-6.7 ± 0.25	-6.3	0.4
CH ₃ NH ₂	9.6 ± 0.29	-5.9 ± 0.27	-8.5 ± 0.18	-4.8 ± 0.23	-4.6	0.2
CH ₃ SH	11.3 ± 0.31	-3.8 ± 0.21	-8.4 ± 0.22	-0.9 ± 0.34	-1.2	0.3
CH ₂ Cl ₂	10.8 ± 0.16	-3.5 ± 0.13	-9.2 ± 0.16	-1.9 ± 0.15	-1.4	0.5
CH ₃ OH	8.1 ± 0.37	-6.8 ± 0.27	-6.4 ± 0.24	-5.1 ± 0.11	-5.1	0.0

The obtained numerical values for the solvation free energy obtained as average values along molecular dynamics trajectories demonstrate that the adopted methodology is able to reproduce experimental data. Furthermore, comparing the cavity, electrostatic and van der Waals contributions with quantum-mechanical results computed by continuum models, our solvation free energies differ essentially in the van der Waals term that has been taken into account here as a some of pair interactions.

ESTUDO DA CONVERGÊNCIA EXPONENCIAL DE PROPRIEDADES MOLECULARES DO RADICAL METÓXI COM MÉTODOS MULTICONFIGURACIONAIS

Paulo Gustavo B. D. Nascimento (PG), Sérgio E. Galembeck (PQ)*

Laboratório de Modelagem Molecular (LAMMOL), Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto - SP, Brasil.

*E-Mail: segalemb@usp.br

O desenvolvimento de métodos de cálculos quânticos com precisão química e baixo custo computacional, é um dos maiores desafios da química computacional atualmente. A energia molecular de um sistema converge para um limite com o aumento do número de funções de base utilizadas na sua descrição. O comportamento desta convergência pode ser estudado segundo regressões não lineares de diversas formas, obtendo-se um valor de energia extrapolada ao limite de base infinita. Neste trabalho foi empregada uma regressão exponencial de primeira ordem para a descrição deste comportamento para diversas propriedades moleculares.

As propriedades moleculares do radical metóxi, obtidas pelo método CAS e CASMP2, com o emprego das bases *correlation consistent* (cc-pVXZ, X=D,T,Q) e *even tempered* obtidas pelo método da coordenada geradora foram analisadas segundo a convergência ao limite de base completa. O objetivo foi o de estudar o comportamento deste efeito com a utilização do método multideterminantal CAS, já que não se encontra na literatura nenhum estudo deste tipo, além de comparar o desempenho dos dois tipos de bases atômicas utilizadas, dadas as suas diferenças intrínsecas. As seguintes propriedades moleculares foram estudadas: energia molecular, momento de dipolo elétrico, quadrupolos elétricos, energia dos orbitais de fronteira, densidade de spin, cargas eletrostáticas.

Verificou-se que as propriedades de energia molecular e momento de dipolo elétrico obtidos a partir das bases *correlation consistent* ajustam-se melhor à expressão exponencial utilizada e que as demais propriedades não apresentam comportamento convergente frente ao aumento da base atômica utilizada. Para as bases *even tempered*, além das duas propriedades citadas acima, as cargas obtidas segundo a metodologia de Merzh-Kollman também se adequaram à expressão de decaimento exponencial.

No estudo comparativo entre os resultados obtidos para o limite de base completa para os dois conjuntos notou-se que as diferenças entre os valores encontrados para o limite de base completa para os dois tipos de base atômica podem ser consideradas constantes.

Os resultados encontrados para a energia molecular foram similares aos valores dos métodos monodeterminantais HF, B3LYP e MP2. Obteve-se também um estudo dos estados de oxidação de um modelo partindo do metanol até o cátion metóxi, sendo os parâmetros do decaimento exponencial estudados de maneira comparativa em relação a cada estado de oxidação envolvido.

PORTA LÓGICA QUÂNTICA DE PARES DE CADEIAS ACOPLADAS DE POLIACETILENOPaulo H. A. Guimarães[†] (PG), Geraldo M. Silva (PQ)Instituto de Física Universidade de Brasília Brasília DF, CEP 79910-900 e
[†]Curso de Física Universidade Católica de Brasília Brasília DF, CEP 72022-900
pauloh@fis.unb.br

A viabilidade de pares de sólitons se moverem através de duas cadeias paralelas de poli-acetileno, que interagem entre si, funcionando como portas lógicas quânticas (portas para bits quânticos) é analisada. O modelo utilizado é uma modificação do proposto por Su, Schrieffer e Heeger (SSH) no qual introduzimos no hamiltoniano um campo elétrico externo e parâmetros de impurezas nas moléculas, bem como, interação entre as cadeias. A evolução temporal é calculada através do método Hartree-Fock Restrito Dependente do Tempo. Duas diferentes aproximações para o controle da posição dos pares de sólitons são analisadas: a primeira a partir de mudanças controladas do campo elétrico, e a segunda a partir de mudanças na intensidade e localização das impurezas na ausência de campo elétrico. O efeito da variação do campo elétrico e das impurezas presentes na molécula provoca um deslocamento dos níveis de energia associadas aos pares de sólitons. O controle da diferença entre os níveis de energia permite a formação das portas lógicas quânticas nas cadeias, e desta forma, espera-se determinar quando um par de qubits acoplados pode ser obtido.

**UNUSUAL REVERSAL OF CHARGE
TRANSFER IN BETAINES**

Paulo Henrique Ribeiro Peixoto (PG), Jordan Del Nero
(PQ) and Celso Pinto de Melo (PQ)

Depto. de Física. Av. Prof. Luiz Freire, s/n – Cidade
Universitária. CEP 50.670-901 – Recife –PE.
e-mail: pauloh@df.ufpe.br

In the course of an investigation of the electronic structure and hyperpolarizabilities of a total of 66 pyridinium betaines belonging to 6 different families, using semi-empirical and *ab initio* quantum chemical methods, we have observed a very peculiar reversal of the charge transfer for the larger members of each family. The origin of this unusual behavior can be traced to a progressive difference in the spatial localization of the frontier molecular orbitals of the molecules when their size increases. For the smaller molecules of each family, as expected, the HOMO [LUMO] is more localized in the extremity of the molecule containing the donor [acceptor] group. However, a well-defined inversion of the spatial localization of the HOMO and LUMO is observed beyond a certain length of the conjugated bridge, and a reversed PIET takes place for these compounds. As a consequence, the first hyperpolarizability β of members of a given family, which at first increases very rapidly with the size of the conjugated bridge, begins to approach a saturation value once the HOMO-LUMO spatial localization is reversed.

Apoio: CNPq, FINEP, PRONEX.

Rotational Diffusion and Orientational Order in Stretched Water

Paulo A. Netz(PQ)⁽¹⁾,

M. Barbosa(PQ)⁽²⁾,

F. Starr(PQ)⁽³⁾,

H. E. Stanley(PQ)⁽⁴⁾,

(1) Departamento de Química,

ULBRA

Canoas, RS, CEP 92420-280

netz@if.ufrgs.br

(2) Instituto de Física, UFRGS,

Porto Alegre, Brasil;

(3) NIST, Washington DC, USA;

(4) CPS - Boston University, Boston MA, USA;

We perform molecular dynamics simulations using the extended simple point charge SPC/E model in order to investigate the dynamical behavior of supercooled stretched water. The orientational relaxation correlation function with the characteristic relaxation times as well as the local structure around the water molecules and the hydrogen bond network are investigated. When the density is decreased at constant temperature a maximum in the relaxation times was found, reflecting an initial enhancement and subsequent breakdown of the tetrahedral structure and of the hydrogen bond network as the density decreases. The analysis of the distortion of the local tetrahedral-like structure of the first neighbors help to clarify the mechanisms leading to this anomalous behavior.

GAUSSIAN BASIS SETS FOR THE CALCULATION OF SOME STATES OF THE LANTHANIDES

Paulo Roberto Librelon (PG) and Francisco Elias Jorge (PQ)

Departamento de Física

Universidade Federal do Espírito Santo

29060-900 Vitória, ES, Brazil.

E-mail: plibrelon@ig.com.br

Highly accurate adapted Gaussian basis sets are used to study the ground and some excited states for the neutral atoms and also some corresponding 6s and 4f ionized states from Cs through Lu. Our total energies are compared with those calculated with a numerical Hartree-Fock method. The mean error of our energy results is equal to 0.74 mhartree. Our calculations reproduce the experimental trend to increase or to decrease of the 6s and 4f ionization potentials with increasing atomic number, although they are respectively smaller and larger than the experimental values.

(CNPq, CAPES)

FUNCIONAMENTO DO ANALISADOR DE ENERGIA DO TIPO CAMPO RETARDADOR PARA OBTENÇÃO DE MEDIDAS DE SEÇÃO DE CHOQUE TOTAL PARA O ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS

Paulo Roberto Pinto (PG) *
Ione Iga (PQ) *

* *Universidade Federal de São Carlos – DQ – Laboratório de Espalhamento de Elétrons.*

Rod. Washington Luiz, km 235 - CP 676 - CEP 13565-905 - São Carlos - SP

Fone: (0_16) 260-8282

E-mail: pinto@dq.ufscar.br

Um tipo de medida dos mais antigos em estudos de espalhamento de elétrons é a seção de choque total¹ obtida pela atenuação de feixe de elétrons após sua passagem por alvo gasoso contido em uma câmara de espalhamento. Porém, à medida que se aumenta a energia do feixe de elétrons, a intensidade dos elétrons oriundos de colisões inelásticas torna-se maior a pequenos ângulos, fato que contribui como fonte de erros para a seção de choque, tornando o seu valor menor do que o esperado.

O princípio de funcionamento do analisador de energia do tipo campo retardador² é o de um filtro de energia que só permite a passagem de elétrons com energia superior a altura de uma barreira. Uma forma bastante simples de se conseguir isso consiste em colocar uma tela, na qual se aplica um potencial V , no trajeto dos elétrons até o coletor de Faraday. Portanto somente elétrons com energia $E = eV_0$ onde $V_0 \geq V$ serão detectados.

Assim a intenção com tal sistema é ao usá-lo eliminar a possibilidade do coletor de Faraday, que é colocado logo a sua frente no mesmo eixo longitudinal também comum à câmara de espalhamento, captar elétrons espalhados inelásticamente a pequenos ângulos.

Analisadores de energia do tipo campo retardador são de fácil projeção, construção e baixo custo financeiro. Da maneira que está sendo utilizado consiste de duas fendas de 1,0 mm com duas telas de ouro entre as mesmas. As fendas e telas são colocadas paralelas e perpendiculares a direção do feixe de elétrons. A primeira e última fendas são ligadas ao potencial terra enquanto as telas ficam ligadas a um potencial negativo. Quando varia-se o potencial aplicado nas telas a intensidade dos elétrons detectados no coletor passa a ser menor.

Em uma situação de trabalho a uma dada energia, com as telas ligadas ao potencial negativo adequado (previamente ajustado e denominado de potencial de corte) somente será coletado os elétrons que não perderam energia, ou seja, os elétrons provenientes de choque elásticos com o alvo.

Referências:

- 1- BEDERSON, B. and KIEFFER, L.J., Rev. Mod. Phys. 43(4):601, 1973.
- 2- GULLEY, R.J., LUNT, S.L., ZIESEL, J.P. and FIELD, D., J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. 32, 2707, 1999.

MOLECULAR DYNAMICS (MD) SIMULATION OF A DIPALMITOYLPHOSPHATIDYLCHOLINE (DPPC) BILAYER

Pedro Alexandre Lapido Loureiro – PG

Ernesto Raul Caffarena – PQ

and Pedro Geraldo Pascutti - PQ

Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho – UFRJ

Av. Brigadeiro Trompowski, s/ n – Ilha do Fundão – RJ

e-mail: paloureiro@biof.ufrj.br

Introduction: The use of continuum dielectric models to simulate permeation of biomolecules through membranes has some flaws: the necessity of adjustable parameters to account for the hydrophobic effect, the absence of an internal dipole potential, and inaccuracy in dealing with short-ranged electrostatic interactions. We performed a MD run of a DPPC bilayer embedded in water, in anisotropic constant – pressure/constant-temperature (NPT) ensemble. Some considerations regarding area per lipid and structural parameters are drawn.

Methods: Starting from the X-ray crystal structure of lecithin dihydrate¹, we constructed a 64 lipid DPPC bilayer (area per lipid of 62.9 Å²), solvated with 3128 SPC/E water molecules. After energy minimization by the “steepest descents” algorithm, we performed a 293 psec MD, at 310 K and 1 atm. We used the GROMOS 96 force field², except that the Ryckaert-Bellemans dihedral potential³ was used for the lipid tails. CH_n⁻ and OH⁻ were represented as united atoms. Periodic boundary conditions as well as coupling to pressure and temperature “baths” were used⁴. All bonds were constrained using the SHAKE algorithm⁵. Nonbonded interactions were evaluated every step within a cutoff distance of 14 Å. DPPC partial charges were those of Chiu *et al*.⁶. The simulations were done with the THOR program⁷, developed by our group.

Results and Discussions: The system attained stability regarding kinetic energy, potential energy, simulation box volume and pressure values. Surprisingly, the area per lipid was 73 Å², well above the experimental value around 63 Å². Order parameter profiles of the CH₂ groups of the lipid tails were comparable to the experimental derived ones, although indicating a more disordered state, probably secondary to the large area per lipid headgroup. Radial distribution functions of water oxygen atoms around lipid phosphorus and nitrogen atoms showed strong hydration of the phosphate and trimethylammonium groups (peaks at 4 and 5 Å, respectively), in accordance with results published by other groups⁸. In summary, our model depicted a bilayer in a more disordered and less packed state than predicted by experiment. It may be due to the cutoff radius value for the electrostatic interactions.

References: 1-Pearson, R. & Pascher, I. *Nature*, 1979,**281**,499. 2-Daura,X., Mark, A.E., van Gunsteren, W.F. *J Comp Chem*, 1998, **19**,535. 3- Ryckaert, J.P.&Bellemans ,A. *Chem Phys Lett*, 1975,**30**,123. 4- Berendsen, H.J.C., Postma,J.P.M., van Gunsteren, W.F., DiNola, A., Haak,J.R. *J Comp Phys* 1984,**81**,3684. 5- Ryckaert, J.P, Ciccotti, G., Berendsen, H.J.C. *J Comp Phys*, 1977, **23**,327. 6-Chiu, S.-W., Clark, M., Balaji, V., Subramaniam, S., Scott, H.L., Jakobsson, E. *Biophys J*, 1995,**69**,1230. 7-P.G. Pascutti, K.C. Mundim, A.S. Ito, and P.M. Bisch, 1999, *J Comp Chem*, **20**(9), 971-982. 8- Damodaran, K.V. & Merz, M *Biophys J* 1994,**66**,1076.

AB INITIO STUDY OF THE GAS PHASE STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRUM OF METHYL LITHIUM

Pedro A. M. Vazquez (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, Campinas, CEP 13083-970, SP vazquez@iqm.unicamp.br

The reaction of methyl halides with lithium in solid argon matrix to form CH_3Li was the subject of a series of articles by Andrews and Pimentel (*J. Chem. Phys.* **47**, 3637, (1967); *J. Chem. Phys.* **47**, 4834 (1967)). The infrared spectra of a series of isotopically ($^6\text{Li}/^7\text{Li}$ and H/D) substituted CH_3Li were interpreted within the GF Wilson's matrix formalism and all observed bands were assigned and reproduced within 7 cm^{-1} . Hase and Vazquez (*An. Acad. bras. Ci.* **59**, 355 (1987)) further refined the calculations using a complete valence force field reducing to less than 1 cm^{-1} the deviations between observed and calculated wavenumbers and showing that no cubic anharmonicity terms must be taken into account to correctly describe the methyl stretching fundamentals as proposed by Andrews. From the theoretical point of view, a series of studies of solid and monomeric methyl lithium employing semiempirical and *ab initio* methods has been published by several authors. With the exception of Ahlrichs' work (*Chem. Phys. Lett.* **124**, 172 (1986)), however, very few attempts of a multiconfigurational approach for the appropriate description of this molecule have been made. For example, the recent publication of the first experimental microwave r_0 structure determination of monomeric gas-phase CH_3Li by Grotjahn *et al* (*J. Am. Chem. Soc.*, **119** 12368 (1997)) led Scalmani and coworkers (*J. Chem. Phys.*, **112**, 1178 (2000)) to an extensive *ab initio* study of this molecule in order to assess the accuracy of recent DFT methods developments with respect to HF and post-HF (MP2, QCISD and CCSD(T)) single reference correlation methods. The best r_e methyl structures were obtained with CCSD(T) or PBE0/6-311+G(2df,2pd) and B1LYP/cc-pVQZ, while the metal carbon bond length was best reproduced with mPW1PW91/6-311+G(3df,2pd) and PBE0/6-311+G(3df,2pd). Grotjahn's second structure refinement of methyl lithium (*J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4735 (2000)), however, yielded a r_s structure with slightly longer bond lengths and larger bond angles. In this work we investigated the performance of GVB and MCSCF wavefunctions to predict the structural parameters and vibrational spectrum of methyl lithium. We found that these methods succeed in reproducing the structural parameters even with modest basis sets, due the relative small computational cost, the force fields obtained were refined using Gerber's CC-VSCF methodology (*J. Chem. Phys.*, **111**, 1823 (1999)) as implemented in the GAMESS package. While CC-VSCF does succeed to reproduce the methyl group vibrational modes within 15 cm^{-1} it is unable to keep the C_{3v} symmetry of the normal modes resulting in a splitting of the degenerate vibrations. These results seems to indicate that this molecule is well modeled by wavefunctions that account for the ionic M^+C^- resonance forms as pointed out by Scalmani.

$r\text{CLi}$	$r\text{CH}$	θHCH	νCH_a	νCH_s	$\delta_a\text{HCH}$	$\delta_s\text{HCH}$	νCLi	δLiCH	Ref.
			2820	2780	1387	1158	530	408	Andrews 1967
			2820	2780	1387	1157	531	413	Hase 1987
1.959	1.111	106.2							Grotjahn 1997
1.961	1.122	107.2							Grotjahn 2000
1.959	1.097	105.8	3054	2985	1443	1090	637	424	Scalmani* 2000
2.014	1.112	107.2	2901	2861	1504	1171	576	454	GVB/6-311G**
			2825	2795	1390	1160	549	443	"/CC-VSCF
2.028	1.114	107.0	2913	2833	1506	1159	592	499	MCSCF/CAS(8,8)
			2823	2795	1395	1160	562	437	"/CC-VSCF
2.015	1.115	106.7	2881	2828	1496	1182	595	507	MCSCF/CAS(8,10)
			2825	2790	1391	1163	540	430	"/CC-VSCF

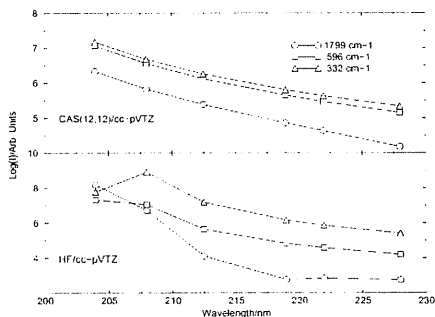
* mPW1PW91/6-311+G(3df,2pd), † 6-311G**

THE RAMAN EXCITATION PROFILES OF NITROSYL CHLORIDE IN THE DISSOCIATIVE A BAND: AN *AB INITIO* STUDY

Pedro A. M. Vazquez (PQ),

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, Campinas, CEP 13083-970, SP vazquez@iqm.unicamp.br

The infrared and Raman spectra of gas phase nitrosyl chloride were measured and its classical force field determined by McDonalds *et al* (*J. Mol. Spectrosc.* **117**, 69 (1986)), these authors found the NO stretch band at 1799 cm^{-1} to have a very weak Raman intensity and attributed this result to the response of the detection system in spectral range employed. Further experimental low resolution Raman studies in the 180-620 nm spectral range and excited state CI calculations, aiming the dynamics of the dissociative excited states, were carried out by Bai and coworkers (*J. Phys. Chem.* **95**,401 (1991)). Recently, a high resolution measurement of the Raman spectra of nitrosyl chloride, at three laser excitation frequencies in the dissociative A band, was reported by Mackey *et al* (*J. Chem. Phys.* **114**, 15 (2001)) revealing several new excited vibrational levels in the ground electronic state and establishing the definitive assignment of the observed bands with the exception of the NO stretching band that was completely absent from the spectra. In contrast, *ab initio* static Raman intensity calculations predicts the intensity of this band to be of the same order of magnitude as the intensities of the ClO stretching and of ClNO bending. In the present work we report the theoretical dynamic Raman excitation profiles computed using the linear response theory (LRT) in order to investigate the relative Raman intensities of the three ClNO vibrational fundamental bands. The dynamic polarizabilities were computed at six excitation frequencies in the 200-230 nm spectral range using several basis set at the HF and CAS/MCSCF levels of theory. For the CAS calculations, the same (12,12) active space used by Bai and Lacombe (*Chem. Phys.* **258**, 1 (2000)) was employed. The results obtained for the cc-pVTZ basis set are depicted in the figure below as the excitation profiles for the three bands at each theory level. The dashed vertical lines indicate the three laser excitation lines at 212.5, 219 and 222 nm used by Mackey. As can be seen from these results, both levels of theory predict the relative intensity of NO stretching as being much smaller than those of NCl stretching and ClNO bending in the spectral range investigated experimentally and its detection was, probably, masked by the intense superposition of overtone and combination bands occurring in this region of the Raman spectra. These results are in agreement, too, with the weak NO stretching intensity observed by McDonalds. Our results show, also, the need for dynamic LRT Raman intensities calculations and the importance of a multi-configurational description of this molecule near the A band absorption peak about 196 nm. The CAS/MCSCF calculation correctly predicts the observed scattering intensification and qualitative relative intensities of the NCl stretching and ClNO bending bands while the HF results show an oscillatory behaviour as the excitation frequency approaches the resonance.



A COMPARISON OF STRUCTURAL PARAMETERS FOR HALF-CAGE SYSTEMS MEASURED BY CRYSTALLOGRAPHY WITH CALCULATED VALUES

P.R. Seidl¹, J.F. Dias², K.Z. Leal³, V.E.U. Costa⁴, J.Alifantes⁴, C.H.T. de P. e Silva.

1: Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ
e-mail: pseidl@eq.ufrj.br

2: Departamento de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ

3: Departamento de Físico-Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ

4: Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS

5: Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

Pentacyclododecane (also known as "half-cage") systems are among the most widely studied model compounds for probing steric effects. In the course of our investigation of their hexachloro acetates by X-Ray Crystallography we came across an apparent discrepancy in certain bond lengths for two rotamers of the "outside" isomer. Calculations at the STO-3G and B3LYP levels did not reproduce the C-C-O-C dihedral angles formed between the acetate group and the carbon framework for one of the conformers as measured from the X-ray structure so it was fixed at the experimental value while the rest of the molecule was minimized. This way the steric interactions responsible for the bond lengthening could be identified. Results reflect differences in structural parameters for molecules that are a part of a crystal network from those calculated for isolated molecules in a vacuum.

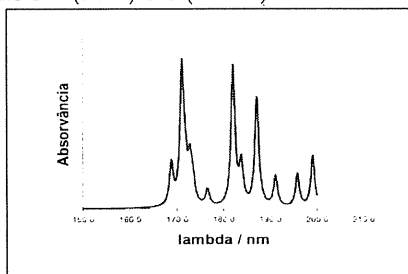
CNPq, CAPES, FINEP, FAPERGS.

ESTUDO MECÂNICO-QUÂNTICO DO COMPLEXO BINUCLEAR
 $\{[TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)]_2(\mu-OPr^i)_2\}$

Priscila Tabita do Amorim (IC)¹, Giovana Gioppo Nunes (PG)¹, Dayane Mey Reis (IC)¹, Fábio Souza Nunes (PQ)¹, Jaisa Fernandes Soares (PQ)¹, Peter Hitchcock (PQ)², George Jeffery Leigh (PQ)² e Eduardo Lemos de Sá (PQ)¹
¹Dep. Química, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, Curitiba/PR CEP 81531-990 (edulsa@quimica.ufpr.br)
²School of Chemistry, Physics and Environmental Science - University of Sussex(UK)

Os alcóxidos metálicos, por apresentarem os requerimentos necessários para a aplicação em processos sol-gel, deposição química e física de vapor (**CVD** e **PVD**, respectivamente) são candidatos naturais a precursores de óxidos metálicos de alta tecnologia. Para um maior controle destes processos é necessário conhecer, em nível molecular, as características do precursor, incluindo informações sobre a natureza das ligações químicas, o conhecimento da estrutura eletrônica e a determinação das densidades de carga sobre cada átomo. O alcóxido binuclear de titânio $\{[TiCl(OPr^i)_2(Pr^iOH)]_2(\mu-OPr^i)_2\}$ (**A**)¹ foi preparado pela reação entre $[Ti(OPr^i)_4]$ e $KOPr^i$ com posterior adição de VCl_3 . Os cristais incolores obtidos foram caracterizados por análise elementar, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), FT-IR, ¹H-RMN e ¹³C-RMN e difratometria de raios-X (monocristal). Os cálculos mecânico-quânticos da estrutura eletrônica de **A** em nível semi-empírico foram executados em ambiente Windows NT / IBM-PC, empregando a metodologia **CI-ZINDO/S** disponível no programa Argus.Lab-2.0 e ZINDO. No cálculo foram consideradas as multiplicidades de spin iguais a 1 (RHF) e 3 (ROHF). Os resultados

mostraram que o estado fundamental é o de multiplicidade de spin igual a 1 (estado single), cuja energia situa-se 624 kJ mol⁻¹ abaixo da do estado triplete. Este resultado é concordante com o esperado, uma vez que **A** contém dois centros de Ti^{IV} (configuração d^0). O espectro eletrônico calculado (mostrado ao lado) apresenta 3 transições principais em 187, 182 e 171 nm que podem ser atribuídas a transferência de densidade eletrônica dos átomos de cloro (orbitais p), com pequena contribuição dos orbitais p dos oxigênios dos grupos alcóxidos, para os centros metálicos (orbitais $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{xx}$ dos centros de titânio). O complexo em estudo apresenta uma alta densidade de carga parcial negativa nos centros de titânio, o que pode ser relevante em estudos de catálise de reações de redução. Os átomos de oxigênio apresentam cargas parciais positivas que decrescem na ordem $Ti - OHPr^i > Ti - (\mu-OPr^i) > Ti - OPr^i_{terminal}$ enquanto que o cloro apresenta a maior densidade de carga parcial negativa da molécula.



- 1) G. G. Nunes, *Alcoximetalatos contendo titânio, ferro e vanádio: síntese, caracterização e aplicações*. Curitiba, 2000, Dissertação (Mestrado em Química) – UFPR
- 2) <http://www.planaria-software.com>

ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DA VISCOSIDADE DO SISTEMA TERNÁRIO: TOLUENO - ÁLCOOL BENZÍLICO - BENZALDEÍDO A 293,15 K E 0,1 MPA

Raphael da Costa Cruz (PG)¹, Rosana Janot Martins (PG)^{1,2}, Márcio José Estillac de Mello Cardoso (PQ)^{1*}, Oswaldo Esteves Barcia (PQ)¹

1. Laboratório de Físico-Química de Líquidos e Eletroquímica, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 411, Cidade Universitária, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

* e-mail: marcio@iq.ufrj.br

2. Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/nº, CEP 24020-150, Niterói, RJ Brasil.

Desenvolveu-se um modelo para correlacionar e prever a viscosidade de soluções não-eletrolíticas [1,2]. O referido modelo combina a teoria do fluxo viscoso, originalmente proposta por Eyring e colaboradores [3], com a equação UNIQUAC [4,5]. Segundo o modelo então proposto, em temperaturas moderadas e pressão de 0,1 MPa, a viscosidade de soluções multicomponentes é dada por:

$$\ln(\eta V) = \sum_{i=1}^{N_{SOL}} x_i \ln(\eta_i) + \ln \left(\sum_{i=1}^{N_{SOL}} x_i \ln V_i^o \right) + \sum_{i=1}^{N_{SOL}} x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) - \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^{N_{SOL}} q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) - \sum_{i=1}^{N_{SOL}} x_i q_i \ln \left(\sum_{i=1}^{N_{SOL}} \theta_i \Psi_{ki} \right)$$

onde η é a viscosidade, V_i^o é o volume molar do componente i puro, V é o volume molar da solução, N_{SOL} é o número de solventes, q_i é o parâmetro de área superficial, θ_i é a fração de área superficial, ϕ_i é a fração de volume, Ψ_{ki} é o parâmetro de interação binária entre as espécies k e i , e Z é o número de coordenação. Para todo e qualquer solvente presente em sistemas sem eletrólitos, este número é igual a 10.

Medidas experimentais de viscosidade dos sistemas binários compostos por tolueno, álcool benzílico e benzaldeído foram realizadas, uma vez que eram inexistentes na literatura, a fim de se ter, através da correlação dos resultados medidos, os parâmetros binários característicos do modelo. De posse destes parâmetros foi possível calcular a viscosidade do sistema ternário em qualquer concentração de interesse e confrontar o valor calculado com dados experimentais, também determinados. O desvio médio total obtido foi de 1,09%, o que comprova a aplicabilidade do modelo proposto.

- Martins, R.J., Cardoso, M.J.E.M., Barcia, O.E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 849.
- Martins, R.J., Cardoso, M.J.E.M., Barcia, O.E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 1271.
- Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H. *The Theory of Rate Process*; McGraw-Hill: New York, 1941.
- Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* **1975**, 21, 116.
- Maurer, G.; Prausnitz, J. M.; *Fluid Phase Equilib.* **1978**, 2, 91.

HIGHLY ACCURATE GAUSSIAN BASIS SETS FOR SOME FOURTEEN – ELECTRON DIATOMICS SYSTEMS

R. Centoducatte (PG), A. Canal Neto (PG) and F. E. Jorge (PQ)

Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, UFES, Campus de Goiabeiras -
Vitória, ES 20.060-900
reinaldo@cce.ufes.br

A molecular improved generator coordinate Hartree-Fock (HF) method is used to generate highly accurate Gaussian basis sets for N_2 , BF, CO, NO^+ , and CN^- . For these molecular systems, sequences of basis sets of atom-centred Gaussian-type functions are employed to explore the accuracy achieved with this method. Our ground state HF total energies are lower than the corresponding ones calculated with other basis sets of primitive Gaussian-type functions reported in the literature. For the molecular systems here studied, the differences between the HF total energy results obtained with our largest basis sets and with a numerical HF method are equals to 38.2, 13.9, 33.0, 76.7, and 55.7 μ hartree for N_2 , BF, CO, NO^+ , and CN^- , respectively. We have also calculated the multipole electric moments and compare them with the corresponding experimental values and with results computed by other approaches.

CNPq, CAPES

**QUANTITATIVE STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIP (QSRR)
STUDY OF NORMAL BOILING POINTS FOR OXO COMPOUNDS
USING THE SEMI-EMPIRICAL TOPOLOGICAL METHOD.**

Amboni, Renata Dias de Mello Castanho (PG); Junkes, Berenice da Silva (PG);
Yunes, Rosendo Augusto (PQ); Heinzen, Vilma Edite Fonseca (PQ).
Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus
Universitário, Trindade, Florianópolis (SC) 88040-900 Brasil.
E-mail: renataamboni@hotmail.com

Among physicochemical experimentally determined properties, the boiling points at normal pressure (normal boiling points, NBPs) are probably the most widely available and precisely measured data for lower weight substances. Many papers had explored the use of topological indices for correlations between structure and NBPs in aliphatic molecules possessing heteroatoms such as halogens¹, and ethereal oxygen.² Balaban et al. extended these studies to carbonyl compounds obtaining good statistical parameters.³ Recently our group has obtained quantitative structure-retention relationships (QSRR) of aliphatic aldehydes and ketones (oxo compounds)⁴ using the semi-empirical topological method (I_{ET}) proposed initially for alkanes and alkenes.⁵ Many examples illustrate that boiling point is a physical parameter that correlates closely with the retention index. Thus, the objective of this study is to verify the applicability of this I_{ET} method to predict the NBPs of 35 oxo compounds. The values attributed to each carbon atom (C_i) were based on the graph molecular theory, where the carbon atoms and the functional group (C=O) are the vertices of this graph. The values of C_i were obtained by a numerical approximation, considering the specific and the general behaviour of the chromatographic retention of these compounds. Thus, the I_{ET} for oxo compounds is expressed as:⁴

$$I_{ET} = \sum (C_i + \delta_i) + (F_1 + \delta_1)$$

$$\delta_i = \log C_1 + \log C_2 + \dots + \log F_1$$

where F_1 is the values attributed to the C=O group, C_i is the values attributed to each carbon atom i in the molecule, and δ_i is the sum of the logarithm of the value of each adjacent carbon atom (C_1 , C_2 , C_3 , and C_4) and/or the logarithm of the value of the C=O group (F_1). To test the quality of the regression equation, the correlation coefficient (r), and the standard deviation (SD) were utilized as statistical parameters. The boiling points of 35 oxo compounds can be accurately predicted with a linear regression equation having the following statistical parameters: $r = 0.9968$, and $SD = 3.35^\circ \text{C}$. Therefore, the I_{ET} created to predict the chromatographic retention of oxo compounds can be applied with success to predict the NBPs of these compounds.

- 1- Balaban, A. T.; Kier, L. B.; Joshi, N. J. *Chem. Inf. Comp. Sci.* 1992, 32, 233-237.
- 2- Balaban, A. T.; Joshi, N.; Kier, L. B.; Hall, L. H. J. *Chem. Inf. Comp. Sci.* 1992, 32, 237-244.
- 3- Balaban, A. T.; Mills, D.; Basak, S. C. J. *Chem. Inf. Comp. Sci.* 1999, 39, 758-764.
- 4- Amboni, R. D. M. C.; Junkes, B. S.; Yunes, R. A.; Heinzen, V. E. F. Em desenvolvimento
- 5- Heinzen, V. E. F.; Soares, M. F.; Yunes, R. A. *J. Chromatogr. A* 1999, 849, 495-506.

**THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF
FLAVONOIDS**

R.C.T.Ghiotto (PQ) and F.C.Lavarda (PQ)

Departamento de Física, Faculdade de Ciências da
Universidade Estadual Paulista
Caixa Postal 473 , CEP 17033-360 , Bauru, SP, Brasil
ghiotto@fc.unesp.br

Flavonoids and related phenolic compounds are found in numerous fruits, vegetables and grains . In leaves the flavonoids have the function of absorb ultraviolet rays that in other way would destroy the genetic materials and proteins of the cells. The antioxidant property of flavonoids is of great importance because of its anticancer, anti-cardiovascular disease and antiinflammation activity.

The antioxidant property of flavonoids is usually described in a theoretical framework of quantitative structure–activity relationship analysis by using various physicochemical parameters like the heat of formation, the number of hydroxyl groups etc. In this work we show that with only one parameter we can describe in a satisfactory way the antioxidant capacity of some flavonoids. We use as descriptor the energy difference between the two highest occupied molecular orbitals ($E_{\text{homo}} - E_{\text{homo}-1}$). Our calculation was performed using the Hamiltonian AM1 that is one of the options of package MOPAC.

LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM RADICAIS

Renato L. T. Parreira (PG)^(a), Carlos F. O. Graeff (PQ)^(b) e Sérgio E. Galembeck (PQ)^{(a)*}

^(a) Laboratório de Modelagem Molecular (LAMMOL), Departamento de Química,

^(b) Departamento de Física e Matemática, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto - SP, Brasil. *e-mail:segalemb@usp.br

A ligação de hidrogênio tem importância considerável no entendimento de fatores estruturais e energéticos num grande número de sistemas químicos.¹ Muitos estudos de ligação de hidrogênio têm sido realizados em complexos neutros molécula-molécula e íon-molécula, mas poucos envolvendo complexos radical-molécula. Complexos radical-molécula com energias de ligação muito fortes podem ser encontrados na atmosfera. Um estudo da interação do ácido trifluoroacético (TFA) com o radical hidroperoxil foi realizado e demonstrou que complexo formado é extremamente estável.¹

Para possibilitar uma compreensão dos fatores que levam a essas ligações de hidrogênio serem tão intensas, foram estudados os complexos dos ácidos trifluoroacético, acético e fórmico com o radical hidroperoxil (figura 1). As geometrias foram otimizadas e as propriedades foram calculadas pelo método UB3LYP/6-311++G(3df,3pd).

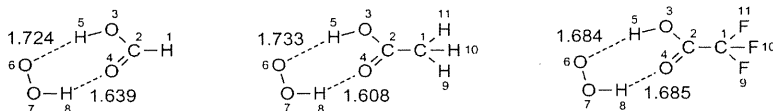


Figura 1: estruturas dos complexos analisados.

Os comprimentos de ligação C(2)-O(3) diminuem, enquanto que os comprimentos C(2)-O(4) e O(3)-H(5) aumentam, respectivamente, com a formação dos complexos. No radical hidroperoxil, o comprimento da ligação O-H aumenta cerca de 0,036 Å, enquanto a ligação O-O se mantém constante.

Através do método NBO (Natural Bond Orbital), observa-se que com a formação dos complexos, as interações $\pi_{O(3)} \rightarrow \pi^*_{C(2)-O(4)}$, $\pi_{O(4)} \rightarrow \sigma^*_{C(2)-O(3)}$ e $\pi_{O(4)} \rightarrow \sigma^*_{C(1)-C(2)}$ diminuem. Esta última é maior no complexo com o ácido trifluoroacético do que com o ácido acético. As interações entre orbitais do doador e receptor de próton são relativamente constantes, assim como as energias de interação corrigidas pelo erro de superposição de base.

A densidade de spin encontra-se localizada nos oxigênios do radical hidroperoxil. No radical isolado, nos ácidos fórmico e acético o máximo dessa grandeza encontra-se localizado no O(7) e no ácido fórmico no O(6). Para a base EPR-III os resultados para o radical isolado e o ácido fórmico se alteram.

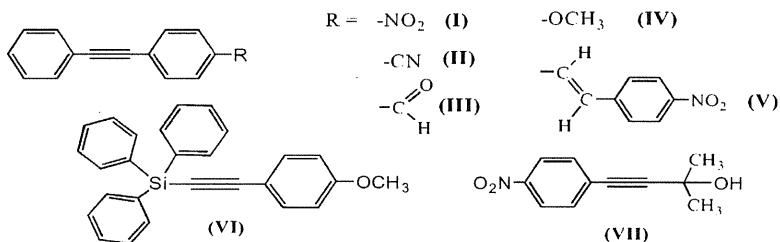
THEORETICAL MODELING OF ALKYNE MOLECULES

Renato Rosseto^{*} (PG), Maria Domingues Vargas (PQ)
Instituto de Química – UNICAMP – CEP: 13083-970 – Campinas – SP (Brazil)
^{*} rosseto@iqm.unicamp.br

Jordan Del Nero (PQ)
Departamento de Física – UFPE – CEP: 50670-901 – Recife – PE (Brazil)

Alkynes are valuable synthetic feed stocks in organic and organometallic chemistry, and hence, various methods for their synthesis have been explored, because of the interest in introducing an ethynyl group into organic structures, which lead to an increase in the organic chain. Important classical methods for their synthesis include halogenation/dehydrogenation of ketones or olefine derivatives, displacement of halogens with cupric acetylides (Castro reaction), use of Vilsmeier reagent with acetophenones, Sonogashira-Heck coupling, *etc.*

In this work we examined the changes in the geometry, charge delocalization and spectroscopic properties of different alkynes. The alkynes studied were grouped according to the nature of the groups bonded to the benzene rings (see figure below). Acceptor groups (**I**, **II**, **III**), donor group (**IV**), extended conjugated chain (**V**), sterically demanding group (**VI**) and an -OH containing group that can interact *via* a hydrogen bond (**VII**).



Schematic structures of the alkynes studied.

The geometries of the molecules were fully optimized using semiempirical with electronic correlation (AM1/CI) and *ab initio* methods (3-21G*). Absorption spectra calculations were carried out using INDO/S-CI (Intermediate Neglect of Differential Overlap / Spectroscopy - Configuration Interaction) level, with parameters chosen to give the best description of the UV-visible optical transitions. The solvent-alkyne interactions were studied by absorption spectroscopy differences, with approximately 250 configurations for each molecule, including singlet and doublet states. This level of approximation was used within a restricted and unrestricted Hartree-Fock approach to determine the ground and excited states (singlet and triplet), respectively. Our results are in good agreement with experimental ones.

THEORETICAL CHARACTERIZATION OF CF_3SO_3^- ANION AND
 $\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ION PAIR

Ricardo Mercadante² (PQ) e Ademir João Camargo¹ (PG)

¹Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo – São Carlos, SP. e-mail:ajc@iqsc.sc.usp.br

²Colegiado do Curso de Química – UNIOESTE, Rua da Faculdade, 2550 Jdim. La Salle – Toledo, PR. e-mail:ricardomercadante@hotmail.com

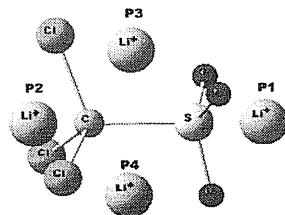
Key-words: Ab initio, Ion Pair, LiCF_3SO_3

The derivate compounds of LiCF_3SO_3 are being widely studied due to their capability to be used in batteries and as electrolytic polymers. They are also good ionic conductor in non-aqueous solution.

The Gaussian98 software was used in the present work for the geometry calculation of the CF_3SO_3^- anion and ionic pair coordination geometry. This calculation used quantum chemical Hartree-Fock method with basis set HF/STO-3G, HF/3-21G, HF/6-31G, HF/6-31+G, HF/6-31+G*, HF/6-311G, HF/6-311+G, HF/6-311G*, HF/6-311+G* and the method DFT B3LYP with basis set B3LYP/6-311G, B3LYP/6-311+G, B3LYP/6-311G* e B3LYP/6-311+G*. The initial geometry of the anion was calculated with semi-empirical PM3 method and, after each level of optimization, vibrational frequency analysis (IR and RAMAN) was performed.

The utilized model proposes four initial positions for the Li^+ ion in the ion pair geometry calculation, based in anion symmetry, as illustrated with the following figure.

Individually, starting with each of these positions, Li^+ ion equilibrium energy was calculated in relation to anion. This study results gave us foundation for a discussion about the expected coordination geometry for the ion pair. The studies that have been performed so far suggests that Li^+ ion has a bidentate coordination geometry presenting oxygen linked with sulfur.



SPARKLE MODEL USED TO THEORETICAL PREDICTION OF THE STRUCTURE AND ELECTRONIC SPECTRA OF COMPLEXES OF Eu^{3+} AND Tb^{3+} WITH PYRIDINICS DERIVATED

*R. O. Freire (IC); N. B. da Costa Jr.(PQ); A.C. Roma(IC); M. E. de Mesquita(PQ);

Departamento de Química, UFS, 49.100-000, São Cristóvão, SE, Brasil.

*e-mail: rfreire2000@bol.com.br

Keywords: Sparkle Model, Lanthanide Complexes and Electronic Spectra.

Spectroscopy properties of lanthanide complexes have been studied by semi-empirical theoretical calculation, which can result in the structure and positions of the singlet and triplet excited states for the compounds.

Synthesis and characterization of the complexes $[\text{Eu}(\text{3-NH}_2\text{pic})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Eu}(\text{3-NH}_2\text{pic-NO})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{Tb}(\text{3-NH}_2\text{pic})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, (3-aminopyridine-2-carboxylic acid N-oxide = 3-NH₂pic-NO and 3-aminopyridine-2-carboxylic acid = 3-NH₂pic) have been reported in the literature. For some of those compounds SMLC/AM1 model was satisfactory, we have applied it to predict the geometry as well as the electronic absorption spectra of the complexes Eu^{3+} and Tb^{3+} with 3-NH₂pic and 3-NH₂pic-NO. Other studies of those compounds showed their properties as a light conversion molecular device (LCMD). These have been the motivation to apply semi – empirical calculation to predict them structures and spectroscopic properties.

The theoretical predicted structures have been done used SMLC coupled with AM1 and the results have been compared to the experimental studies. The sparkle was replaced. The comparison between the experimental and the calculated absorption spectrum of the complexes showed a satisfactory agreement in the position and number of bands. We attribute the bands shifts to solvent effects, as can be seen in the figure 1.

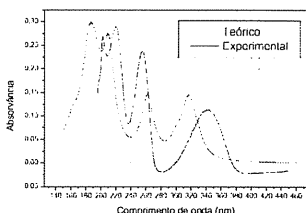


Figure 1. Experimental (red line) UV-absorption of the complex $\text{Tb}(\text{3-NH}_2\text{pic})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as well as the calculated (black line).

The good agreement found between theoretical and experimental values of the intensities reflects the fact that the approximate structure assumed for the first coordination sphere and also the reliability of the model used in the theoretical calculations.

ESTRUTURAS DE SOLVATAÇÃO DO GRUPO LATERAL DE LISINAS PRESENTES EM UM PEPTÍDEO DERIVADO DA REGIÃO 115-129 DA MIOTOXINA II.

Ricardo Vessecchi Lourenço(IC), Marcos Roberto Lourenzoni(PG) e Léo Degrève(PQ).

Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química.
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, CEP: 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brasil.
lourenzoni@lycos.com
ricardo@asterix.ffclrp.usp.br

A miotoxina II é classificada como uma fosfolipase A₂ que apresenta um resíduo de lisina na posição 49, PLA₂s(Lys49). Esta fosfolipase isolada do veneno da serpente *Bothrops asper*, é caracterizada como uma proteína dimérica básica. A identificação de determinantes estruturais da ação tóxica das PLA₂s(Lys49) é ainda incerta. A região catiônica/hidrofóbica que inclui os resíduos 115-129 está envolvida em seu mecanismo citolítico *in vitro* e em sua atividade bactericida. Anticorpos derivados do peptídeo proveniente da seqüência 115-129 (p115-129) da miotoxina II reduziram a mionecrose induzida pela proteína. Foi proposto que o mecanismo que explica o dano causado pelo peptídeo em membranas celulares depende de seu caráter anfifílico. O peptídeo apresenta resíduos de lisina carregados nas suas extremidades que propiciam interações estáveis com os constituintes de membranas. A estabilização completa é realizada por resíduos capazes de formar um cluster hidrofóbico que estaria dirigido para o interior da membrana. A função de uma proteína está intimamente ligada à sua estrutura secundária e terciária. A manutenção da estrutura tridimensional do peptídeo está relacionada com a presença do solvente. No caso de p115-129 os resíduos de lisina são muito importantes na estrutura tridimensional devido a sua localização e suas características iônicas que propicia uma grande interação solvente-soluto. Assim, a estrutura de solvatação dos resíduos de lisina é estudada usando simulações de dinâmica molecular. O estudo compreende simulações utilizando p115-129 e o aminoácido lisina em pH = 7. O sistema é formado por um soluto imerso em água com concentração próxima a 49.2 mol L⁻¹ em temperatura 298 K. As moléculas e suas interações são modeladas pelo campo de força GROMOS. As simulações foram realizadas durante 2 ns para o aminoácido e 4 ns para p115-129 com passo de integração 2 fs. As análises foram feitas gerando-se funções de distribuição radiais e angulares. As estruturas de solvatação dos dois cátions NH₃⁺ do aminoácido lisina diferem entre si incluindo diferentes ligações de hidrogênios com as moléculas de água. Cada oxigênio do carboxilato possui aproximadamente três moléculas de água com estrutura aproximadamente tetraédrica. A presença do carboxilato influencia na solvatação do seu grupo vizinho, NH₃⁺. As distâncias entre os átomos de oxigênio e nitrogênio com os oxigênios das águas estão bem próximas dos valores obtidos experimentalmente. As estruturas de solvatação do NH₃⁺ dos grupos laterais do aminoácido e de p115-129 são muito próximas o que caracteriza a exposição destes grupos ao solvente sendo grande responsável pela estrutura secundária linear do peptídeo.

ESTUDO DA ESTRUTURA DE SOLVATAÇÃO DO AMINOÁCIDO TREONINA

Ricardo Vessecchi Lourenço(IC), Marcos Roberto Lorenzoni(PG) e Léo Degreuve(PQ)
Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química,
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto,
Universidade de São Paulo, CEP14041-090, Ribeirão Preto, SP, Brasil.
ricardo@asterix.ffclrp.usp.br

As proteínas são formadas pela combinação de 20 aminoácidos que são chamados de aminoácidos padrões, dentre os quais está a treonina. Todos os aminoácidos possuem características estruturais comuns. Estes possuem ligado a um carbono C* (assimétrico) um grupo amina, um grupo carboxila, um hidrogênio e um grupo lateral R. As propriedades de cada aminoácido estão relacionadas com as características do seu grupo lateral R, podendo ele ser; polar, apolar, aromático, alifático e carregado positiva ou negativamente. Para a formação das proteínas, os aminoácidos estão unidos por ligações do tipo covalentes, chamadas de ligações peptídicas. As ligações peptídicas possuem estruturas planares e rígidas. O entendimento das propriedades dos aminoácidos, suas regiões hidrofóbicas e hidrofílicas, é importante para o entendimento das propriedades das proteínas. A treonina é um aminoácido classificado como polar, pois possui como grupo lateral o 1-hidróxi -etila (-CH₂OHCH₃). A treonina possui índice hidropático igual a -0.7. Em pH fisiológico os grupos amina e carboxila presente no aminoácido estão ambos ionizados. A estrutura de solvatação da treonina foi obtida através de estudos via simulação de dinâmica molecular. O sistema foi submetido no *ensemble* NVT com tempo de integração de 2 fs na temperatura de 298 K ,foi utilizado como solvente a água no modelo SPC e as características do soluto foram descritas pelo campo de força GROMOS. As análises foram feitas gerando-se funções de distribuição radial e angular.

A solvatação dos cátions carboxilato e amônio são bem definidas. As distâncias dos oxigênios das águas e os oxigênios do carboxilato são bem próximas dos valores obtidos experimentalmente, assim como, também para as distâncias entre os oxigênios da águas e o nitrogênio do grupo amônio. A estrutura de solvatação da hidroxila é muito bem caracterizada e inclui ligações de hidrogênio.
(FAPESP, CNPq)

On the interpretation of Siegbahn model parameters obtained using mean dipole moment derivatives

Roberto L.A. Haiduke (PG), Anselmo E. de Oliveira (PQ), Roy E. Bruns (PQ)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, Campinas, SP, CEP 13083-970 bruns@iqm.unicamp.br

Recently the mean dipole moment derivatives, obtained from infrared intensity measurements, have been related to X-ray data of core ionization energies by means of the Siegbahn potential model.¹ This is an interesting conclusion since it permits the interpretation of mean dipole moment derivatives as atomic charges. In this model

$$E_{\alpha,core} = k_{\alpha}\bar{p}_{\alpha} + \sum_{\beta \neq \alpha} \left(\frac{\bar{p}_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \right) + E_{relax} + E_{0,\alpha} .$$

where $E_{\alpha,core}$ represents the core ionization energy of an atom α , \bar{p}_{α} and \bar{p}_{β} are mean dipole moment derivatives, $R_{\alpha\beta}$ is the distance between the atoms α and β and E_{relax} is the relaxation energy involved in the ionization process. The sum above is also called the neighboring atom electrostatic potential. The constants k_{α} and $E_{0,\alpha}$ are parameters obtained from the Siegbahn model.

The parameters of the Siegbahn model have been shown to be characteristic of the atom being studied. Furthermore there is a dependence of these constants on the hybridization state of the atom as can be seen for carbon where different models were obtained for sp^3 , sp^2 and sp states.²

The k_{α} and $E_{0,\alpha}$ parameters were determined for C, Si, B, N, O, F, P and Cl atoms using only experimental data of mean dipole moment derivatives and core ionization energies. For these atoms the relaxation term was not calculated to adjust the experimental energies to the Siegbahn model. In the case of the Ge and Br atoms theoretical values of mean dipole moment derivatives, called GAPT charges, and Koopmans' energies were used.

The $E_{0,\alpha}$ parameter has been interpreted as the ionization energy of a specie in which its atomic charge and the neighboring potential are zero. As such these values can be related to the atomic number of the respective atom providing a graph resembling the well-known Moseley diagrams.

On the other hand, the k_{α} values are related to the interaction between the ionizing electron and a valence electron. Gelius showed that the k_{α} quantity is associated with the Coulomb integral.³ Hence Coulomb integrals and inverse average radii calculated from Slater orbitals with standard exponents presented a straight linear relationship. Finally the k_{α} parameter was shown to be related to the inverse of the covalent radii as measured by Pauling.⁴

CNPq, FAPESP

¹Siegbahn, K.; Nordling, C.; Johansson, G.; Hedman, J.; Heden, P.F.; Hamrin, K.; Gelius, U.; Bergmark, T.; Werme, L. O.; Manne, R.; Baer, Y. *ESCA Applied to Free Molecules*: North-Holland: Amsterdam, 1969.

²Guadagnini, P. H.; de Oliveira, A. E.; Bruns, R. E.; Neto, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4224.

³Gelius, U. *Physica Scripta* **1974**, *9*, 133. Gelius, U.; Hedén, P.F.; Hedman, J.; Lindberg, B.J.; Manne, R.; Nordberg, R.; Nordling, C.; Siegbahn, K. *Physica Scripta* **1970**, *2*, 70.

⁴Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; 3rd Ed.; Cornell University Press: New York, 1960.

THEORETICAL STUDIES ON THE REACTIVITY OF ARYL-LITHIUM SPECIES

Roberto P. Santos (PQ)*, Mauro B. de Amorim (PQ)**, Claudio C. Lopes (PQ)**, and Rosangela S. C. Lopes (PQ)**

* Universidade Estácio de Sá, Rua do Bispo, 83 - 20261-060 - Rio de Janeiro, RJ, Brazil - e-mail: robertop@acd.ufrj.br

** Universidade Federal do Rio de Janeiro

Nucleophilic additions of phenyllithium (**1**), 1,3-benzodioxol-5-yllithium (**2**) or 3-metoxypheyllithium (**3**) to 1-nitro-1-cyclohexene (**4**) have different yields: **1** and **2** add to **4** with yields of 72% and 97% respectively, while **3** yields only 32% of the product. Those facts could be attributed, in principle, to different levels of aggregation and/or nucleophilicity of these aryllithiums compounds.

In order to verify these hypotheses, we performed theoretical calculations, with Gaussian 98 package, at B3LYP/6-31+G(d)//PM3 level of theory with monomers **1a**, **2a**, **3a**, their dimers (**1b-3b**), and **4** to obtain the equilibrium constants for the interconversion processes between dimers and monomers, as well as local nucleophilicity indices (f and s'). Based on these results we were able to establish a correlation between a higher concentration of monomer (with lower local nucleophilicity, or higher basicity, at the reactive *ipso* carbon atom) in the equilibrium and the lower yield obtained with compound **3**. Additional calculations of solvent effects (THF) in the equilibrium constants for the interconversion between dimers and monomers, using the Onsager reaction field model, do not altered these trends and produced a result for the equilibrium constant for dimer-monomer of **1** (15 mol.L⁻¹) that is in good agreement with the experimental value (40 mol.L⁻¹).

Results are summarized in the Tables 1 and 2.

Table 1 - Equilibrium constants for the interconversion between dimers and monomers

Equilibrium	K (L.mol ⁻¹)	
	gas phase	solution
2 1a (THF) ₃ = 1b (THF) ₄ + 2 THF	2,941.2	15.7
2 2a (THF) ₃ = 2b (THF) ₄ + 2 THF	2,631.6	2.05
2 3a (THF) ₃ = 3b (THF) ₄ + 2 THF	2.06 x 10 ⁻²	7.4 x 10 ⁻³

Table 2 - Local softness indices for compounds 1-3.

Compound	f	s'
1a	2.05244	17.8442
2a	2.42666	20.2932
3a	1.83202	15.4718
1b	0.98388	7.65544
2b	0.89841	6.73978
3b	0.66107	4.97794

Agradecimentos: CENAPAD-SP

ESTUDO CONFORMACIONAL AB INITIO DO 2-METÓXI-TETRAHIDROPIRANO

Rodrigo Silva Bitzer (IC), Clarissa Oliveira Silva (PQ), André Gustavo Horta Barbosa (PG), Marco Antônio Chaer Nascimento (PQ).

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: rodrigo@chaer.iq.ufrj.br

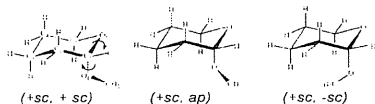
Um estudo *ab initio* do comportamento conformacional das ligações α - e β -glicosídicas foi desenvolvido com as formas axiais e equatoriais do 2-metóxi-tetrahidropirano (MTHP) (Fig. 1), nos níveis HF e GVB (PP), na base 6-31G(d,p). As características conformacionais desta molécula são de grande interesse, pois podem proporcionar uma coleção de dados essenciais para a parametrização de campos de força, utilizados em cálculos de mecânica e dinâmica molecular de carboidratos.

Os principais fatores estereoeletrônicos determinantes do comportamento conformacional do MTHP são os efeitos **anomérico** e **exo-anomérico**^[1], que têm as mesmas origens, mas se manifestam em porções diferentes do segmento acetal C5-O5-C1-O1-C. Ao efeito anomérico é atribuído a preferência da conformação *sc* ao redor da ligação O5-C1 e ao efeito *exo-anomérico*, da conformação *sc* ao redor da ligação glicosídica C1-O1. Tais preferências conformacionais encontram-se em contraste com as previsões derivadas de estudos de ciclohexanos substituídos e respondem pela abundância relativa dos confôrmeros.

As geometrias dos confôrmeros (+*sc*,+*sc*), (+*sc*,*ap*), (+*sc*,-*sc*), (*ap*,+*sc*) e (*ap*,-*sc*) foram obtidas sem qualquer restrição dos parâmetros geométricos, em ambos os níveis de cálculo. No entanto, não foi possível obter a geometria do confôrmero (*ap*,*ap*). As energias relativas (kcal/mol) dos confôrmeros são mostradas na tabela 1.

Os efeitos de “deslocalização” do tipo $n_{O5} \rightarrow \sigma^*_{C1-O1}$ e $n_{O1} \rightarrow \sigma^*_{C1-O5}$ são considerados como os responsáveis pelos efeitos anomérico e *exo-anomérico* respectivamente^[1]. Através de uma análise NBO (Natural Bond Orbitals), quantificou-se tais efeitos nos diferentes confôrmeros do MTHP.

a) confôrmeros axiais:



b) confôrmeros equatoriais:

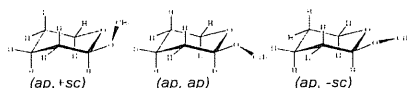


Tabela1: Cálculos realizados na base 6-31G(d,p).

Confôrmeros	HF	GVB(PP)
(+ <i>sc</i> , + <i>sc</i>)	0	0
(<i>ap</i> , - <i>sc</i>)	1,38	1,52
(+ <i>sc</i> , <i>ap</i>)	3,94	3,94
(<i>ap</i> , + <i>sc</i>)	4,28	4,36
(+ <i>sc</i> , - <i>sc</i>)	10,45	10,53

Figura 1. Confôrmeros axiais (1a) e equatoriais (1b) do MTHP. Nas legendas define-se os ângulos diedros $\theta[C5-O5-C1-O1]$, $\alpha[O5-C1-O1-C]$.

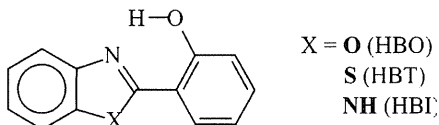
[1] I. Tvaroska, T. Bleha, *Adv. Carbohydr. Res.* (1989) **47**, 45-123.

**MNDO-PM3 SEMIEMPIRICAL CALCULATIONS OF
2-(2'-HYDROXYPHENYL)BENZAZOLES**

R.S. Iglesias (PQ), P.R. Livotto (PQ)

Grupo de Química Teórica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre – RS – 91509900 – Brasil
Correspondence e-mail: rodrigo@iq.ufrgs.br

In this study we report the results of semiempirical calculations of a set of three 2-(2'-hydroxyphenyl)benzazoles - 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazol (HBO), 2-(2'-hydroxyphenyl benzothiazole (HBT) and 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole (HBI), using the MNDO-PM3 Hamiltonian.



These compounds are known for presenting proton-transfer isomerization in the excited state (ESPT), describing a photophysical cycle (absorption, proton-transfer, emission, back-transfer). They have been widely studied – experimentally and theoretically – in the past decades, however, a study of this system using the MNDO-PM3 Hamiltonian, which would be a significant contribution, was not published yet

We have analysed a series of MNDO-PM3 calculated properties, such as heat of formation, Mulliken charges, and some relevant geometrical parameters. The results obtained are in very good agreement with the experimental data – the energies of the different conformations and electronic states are in accordance with the photophysical cycle, and they also predict the occurrence of significant potential barriers for the proton-transfers. The results were also compared with those of other theoretical methods – AM1, MNDO and *ab initio* (STO-3G, 3-21G* and 6-31G**), and it was observed that the MNDO-PM3 method is better suited than the AM1 for this type of system.

[CAPES, CNPq]

SPECTROSCOPY STUDY OF THE CARBON 1s XANES SPECTRA OF SELECTED POLYCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS (PACs)

R. Skinner¹ (PG), M.L.M. Rocco¹ (PQ), A.D. Pereira Netto² (PQ), E. Hollauer² (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ.

²Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Morro do Valonguinho, Niterói, RJ.

Email: rskinner@ig.com.br

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous persistent organic pollutants. Many of them are well known carcinogenic or mutagenic substances. PAHs are emitted by natural and anthropogenic sources, in urban areas; fossil fuel combustion seems to be their major source. Beyond PAHs, other classes of polycyclic aromatic compounds (PACs) of concern, such as nitrated PAHs and heterocyclic aromatic amines (HAAs) occur in several environmental samples. PACs have structures comprising complex electronic π systems. Despite their importance, there are relatively few data on PAC electronic spectra which interpretation is also limited and difficult. Moreover, the systematic study of PAC spectroscopic properties by *ab initio* calculations represent a challenge to molecular quantum chemical calculations due to the complexity of the π systems involved. The carbon 1s (270 – 330 eV) photoabsorption spectra (XANES) of several PAHs (naphthalene, anthracene, tetracene, pyrene, pentacene, chrysene, perylene, coronene etc) and PACs (bianthrone, fenanthroline etc) were measured in the SGM beamline at the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). For some of them (tetracene, pentacene and bianthrone) no previous study was found in the literature.

The aim of this work is to present results of a systematic study of PACs through photoabsorption spectroscopy in the carbon K-edge together with *ab initio* calculations, which are being employed to assist spectral data assignment. A flexible enough Dunning-Huzinaga double- ξ basis set was chosen in order to provide a reliable assignment from inner to valence shell transitions. The aim of these calculations was the calibration of an analytical function capable of describing intensities and transition energies between active orbitals. Some fitting functions (linear, quadratic, saturation etc) are being tested. As soon as the model shows to be able to describe the simplest systems it will be employed in the description of the most complex molecules. Several molecules (tetracene, anthracene, and pentacene) had their geometry calculated and determined. With those systems, the work is now being focused in the fitting procedure. Geometry calculations are being carried out for bianthrone, coronene and chrysene.

Structure and Stability of Alloy Clusters of Cu_nAu_m for $n+m$ up to 30 Atoms Based on Genetic Algorithms

R. A. Lordeiro (IC), Freddy F. Guimarães (PG) J. C. Belchior (PQ)

Departamento de Química - ICEx
Universidade Federal de Minas Gerais
Pampulha, (31.270-901) Belo Horizonte, MG - Brazil
rogerio@platina.qui.ufmg.br

The analysis of geometries and stabilities of nano-alloy clusters can provide insights for technological and scientific applications¹. In a similar manner the understanding of chemical and physical properties of these type of clusters can contribute to increase our knowledge of condensed phase systems².

Theoretically, the analysis of alloy clusters can be performed through intermolecular potentials. These can be obtained from *ab-initio* calculations or from optimizing potential energy functions from experimental data, i.e., by modeling the interaction. In the present study a potential model is considered and the Gupta potential³ is used for describing Cu/Au alloy clusters. It is written as

$$V_{ctus} = \sum_i^N \left(\sum_{i \neq j}^N \left(A e^{-p \left(\frac{r_{ij} - r_o}{r_o} \right)} \right) - \left(\sum_{i \neq j}^N \zeta^2 e^{-2q \left(\frac{r_{ij} - r_o}{r_o} \right)} \right)^{1/2} \right)$$

where the first term describes the short range repulsive potential and the second part corresponds to the many-body attractive interaction. The parameters in the Gupta potential are fitted in order to reproduce the experimental data of cohesive energy, lattice parameters and independent elastic constants for the crystal at 0 K.

The Cu and Au alloy clusters have been recently studied by Cleri and Rosato where the Gupta potential was optimized. The importance of correctly describe the structure and stability of this system can produce a better understanding of the new materials based on molecular level analysis.

The application of artificial intelligence techniques such as algorithm genetic (GA) has shown to be efficient for determining the global minimum (GM) of energy functions⁴. In this work the GA method coupled with the predator operator has been applied in order to determine the GM of each structure of Cu_nAu_m for $m+n$ up to 30 atoms. A preliminary analysis was performed for studying the Ni_iAl_j alloy clusters (for $i+j$ up to 13) and the results are the same as those calculated by Jellinek⁵. For Au/Cu alloy system the analysis of isomers up to 6 atoms showed slightly different stabilities and structures and these differences have been also observed for the case of Al and Ni alloys⁶. Finally, the most stable geometries are discussed and their binding energies are presented.

1 - Berry R. S., Braier P., Hinde R. J. and Cheng Hai-Ping, *Israel J. Chem.* **30**, 39 (1990).

2 - Bouwen W., et al., *Chem. Phys. Lett.* **314**, 227 (1999).

3 - Cleri F. and Rosato V., *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).

4 - Roberts C., Johnston R. L and Wilson N. T., *Theor. Chem. Acc.* **104**, 123 (2000).

5 - Guimarães F. F., Belchior J. C. and Johnston R. L., *work in progress*.

6 - Jellinek J. and Krissinel E. B., *Chem. Phys. Letters* **258**, 283 (1996).

A THEORETICAL STUDY OF STRUCTURAL AND PHOTOELECTRONIC PROPERTIES OF A FAMILY OF 2-METHYLALLYL DERIVATIVES

Rogério Custodio^{a,*} (PQ), Ivânia T. A. Schuquel^a (PG), Roberto Rittner^a (PQ) and Dieter Klapstein^b (PQ)

- a. Instituto de Química, Unicamp, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil
b. St. Francis Xavier University, Antigonish, B2G 2W5 Nova Scotia, Canadá

Key Words: heterosubstituted allyl systems, ionization potential, CASPT2

* roger@iqm.unicamp.br

The allyl group ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$) is one of the fundamental units in Organic Chemistry. Its corresponding cation, its anion and its free radical display remarkable stability due to charge delocalization involving the whole system. α -Heterosubstituted allyl systems ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$) (I) present unusual behaviour in comparison to the corresponding olefins, in relation to their reactivity and spectroscopic properties. However, 2-methylallyl derivatives [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{X}$] (II) constitute an even more interesting series than series I, due to their geometric similarities to the extensively studied α -heterosubstituted propanones [$\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{X}$] (III), of relevant chemical and biological properties. Moreover, a refined theoretical treatment and the interpretation of the obtained results for series II shall be easier than for series III, because the former present a methylene group instead of an oxygen atom.

In this work structural and photoelectronic properties of some compounds of series II were studied by using ab initio methods. Compounds where X = H, Cl, Br and OH were submitted to an intensive conformational search at the Hartree-Fock and MP2 levels of theory using two different basis set: aug-cc-pVDZ and Pierloot's ANO-S (3s2p for H, 4s3p2d for C and O, 5s4p3d for Cl and 9s7p5d for Br). The most stable conformational structures were used to determine the outermost ionization energies and possible attribution of the photoelectron spectrum of the respective species. In order to improve the quality of the total energies for the neutral and ionized species CASPT2 calculations were carried out at the equilibrium geometry using different sets of active space. No frozen orbital was considered in the application of CASPT2 method. Agreement with experimental data was obtained from CAS(8,8). The first ionization potential achieved accuracy lower than 0.05eV for any of the basis sets used regarding the experimental results. Deviations of this magnitude are in agreement with the experimental errors of 0.04eV. The present calculations suggest that the first ionization potentials are from the π type orbital for all the molecules studied.

**STUDIES OF ELASTIC SCATTERING OF LOW-ENERGY
ELECTRONS BY POLYATOMIC MOLECULES USING THE
SCHWINGER MULTICHANNEL METHOD WITH
PSEUDOPOTENTIALS**

Romarly Fernandes da Costa (PG), Márcio Henrique Franco Bettega (PQ),
Luiz Guimarães Ferreira (PQ), Marco Aurélio Pinheiro Lima (PQ)

*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP
13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil
Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná,
Caixa Postal 19044, 81531-990 Curitiba, Paraná, Brazil*

The Schwinger multichannel method with pseudopotential has been used in several studies concerning scattering of low-energy electrons by molecules. The idea behind the use of the pseudopotentials is that the nuclei and the core electrons of each atom in the molecule are replaced by an effective potential, the pseudopotential, and only the valence electrons are actually taken into account in the calculations. This simplification has an enormous impact in studies of low-energy electron scattering by heavy molecules. Since molecules having the same number of valence electrons can, in principle, be studied with the same amount of computational effort, we can obtain cross section for entire families of molecules formed by atoms of the same column of the periodic table.

In this conference we report elastic integral and differential cross sections for scattering of electrons by XY_3 molecules ($X=B, Al, Ga; Y=F, Cl, Br$ e I) for energies from 5 eV up to 50 eV. To calculate the cross sections we used the Schwinger multichannel method with pseudopotentials and the static-exchange approximation. Some of these molecules, like $AlCl_3$, have interesting applications for modeling of industrial plasmas, widely used in processes of etching and chemical vapor deposition. We also show, for purposes of comparison, previous results for the BY_3 molecules. The XY_3 molecules are planar, belong to the D_{3h} symmetry group and have the same number of valence electrons.

The authors acknowledge support from Brazilian agency Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). MHFB acknowledge partial support from Fundação Araucária and from FUNPAR, and RFC the support from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

1. M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 1111 (1993).
2. See, for example, A. P. P. Natalense, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. Lett. **81**, 3832 (1998); M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, J. Chem. Phys. **111**, 6396 (1999); M. T. do N. Varella, A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **60**, 3684 (1999).
3. M. H. F. Bettega, Phys. Rev. A **61**, 042703 (2000).

**SEMI-EMPIRICAL STUDIES ON THE
ELECTRONIC STRUCTURE OF
POLYPHENYLENE SULFIDE-
PHENYLENEAMINE (PPSA) OLIGOMERS**

Ronaldo Giro (PG) and Douglas S. Galvão (PQ)
GSONM – DFA - IFGW, UNICAMP, Campinas – SP,
Brazil, CEP 13083-970, CP 6165 – e-mail
giro@ifi.unicamp.br

Poly-phenylene sulfide (PPS) and polyaniline (PANI) are heteroatom-containing polymers with unique properties. While PPS provides a good level of chemical and thermal stability, PANI is important due to its ability to form electrically conducting films.

A combination of PPS and PANI with alternating phenyleneamine and phenylene sulfide building blocks resulted in a new material combining the structural features of PPS and PANI. This copolymer is known as poly-phenylene sulfide – phenyleneamine (PPSA).

In this work we present geometrical and spectroscopical studies on PPSA oligomers using the well-known semi-empirical methods PM3 and ZINDO-S/CI. PM3 results showed that long oligomers present alternating in and out-of-plane rings with torsion angles about 60°. The ZINDO simulated spectra compare well with the available experimental data.

The origin of the low PPSA conductivity is addressed in terms of the electronic features presented by isolated polymeric chains.

FAPESP, CNPq

MODELAGEM DA VISCOSIDADE DE LÍQUIDOS EM ALTAS PRESSÕES

Rosana Janot Martins (PG)^{1,2}, Márcio José Estillac de Mello Cardoso (PQ)^{1*} e Oswaldo Esteves Barcia (PQ)¹

1 - Laboratório de Físico-Química de Líquidos e Eletroquímica, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 411, Cidade Universitária, cep 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

*e-mail:marcio@iq.ufrj.br

2 – Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista s/nº, cep 24020-150, Niterói, RJ, Brasil.

As propriedades termofísicas de fluidos, tais como a viscosidade, a difusividade e a condutividade térmica são fundamentais para o desenvolvimento e otimização de processos industriais. Dentre as propriedades termofísicas a viscosidade se destaca porque os cálculos de escoamento de fluidos, transporte de calor e transporte de massa dependem dessa propriedade.

Desenvolveu-se um modelo para o cálculo da viscosidade de líquidos puros em altas pressões que utiliza a teoria de Eyring para o fluxo viscoso[1] em conjunto com uma abordagem termodinâmica. Segundo este modelo, numa dada temperatura, a dependência da viscosidade de um líquido puro com a pressão é dada por:

$$\eta = \eta_{gid} \left(1 + B_1 P + B_2 P^2 \right) \exp \left(\frac{A^R}{RT} \right) \quad (1)$$

onde η é a viscosidade dinâmica do fluido, o subscrito *gid* refere-se ao gás ideal nas mesmas condições de temperatura e pressão do fluido em estudo, B_1 e B_2 são parâmetros característicos do fluido e A^R é a energia de Helmholtz residual (por mol).

A viscosidade do gás ideal é obtida através da teoria cinética dos gases[2]. Adotou-se a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para descrever o estado líquido, o que levou à seguinte expressão para a energia de Helmholtz residual[2]:

$$\frac{A^R}{RT} = \ln \left\{ \left[\frac{ZRT}{ZRT + bP} \right]^{a/bRT} \times \frac{RT}{ZRT - bP} \right\} \quad (2)$$

onde Z é o fator de compressibilidade, a e b são os parâmetros da equação SRK.

Este modelo foi testado com diversos compostos e os desvios em relação aos dados experimentais são bastante satisfatórios. Os resultados obtidos com hidrocarbonetos lineares (C_4 - C_{18}) mostraram a existência de uma relação simples entre os parâmetros B_1 e B_2 e o número de carbonos na cadeia.

1. Glasstone, S.; Laidler, K. J.; Eyring, H. *The Theory of Rate Process*, McGraw-Hill, New York: 1941.

2. Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York: 1987.

SEMI-EMPIRICAL REACTIVITY STUDY ON LINEAR POLYACENES

Rudolf Kiralji (PQ) and Márcia M. C. Ferreira (PQ), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 13083-970, Brazil. rudolf@iqm.unicamp.br

Linear polyacenes, although being the simplest aromatic hydrocarbons, are known up to the seventh member of the series (heptacene).¹ They are characterized by rapid increase in reactivity and decrease in stability as the chain length increases. Such an aromaticity is called by Clar² as acene character; it includes *meso*-rings in aromatic substitution/addition, and terminal rings in some other reactions as the most reactive sites. The following reactivity of linear polyacenes was studied in this work by semi-empirical PM3: aromatic *meso*-bromination, biochemical and artificial *ortho*-oxidation, total hydrogenation, *meso*-additions (hydrogenation, photochemical oxidation, addition of bromine and maleic acid anhydride) and *meso*-oxidation to quinones. The geometries of reactants and products were optimized, and heats of reactions calculated from heats of formation and total energies of the molecules. Molecular descriptors as graph-theoretical and PM3 resonance energy, hardness and Dewar's localization, para- and ortholocalization numbers were calculated. The heats of the reaction were analyzed as a function of chain length, and the reactions with similar energy profile were studied by Principal Component (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA). Partial Least Squares Regression (PLS) related heats of reaction to the molecular descriptors and the chain length. Energy profiles for *meso*-ring reactions have the same shape. They are described well in PCA by one Principal Component (over 99% of original information). Both PCA and HCA show that acene character begins with anthracene, with high similarity between molecules having the same number of different reactive sites. Both analyses distinguish *anti*- from *syn*- and in-plane oriented reactions. PLS models ($Q > 0.96$, $R > 0.98$) are superior to linear regression models ($R > 0.75$).

1 W. J. Bailey, C.-W. Liao, J. Amer. Chem. Soc. **77** (1955) 992-994.

2 E. Clar: The Aromatic Sextet, Wiley&Sons, New York, 1972.

A MOLECULAR AND QUANTUM MECHANICAL STUDY OF INDOLE-3-ACETIC ACID

Rudolf Kiralj (PQ) and Márcia M. C. Ferreira (PQ), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 13083-970, Brazil. rudolf@iqm.unicamp.br

Indole-3-acetic acid is the most important auxin, a plant hormone with simple molecular structure. All the attempts to quantify its structure-biological activity relationship were not much successful up to date, mostly due to missing knowledge about some intrinsic molecular properties responsible for intermolecular interactions. Low temperature crystal structure of indole-3-acetic acid¹ is a good reference point for systematic theoretical studies. In this work, the experimental geometry was optimized using molecular mechanics (MMF, Sybil), semi-empirical methods (MINDO/3, MNDO, AM1, PM3) and *ab initio* (about fifteen DFT and RHF basis sets). Bond length matrix mxn (m = number of bonds, n = number of calculations) and its transpose (nxm) were analyzed utilizing Principal Component Analysis (PCA) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA). A carboxylic acid cyclic H-bond dimer from crystal structure was optimized using various methods. In general, *ab initio* bond lengths are closer to experimental ones than those from semi-empirical and molecular mechanics. All the methods do not reproduce well C-OH bond which is the most one affected by dimer's H-bonds. Detailed PCA on both matrices shows that bond lengths are described at most by six Principal Components. The data clustering is similar in PCA and in HCA. Characteristic molecular fragments are recognized among the scores, while similar basis sets of *ab initio* and also methods of the same level of accuracy (e.g. molecular mechanics, semi-empirical, *ab initio*) are distinguished in loadings. Bond lengths of optimized cyclic H-bond dimer are closer to experimental values than those of isolated indole-3-acetic acid, especially considering the carboxylic chain (by more than 0.01 Å). The optimized dimer structures show that the carboxyl group geometry is closely related to H-bond geometry.

1 B. Nigovi*, S. Antoli*, B. Koji* -Prodi*, R. Kiralj, V. Magnus, B. Salopek-Sondi, *Acta Cryst.* **B56** (2000) 94 - 111.

ESTUDO DE ESTRUTURAS SECUNDÁRIAS DE PEPTÍDIOS DE VESPAS (MASTOPARANOS) USANDO O ALGORITMO DE RECOZIMENTO SIMULADO GENERALIZADO (GSA).

Sabrina Thais Broggio – PG

José Roberto Ruggiero – PQ

IBILCE – UNESP: Rua Cristóvão Colombo, 2265 – Jardim Nazareth – São José do
Rio Preto (SP) – CEP 15054-000

sabroggio@bol.com.br

No contexto do envelamento protéico, um aspecto essencial, é o da formação de estruturas secundárias a partir de estruturas primárias. A formação destas estruturas se dá a partir de interações locais, ou seja interações entre os átomos das cadeias principais e laterais. Em nosso departamento, estão se desenvolvendo um conjunto de experimentos com peptídeos de vespas (mastoparanos), usando técnicas como difração de raios X, com a qual se obtém, quando se consegue a cristalização, a estrutura tridimensional, e dicróismo circular, que fornece dados sobre a percentagem de α -hélices e folhas- β dos peptídeos em solução. Neste trabalho apresentamos os resultados de formação de estrutura secundária, obtidos através de simulação computacional usando técnicas de otimização como o recozimento simulado, usual e generalizado. O campo de forças usado é o do GROMOS, com algumas adaptações para o tratamento da polarização do solvente, embora este seja sempre tratado na aproximação do contínuo. O GSA utilizado é aquele implementado no programa THOR. Os resultados são comparados com os dados experimentais de dicróismo circular.

**ELECTRONIC STRUCTURE OF V DOPANT IN
TWO POLYTYPES OF SILICON CARBIDE**

Saraí Soares de Souza (PG) e Maria Matos (PQ)
Departamento de Física, PUC-Rio, CP 38071,
Gávea, Rio de Janeiro, RJ, CEP 22453-970, Brasil
m.matos@fis.puc-rio.br

Vanadium exhibits amphoteric character as a dopant in silicon carbide, with different electronic properties in cubic and hexagonal polytypes. In this work the electronic structure of V in SiC is investigated by using the semi empirical extended Hückel method. A finite cluster approximation is used with emphasis in the choice of the best geometry of the cluster. Finite cluster approximation has been extensively used in the literature for the study of local defects and impurities. A study of the convergence of calculated quantities, as a function of size and shape of the cluster, is necessary. Cubic and hexagonal series of clusters are be considered in the study, in order to determine a convenient finite model for the system V/SiC.

Preliminary results have shown that a better convergence of important physical properties, such as the direct band gap of the material, is achieved when the cluster is centered on the line joining carbon and silicon. The vanadium doped cluster is also best represented with a mid-bond centered geometry. A connection is made between this result and previous studies¹ of metal clusters in which non atom centered clusters presented excellent convergence properties.

Ionization energies and intra d-band transition energies of the dopant in different charge states and different sites are analysed in order to improve understanding on experimental results which show different polytype behavior of the dopant.

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DA MOLÉCULA DE H₂ COM CARGA NUCLEAR FRACIONÁRIA

Sayuri Okamoto^a(PG), Rogério Custodio^a(PQ), Antônio Carlos Pavão^b(PQ)

a. Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, Cidade Universitária 'Zeferino Vaz', CEP 13083-970, Campinas, SP

b. Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof. Luiz Freire s/n, Cidade Universitária, CEP 50740-901, Recife, PE
sayuri@iqm.unicamp.br

Propriedades moleculares são dependentes dos efeitos produzidos pela distribuição eletrônica e pela carga nuclear. Assim, com a possibilidade da existência de quarks associados aos núcleos atômicos produzindo espécies moleculares com cargas nucleares fracionárias, alterações nas propriedades químicas e físicas destas espécies são esperadas. Estas alterações permitiriam diferenciá-las das moléculas convencionais. Para estudar os efeitos causados por estas cargas nucleares fracionárias, foram calculadas curvas de potencial do estado fundamental e dos primeiros estados excitados da molécula de H₂ com núcleos ordinários comparando-as com aquelas obtidas para moléculas modificadas com um ou mais quarks de carga $\pm 1/3$ em um dos núcleos atômicos que constituem a molécula, formando as espécies HQ, e outras modificadas nos dois núcleos atômicos formando as espécies Q₂. Estes cálculos foram efetuados utilizando o pacote Molcas versão 5.0, empregando conjunto de base semelhante ao proposto por Huzinaga com acréscimo de 3 funções difusas e 6 funções do tipo p, resultando no conjunto 12s6p. Todos os estados foram calculados empregando-se o método CAS(2,16).

Uma análise das curvas de potencial para cada uma das espécies demonstrou que a curva obtida para a espécie Q₂(Z = 1 + 2/3) apresenta um comportamento significativamente diferente daquelas obtidas para as demais espécies quarkônicas no estado fundamental. Esta diferença se caracteriza pela diminuição da energia no patamar de dissociação causado pela existência possível de algum cruzamento de estado. Um efeito semelhante, embora menos acentuado, pode ser observado em algumas das curvas de energia potencial de alguns estados excitados. Um outro fator interessante a ser observado é a tendência bem definida da profundidade dos poços de potencial em função da carga nuclear total da molécula. Quanto menor o Z total da espécie molecular menos acentuado é o mínimo apresentado por esta. Portanto, o mínimo e o comportamento da curva de potencial apresentado pela espécie Q₂(Z = 1 + 2/3) são bem mais pronunciados do que para a espécie Q₂(Z = 1 - 2/3). Um outro aspecto reflete-se na curvatura das funções potencial nas regiões próximas ao mínimo. Observa-se que as funções potencial ficam mais largas à medida que diminua a carga nuclear total da espécie. Esta tendência é correta para espécies homonucleares. Comparações entre moléculas homonucleares Q₂ e heteronucleares HQ com mesma carga nuclear total, em alguns casos apresentam violações a esta tendência em função das diferentes polarizações da distribuição eletrônica. Propriedades espectroscópicas e momentos de transição para estas espécies encontram-se em fase final de elaboração e serão apresentadas.

**MOLECULAR DYNAMICS STUDIES OF THE
INTERACTION OF ELLIPTICINES WITH
ARTIFICIAL MEMBRANES**

Scheila F. Braga* (PG), Alessandra Abdala Ribeiro* (PG),
Pedro G. Pascutti⁺ (PQ) and Douglas S. Galvão* (PQ)

*Instituto de Física Gleb Wataghin,
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,
CEP: 13083-970, Campinas –SP.

⁺Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho,
Universidade Federal do Rio de Janeiro.
CEP: 21949-900, Rio de Janeiro –RJ.

scheila@ifi.unicamp.br

Ellipticines are a class of natural products with significant antitumoral activity. Their simplified structure associated to limited side-effects and lack of haematological toxicity make them an important family of antitumoral drugs.

In this work we report a comparative study of active and inactive (related to antitumoral activity) ellipticines using the THOR methodology.

THOR is a program developed to carry out molecular dynamics simulations. The program considers the presence of solvents and its interface with artificial membranes. The solvent is modeled as an electrostatic continuous medium. This allows an water-membrane interface simulation as a surface discontinuity between two media with different dielectric constants.

Our results do not indicate selectivity (in terms of active/inactive compounds) with relation to the changes in the permissivity of the medium. These results suggest that the biological selectivity presented by ellipticines are probably dominated by electronic features as recently proposed in the literature.

FAPESP.

Collision-Induced Contributions to Dielectric and Optical Kerr Effect Spectroscopies of Liquid Dimethylsulfoxide

Sérgio M. Vecchi (PG), Munir S. Skaf (PQ)

Instituto de Química, Unicamp, CP 6154, Campinas - SP, CEP 13083-970

smv@iqm.unicamp.br

Understanding dielectric relaxation processes in polar liquids is relevant to the comprehension of molecular mechanisms in these systems such as individual dynamic behaviour of molecules and specific macroscopic properties as dielectric constants (ϵ). The molecular dipole moment in condensed phases is the sum of gas phase dipole plus the induced dipoles. Thus inclusion of induction effects can be important for a more complete description of these systems. The dielectric properties of liquids and the Kerr effect are determined by fluctuations calculations in the dipolar density and in the collective polarizability of the system, respectively.

In this work, we investigate the dielectric properties and the dynamic Kerr effect of liquid dimethyl sulfoxide (DMSO) by molecular dynamics simulations in the NVE ensemble. The liquid phase induction effects are included using Thole's model¹ for molecular polarizability. The results are compared with existing experimental data.

We found that including polarizability do not change significantly the dielectric relaxation of liquid DMSO (in both microwave and far-infrared ranges). This can be observed in the relaxation time, τ , where the numerical values with and without induction effects included are basically the same. The far-infrared spectrum shows a broad band around 50 cm^{-1} which is associated to the librational motions. By including induction effects this band is only slightly shifted to a higher frequency region. This value is considerably smaller than experimental estimates² at 83 and at 88 cm^{-1} . At the same time, the experimental Raman/Kerr spectra (OHD-Rikes)³ shows a similar band around 50 cm^{-1} . This fact motivated the Kerr effect study by molecular dynamics simulation.

The effects due to induced dipoles were isolated through the calculation of projected variables described by Edwards and Madden⁴. The results show that the induced dipole relaxes faster than permanent ones. The calculated microwave spectrum agree with independent experimental data from Kaatz and Puranik⁵.

CNPq, FAEP

¹B. T. Thole, *Chem. Phys.*, **59**, 341 (1981).

²B. J. Bulkin, *Helv. Chim. Acta*, **52**(5), 1348 (1969); B. Guillot *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **93**(9), 6148 (1990).

³P. P. Wiewiór *et al.*, submitted.

⁴D. M. F. Edwards e P. A. Madden, *Mol. Phys.*, **51**(5), 1163 (1984).

⁵U. Kaatz *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **93**, 5623 (1989); S. M. Puranik *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**(3), 433 (1992).

**MODELING OF ATOMIC CHARGES FOR BIOLOGICAL
APPLICATIONS OF ELECTROSTATIC CALCULATIONS.
AN INITIAL STUDY**

Sidney J de Carvalho (IC), Luiz A Vasconcellos (PQ), Aguinaldo R de Souza (PQ)
Fernando L B da Silva (PQ)

Laboratório de Simulação Molecular, Departamento de Química, Faculdade de
Ciências, UNESP, Caixa Postal 473, Bauru/SP, CEP 17015-970
carvalho@fc.unesp.br

Protein-ligand interaction has been intensively studied due to its importance on biochemical and pharmaceutical systems. A delicate issue on the molecular modeling of such systems is the choice of force field parameters, principally on the Born-Oppenheimer level. At the McMillan-Mayer hamiltonian level, the number of parameters is reduced. For instance, it is just necessary to define atomic charges and radii, and electrostatic interactions are the dominant ones. Due to its long range characteristic, it is in general believed that the force field parameters have less effect on these calculations, and the biomolecular net charge is the more important variable. In this initial work, we compare the potential of mean force (pmf) for a calcium ion near an glutamic acid modelled by different atomic charges models at the continuum model framework. The pmfs were obtained from equilibrium configurations generated by the Metropolis Monte Carlo on the canonical ensemble. The glutamic acid was kept fixed at the center of the simulation cell. All of its atoms were modeled by a hard-sphere of a radius equal to 2Å. On the first set of calculations, the atomic charge parameters were computed from ab initio quantum mechanics at the Hartree-Fock level of calculations. An other set of calculations were based on classical force field parameters available from literature (GROMOS and PARSE). Additional calculations were also carried out with reduced and simplified protein models. There is an almost perfect agreement between all calculated pmfs, despite which force field is used except at the contact distance. At this short separation distance, small changes on the force field charge parameters can result in differences on the order of a few kTs. Despite the deviations at short separation, we note that the computation of electrostatic properties using continuum models by a reduced force field is as good as more sophisticated ones. Its simplicity and low computational costs are very important for further studies of diffusion controlled biomolecular reactions.

MONTE CARLO AND MODIFIED TANFORD-KIRKWOOD RESULTS FOR MACROMOLECULAR ELECTROSTATICS CALCULATIONS

Sidney J de Carvalho (IC), Renato C T Ghiotto (PQ), Fernando L B da Silva (PQ)

Grupo de Física de Biomoléculas, Departamento de Física, Faculdade de Ciências,
UNESP, Caixa Postal 473, Bauru/SP, CEP 17015-970
carvalho@fc.unesp.br

The understanding of electrostatic interactions is an essential aspect of the complex correlation between structure and function of biological macromolecules. It is also important on protein engineering and design. Theoretical studies of such interactions are predominantly done within the framework of Debye-Hückel theory. A classical example is the Tanford-Kirkwood (TK) model. Besides other limitations, this model assumes an infinitesimally small macromolecule concentration. By comparison to Monte Carlo (MC) simulations, it is shown that TK predictions for the shifts in ion binding constants upon addition of salt become less reliable even at moderately macromolecular concentrations. A simple modification based on colloidal literature is also suggested to the TK scheme. A better agreement with MC was obtained principally at high protein concentration. The modified TK model satisfactorily predicts MC and experimental shifts in calcium-binding constant as a function of protein concentration for calbindin D9k mutant.



AB INITIO CALCULATIONS OF NMR PARAMETERS WITH LOCALLY DENSE BASIS SETS



Sidney Ramos Santana(PG) & Ricardo Luiz Longo(PQ)
 Departamento de Química Fundamental
 Universidade Federal de Pernambuco
 50740-540 – Recife – PE – Brazil
 e-mail: magneticdolphins@yahoo.com

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is one of the most important tool for molecular structure determination in solution and solid. With the new advances in the instrumentation and pulse sequences the NMR spectroscopy of inorganic molecules is also becoming popular. In order to obtain the most information from this spectroscopic technique it is important to have reliable methods that yield the NMR parameters, namely, chemical shifts (δ_N) and indirect spin-spin couplings ($J_{NN'}$), for spectral assignments as well as the structural elucidation of unusual molecules.

With the advent of derivative methods, a large number of molecular properties has become available from *ab initio* methods, in particular chemical shifts. As a result, several *ab initio* programs are available for calculating δ_N . The calculation of $J_{NN'}$ is still, however, very computational intensive. Despite of these advances, the calculation of the NMR parameters is still not practical for medium and large molecules due to the computational demand. Thus, we have proposed some simplifications in the *ab initio* procedure in order to decrease its computational demand and thus more feasible. We have used the fact that the NMR parameters are basically a local property and thus treated the atom(s) of interest with a dense basis sets and the remaining molecule with smaller basis sets. We have defined two levels of approximation, namely, SD – singly dense, where the dense basis sets are set on the atom of interest, and LD – locally dense, where the dense basis sets are set on the atom of interest and on its first neighboring atoms. Calculations were performed at the Hartree-Fock (HF) and B3LYP (hybrid-DFT) levels with an Ahlrichs TZV basis sets augmented with the polarization functions of the cc-pVTZ basis sets as the dense basis sets and a standard 3-21G or 6-311G basis sets for the remaining atoms of the molecule. Preliminary results for the average errors of the ^{13}C chemical shifts with respect to the dense basis for the whole molecule are:

	LD/3-21G	LD/6-311G	SD/3-21G	SD/6-311G
HF	1.76	1.68	7.36	3.20
B3LYP	1.95	1.62	6.86	2.81

These results corroborate the assumption that the chemical shift is a local property, and the decrease of the computational demand is several orders of magnitude for large asymmetrical molecules. These results have stimulated us to extend this approach to other nuclei, such as, ^1H , ^{14}N , ^{17}O and ^{31}P , as well as to the calculation of the indirect spin-spin couplings.

Previsão de propriedades espectroscópicas do composto 3-benzoxazol-2-il-cromen-2-ona, empregando cálculo semi-empírico

Antonio Eduardo da Hora Machado (PQ), Silvana Guilardi (PQ), Eduardo de Faria Franca (IC), Jacques Antonio de Miranda (PG)
Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Caixa Postal 593
CEP 38400-089 Uberlândia, MG. e-mail: aeduardo@ufu.br

O composto 3-benzoxazol-2-il-cromen-2-ona é um derivado de cumarina que apresenta elevados rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_f) em solventes de diferentes polaridades, e nas mesmas condições gera oxigênio singlete por fotossensitização com uma baixa, porém não desprezível, eficiência quântica. Este composto, que absorve luz em torno de 352 nm, em virtude dos elevados Φ_f e da sua boa estabilidade fotoquímica poderá vir a ser usado como corante para laser, sintonizando-o entre 438 e 450 nm, conforme a polaridade do solvente empregado. No presente trabalho, comparamos a capacidade do método semi-empírico PM3 (Algoritmo otimizador: Polak-Ribiere (Gradiente Conjugado), Gradiente: 0,10 kcal/Å mol, Pacote computacional Hyperchem 5.11) em descrever algumas das propriedades espectroscópicas apresentadas por esse composto. Os comprimentos e ângulos de ligação previstos para a estrutura otimizada, a menos do ângulo diedro relativo à ligação entre o anel benzoxazol e o cumarínico, concordam com os fornecidos por cristalografia de raios-X. Na sobreposição das duas estruturas, observa-se um desvio quadrático médio de 0,153 Å. O ângulo diedro obtido experimentalmente é de 6,3(2)°, enquanto que o resultado do cálculo para a molécula isolada indica uma estrutura totalmente plana. Duas tentativas de melhorar, empregando o AMPAC, o resultado frente à geometria experimental, uma com as palavras-chave PRECISE e NEWTON (Gradiente Conjugado), e outra empregando o algoritmo de busca conformacional Simulated Annealing, resultaram na mesma estrutura antes obtida. A partir da estrutura fornecida pelo PM3, procedeu-se à descrição do espectro eletrônico da molécula isolada e solvatada (metanol/água e clorofórmio). Foram empregados 25 OM ocupados e 25 OM desocupados em cálculo de Interação de Configurações, resultando em 1251 configurações. A molécula solvatada foi previamente reotimizada. A descrição do solvente baseia-se em adaptação do trabalho de Jorgensen (Jorgensen, W.L. et alii, J. Chem. Phys., 79 (1983) 926), implementado no pacote computacional Hyperchem. A descrição teórica do espectro eletrônico apresenta boa concordância com a experimental, principalmente quando a solvatação é considerada. Desvios em torno de 2% são observados para a previsão do máximo correspondente à transição $S_0 \rightarrow S_1$ para a molécula em solução, e de cerca de 10% para a molécula isolada frente aos valores experimentais. Os máximos de absorção para as bandas características do composto são em geral bem descritos. No cálculo dos microestados, a previsão para a energia do estado S_1 apresenta um desvio de cerca de 16% com o experimental, tanto para a molécula isolada como para a solvatada. Resultados obtidos empregando o método ZINDO/S para essa propriedade são melhores, com desvios em torno de 8%. No entanto, esse mesmo método fornece uma descrição ruim dos espectros eletrônicos.

ESTUDO DE PROPRIEDADES DE DERIVADOS ESTEREOISÔMEROS Z/E ACRIDINO-TIAZOLIDÍNICOS

Silvânia Maria de Oliveira (PG)^a, Teresinha Gonçalves da Silva (PG)^a, Lúcia Fernanda da Costa Leite (PQ)^c, Maria do Carmo Alves de Lima (PQ)^a, Suely Lins Galdino (PQ)^a, Jacques Barbe (PQ)^b e Ivan da Rocha Pitta (PQ)^a

^aDepartamento de Antibióticos – UFPE, Cidade Universitária-50.670-901-Recife/PE

^bUFR de Pharmacie de Marseille 13385 – Marseille Cedex 5, France

^cDepartamento de Química – UNICAP, Boa Vista-50.050-410

irpitta@aol.com

PALAVRAS-CHAVES: ACRIDINA, AM1, ANTITUMORAL

Compostos acridínicos potencialmente bioativos destacam-se como portadores de atividade anticancerígena (Habowska *et al.*, 1982)¹. Todo efeito produzido por uma droga em um sistema biológico, pode ser considerado como consequência de interações físico-químicas entre suas moléculas e pequenas porções específicas de macromoléculas do organismo vivo. Portanto, é necessário que uma droga ativa tenha um certo padrão de lipofilicidade que permita sua chegada e consequentemente sua interação com o seu sítio de ligação, sendo também necessária uma complementaridade de sua estrutura tridimensional com o receptor. Portanto, em nosso trabalho realizamos a otimização geométrica e o cálculo de parâmetros físico-químicos de estereoisômeros Z/E de derivados acridino-tiazolidínicos sintetizados em nossos laboratórios, os quais possuem importante atividade antitumoral. Utilizamos o método químico quântico AM1, através do programa MOPAC 97. Entre os parâmetros calculados, analisamos o calor de formação para os isômeros Z/E dos compostos acridínicos 3-(4-nitro-benzil)-5-(acridina-9-il-metileno)-tiazolidina-2,4-diona (AC6) e 3-(4-bromo-benzil)-5-(acridina-9-il-metileno)-tiazolidina-2,4-diona (AC7) e obtivemos os seguintes resultados:

	ΔH_f (Kcal/mol) Isômero Z	ΔH_f (Kcal/mol) Isômero E
AC6	48,96	50,97
AC7	61,22	61,15

A síntese desses compostos mostrou através das análises dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio que o derivado AC7 apresenta-se sob forma de mistura estereoisomérica Z/E 78/22% enquanto que para o composto AC6 um único isômero foi isolado. O isômero Z apresenta o sinal do próton etilênico mais desblindado que aquele do isômero E, devido à presença da carbonila exocíclica em posição *cis*. Os resultados do calor de formação calculados pelo método AM1 para estes compostos estão de acordo com os resultados encontrados experimentalmente.

¹ Habowska, M. *et al.* *Arzneimitt. Forsch.*, **32**, 1013-1016 (1982).

**Estudo de chaveamento molecular induzido por gases
via Dinâmica Molecular.**

Sócrates de Oliveira Dantas e Paulo M.V.B. Barone

Departamento de Física – Instituto de Ciências Exatas
Universidade Federal de Juiz de Fora
CEP 36036-330 – Juiz de Fora – MG

Recentemente [1] foi demonstrado experimentalmente a possibilidade de determinada molécula se comportar como chave molecular, quando este sistema (soluto) é iluminado por um laser e dependendo do ambiente gasoso (solvente) no qual ela esteja inserida ocorre fluorescência (estado ligado – quando o solvente é N_2) ou não (estado desligado – quando o solvente é CO_2). Entretanto, não existe ainda uma compreensão detalhada do comportamento destas moléculas, por exemplo como é sua interação com as moléculas dos gases circunvizinhos, qual a densidade relativa crítica envolvendo moléculas de gases e chave molecular a partir da qual o sistema começa a chavear. Neste trabalho apresentamos resultados de simulação utilizando a técnica de dinâmica molecular (DM), as moléculas do solvente são consideradas com rígidas, as cargas elétricas relativas de cada sítio bem como a conformação molecular tanto do solvente quanto do soluto foram obtidos através de métodos “*ab initio*” usuais (Gamess), os modelos de potenciais de interação entre átomos e moléculas utilizados em DM incluem termos de curto bem como de longo alcance, bem como as condições de contorno periódicas usuais em DM. Nossos resultados permitem descrever o comportamento preciso, em função da temperatura do ambiente de simulação e do intervalo de tempo, do solvente (ambiente gasoso) ao redor do soluto (chave molecular) além de qualitativa e quantitativamente estudar a influência do solvente sobre o soluto.

[1] Angewandte Chemie International Edition **38**, 3045 (1999).

DOES REALLY SH REACT WITH O₃ IN THE GROUND STATE ?

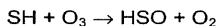
Stella M. Resende (PQ) and Fernando R. Ornellas (PQ)

Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental

Universidade de São Paulo, CP 26077, São Paulo, SP, 05513-970, BRASIL

stella@iq.usp.br, fornell@usp.br

Reduced compounds play an important role in the atmospheric sulfur cycle. An example is the hydrogen sulfide. Once in the atmosphere, H₂S reacts mainly with OH radicals, generating the SH species. It is known that one of the most important reactions of SH in the troposphere is with ozone:



Experimental measurements have identified the radical HSO as a product of this reaction, but in an excited state. The kinetics constants determined vary between 2.9 and $4.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Theoretical studies on the mechanism of this reaction are inexistent and the purpose of this work is to present reliable ab initio calculations on this system. Minimum energy path for the reaction of SH with O₃ was constructed at the CASSCF level of theory, keeping the S-O distance fixed, and optimizing all other variables. The active space included the highest doubly occupied molecular orbital, the singly occupied orbital, and the lowest unoccupied molecular orbital of the system, leading to a CASSCF(3,3) calculation. The basis set function used was DZP. A harmonical analysis of the vibrational frequencies was done at every point, and the hessian matrix projected. Single point calculations were conducted with the monoreference BD and CCSD methods, and the multireference MP2 and CI levels of theory, with basis sets ranging from DZP to aug-cc-pVTZ types. The possibility of crossing of the potential energy curves was investigated at the MRCI level, but it was not found. Our best value for the activation barrier led to a kinetic constant of $2.3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which is several orders of magnitude smaller than the value determined experimentally. Our calculations also indicate that the products will be formed in their ground states, which is also in disagreement with the experimental findings. However, taking into consideration the high level of the calculations one can nevertheless suggest that the kinetic experimental determinations could have been carried out with electronically excited O₃, since the diradical character of ozone leads to the existence of several low-lying excited states. For an unambiguous answer to this problem, certainly new experimental investigations are needed.

A DISTORTED-WAVE STUDY FOR CORE-EXCITATION PROCESSES IN N₂ AND OCS BY ELECTRON IMPACT.

T. Kroin (PQ),

S. E. Michelin (PQ),

A. de Campos (IC),

F. Arretche (IC),

Departamento de Física,

Universidade Federal de Santa Catarina,

Florianópolis, SC, CEP 88040-010.

fsc1sem@fsc.ufsc.br - tkroin@fsc.ufsc.br

M.T. Lee (PQ),

Departamento de Química,

Universidade Federal de São Carlos,

São Carlos, SP, CEP 13565-905.

dmt@power.ufscar.br

Distorted-wave approximation is applied to study excitations of core-level electron in N₂ and OCS by electron impact. More specifically, we report calculated differential and integral cross sections for the $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1,3\Pi_{u,g}(1s\sigma_u \rightarrow 2p\pi_g, 1s\sigma_g \rightarrow 2p\pi_g)$, transitions in N₂ in the 415-900 eV incident energy range and for the $X^1\Sigma^+ \rightarrow ^1,3\Pi,(1s\sigma \rightarrow 4\pi)$, transitions in OCS in the 300-900eV incident energy range. The ratios calculated by dividing the distorted-wave integral cross sections for the transitions leading to the singlet by those to triplet excited states as a function of incident energy are also reported. These ratios are compared with corresponding experimental results obtained by both conventional energy-loss spectroscopy and ejected-electron detection technique only for the N₂ molecule. The present study confirms the existence of a broad shape resonance in the σ_u symmetry at the exit scattering channel.

In despite of there is no experimental results for OCS molecule, these ratios are compared with experimental results obtained by both conventional energy-loss spectroscopy and ejected-electron detection technique by molecule of CO₂, because we have the same inner-shell excitation of carbon atom present in both molecules.

Moreover, the good qualitative agreement between the calculated and experimental ratios shows that the decay of the autoionizing states are impact-energy independent. Quantitative agreement between the theory and experiments is also satisfactory.

Método de partição, correlação eletrônica e soluções analíticas exatas

Tarcisio Marciano da Rocha Filho (PQ), Angelo Marconi Maniero (PG), José David Manguieira Vianna (PQ),

Instituto de Física Universidade de Brasília, CP 04455, Brasília - DF, CEP 70919-970
marciano@fis.unb.br

A maioria dos problemas em teoria quântica não pode ser resolvida exatamente. Nesse contexto, usa-se em problemas atômicos e moleculares a aproximação de Hartree-Fock como ponto de partida para métodos mais precisos, que incluam efeitos de correlação eletrônica. Temos como exemplos os métodos de Interação de Configurações (CI) e a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT). Em trabalhos recentes dois dos autores (AMM e JDMV) desenvolveram uma formulação do Método de Partição (MP) que permite determinar as soluções da equação de Schrödinger $H|\psi_l\rangle = E_l|\psi_l\rangle$ ($H = H_0 + V$) a partir de um sistema algébrico de equações:

$$(E_l^{(0)} - E_s^{(0)})W_{sl} - \sum_k (V_{sk} - W_{sl}V_{lk})W_{kl} = 0; \quad l \neq s,$$

$W_{ll} = 1$, $k, s = 0, 1$, onde W_{kl} são incógnitas e $V_{sk} = \langle s|V|k\rangle$ são elementos de matriz do potencial V na base $\{|0\rangle, |1\rangle, \dots, |s\rangle, \dots, |k\rangle, \dots\}$ que satisfazem $H_0|s\rangle = E_s^{(0)}|s\rangle$. Determinadas as incógnitas W_{kl} tem-se então:

$$|\psi_l\rangle = \sum_k W_{kl}|k\rangle,$$

$$E_l = E_l^{(0)} + \sum_k V_{lk}W_{kl}.$$

No presente trabalho apresentamos soluções analíticas exatas do sistema algébrico acima, onde os valores das integrais V_{sk} são considerados como parâmetros livres. Foram obtidas soluções para 2 e 3 funções na base. Tal resultado é, ao nosso conhecimento, o primeiro resultado totalmente analítico na literatura onde a energia eletrônica é calculada de maneira exata (analítica) para a base escolhida. O sistema algébrico é resolvido por computação simbólica utilizando o método das bases de Gröbner. Nosso resultados são ilustrados com aplicações aos sistemas H_3^+ e H_2 .

On the use of neural networks for fitting potential energy surfaces: a comparative case study for the H_3^+ molecule.

Tarcísio Marciano da Rocha Filho (PQ), Zolacir Trindade de Oliveira Junior (PQ), Luiz Augusto Carvalho Malbouisson (PQ), Ricardo Gargano (PQ), Joaquim José Soares Neto (PQ),

Instituto de Física Universidade de Brasília, CP 04455, Brasília - DF, CEP 70919-970
marciano@fis.unb.br

The fitting of ab-initio electronic energies of polyatomic molecules for different nuclear configurations is an active field in quantum chemistry and is an important step in the study of chemical reaction dynamics and for the determination of rovibrational spectra. The choice of a good fitting function and which geometries are relevant for the problem remains a matter of feeling as a large number of ab-initio points of good quality usually involves prohibitively large CPU times. More recently the use of neural networks has drawn some attention for fitting Potential Energy Surfaces (PES). Neural networks are generic function approximators for any required accuracy and are therefore well suited for fitting many dimensional PES. In this work we present a comparative study for the ground state PES of the H_3^+ molecule obtained fitting state-of-the-art ab-initio points. The PES is obtained using both a neural network and a polynomial function in normal modes coordinates. The quality of the surfaces is asserted by computing the associated rovibrational spectra using a DVR, a finite element and a quantum monte-carlo methods. The resulting energies are compared with known experimental results.

USO DE DESCRITORES NO ESTUDO ESTRUTURA-PROPRIEDADE DE COMPONENTES VOLÁTEIS DE *Hyptis suaveolens*

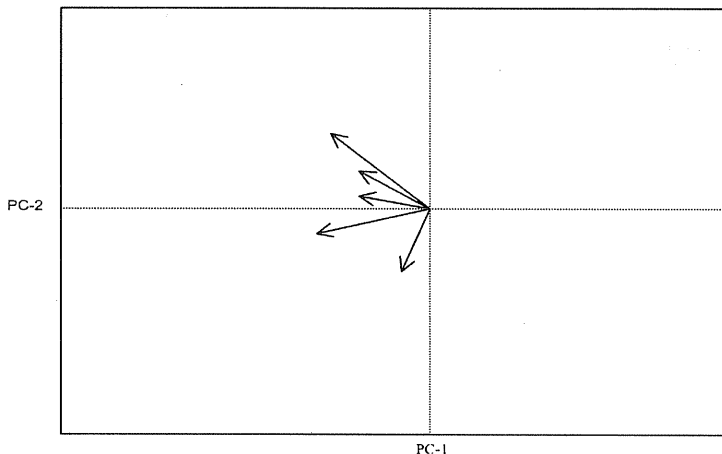
Tatiane M. Lobo(IC)¹, Raquel F. Santos(PQ)¹, Pedro H. Ferri(PQ)¹, Fernando Schimidt(PQ)¹, José C. Seraphin(PQ)², Elaine R. Maia(PQ)³

¹Laboratório de Bioatividade Molecular-IQ, Universidade Federal de Goiás,

²Núcleo de Estatística Aplicada-IME, Universidade Federal de Goiás, C. P. 131, 74001-970, Goiânia, GO. E-mail: raquel@quimica.ufg.br

³LEEM-IQ, Universidade de Brasília, C. P. 4478, 70910-900, Brasília, DF

A análise química dos óleos essenciais de *H. suaveolens* (L.) Poit. (Lamiaceae) conduziu, recentemente, à correlação entre o percentual de 41 terpenóides, entre mono e sesquiterpenos, com a variação geográfica de espécimens coletados em diferentes regiões de Cerrado/GO. A aplicação de análise estatística multivariada, utilizando Componentes Principais (PCA) e Análise de Cluster (CA) permitiu a identificação de três quimiotipos de óleos essenciais nesta espécie. Objetivando a incorporação de fatores químico-estruturais na análise dos componentes desses óleos essenciais, utilizou-se, neste trabalho, índices topológicos de conectividade (Randic), a fim de permitir uma representação multiparamétrica dos respectivos componentes químicos. Para tanto, calculou-se os índices até a quinta ordem (${}^1\chi, \dots, {}^5\chi$), com posterior tratamento multivariado por PCA e CA. Os resultados demonstraram que a maioria dos dados podem ser representados pelo primeiro plano fatorial (PC1 - 89,4%; PC2 - 5,6%). A análise dos autovalores e autovetores, além da correlação entre os índices, indicaram que ${}^5\chi$ descreve mais adequadamente a hierarquia topológica do conjunto de dados. Observou-se, ainda, uma capacidade descritiva de ${}^5\chi$ em classificar os componentes em ordem de complexidade químico-estrutural, além de uma sistematização baseada em critérios biossintéticos, tais como, rearranjos moleculares e reações de óxi-reduções.



MODELAGEM MOLECULAR DE ELAGITANINOS COM POTENCIAL ATIVIDADE INIBIDORA DE PROTEÍNAS DE STRESS

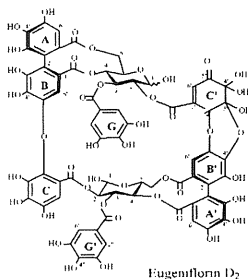
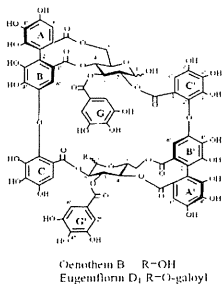
Tatiane M. Lobo(IC)¹, Raquel F. Santos(PQ)¹, Pedro H. Ferri(PQ)¹, Suzana C. Santos(PQ)¹, Elaine R. Maia(PQ)², Meire M. Lima(PQ)³, Rosália S. A. Jesuino(PQ)³, Maristela Pereira(PQ)³, Célia Maria A. Soares(PQ)³

¹Laboratório de Bioatividade Molecular-IQ, Universidade Federal de Goiás

²LEEM-IQ, Universidade de Brasília, C. P. 4478, 70910-900, Brasília, DF

³Laboratório de Biologia Molecular-ICB, Universidade Federal de Goiás, C. P. 131, 74001-970, Goiânia, GO. E-mail: raquel@quimica.ufg.br

Polifenóis (taninos) distribuem-se amplamente em vegetais e os grupos fenólicos, presentes em toda a superfície molecular, influenciam fortemente as suas propriedades biológicas. Os taninos hidrolizáveis, polímeros do ácido gálico (galotaninos) ou do ácido elágico (elagitaninos) esterificados sobre uma molécula comum, normalmente glucose ou um polifenol, como a catequina, apresentam atividade inibidora de crescimento dos vírus da Imunodeficiência Humana (HIV) e Herpes Simplex (HSV). A essas atividades, somam-se, ação antiinflamatória, antioxidante e antimicrobiana, em geral. Recentemente, verificou-se uma dependência estrutural de elagitaninos, presentes nas folhas de *Eugenia uniflora* L. (pitanga), com a inibição de proteínas de stress ('heat-shok proteins', HSP) do fungo dimórfico *Paracoccidioides brasiliensis*, causador de uma micose sistêmica de interesse regional. Neste trabalho, objetivamos a racionalização desses resultados através da análise conformacional comparativa de três elagitaninos presentes na fração bioativa, previamente avaliada. Os cálculos foram efetuados por mecânica molecular (Titan), utilizando-se o campo de força MMFF94. As distribuições parciais de carga foram calculadas por AM1. Para cada sistema, conservou-se as 100 conformações mais estáveis, entre as conformações válidas. Desse conjunto de conformações, os mínimos e máximos da hipersuperfície de energia potencial tiveram suas energias rigorosamente minimizadas. Os conformeros preferenciais, do ponto de vista estrutural e eletrônico, foram isolados e os seus potenciais eletrostáticos calculados a 0,5; 5 e 10 kcal/mol/e. Observou-se uma elevada similaridade nos potenciais eletrostáticos sobre os grupos valoneóis e os grupos galoilas, presentes na oeneteína B, eugeniflorina D₁ e eugeniflorina D₂, principais elagitaninos de *E. uniflora*.



**ESTUDO, VIA MÉTODOS AB-INITIO, DA
ENERGIA E DA CORRELAÇÃO DE CARGAS,
COM CMC E NÚMERO DE AGREGAÇÃO, NO
VÁCUO E NA ÁGUA, DOS ÍONS DO DECIL
PIRIDINIUM****Tayra Acher - IC****Roberto Rodrigues Coelho - PQ**CETEM/MCT - Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Ipê, nº 900, Cidade Universitária, CEP 21.941-590
Rio de Janeiro-RJ.
coelho@cetem.gov.br**Resumo**

O presente trabalho analisou, o comportamento no vácuo e no meio aquoso dos surfactantes isoméricos do decilpiridinium considerando, a energia total nos dois meios, a correlação da densidade de carga total da cabeça, da cauda e do carbono α com o CMC e o Número de Agregação. Para isto foram utilizados o Programa Gaussian 98W usando-se os métodos Ab initio STO-3G e STO-3G SCRF, modelo Onsager. No cálculo da energia dos íons do decilpiridinium estudados via o método STO-3G ficou evidente a diferença ΔE entre a energia dos isômeros no vácuo e na água traduzindo assim uma maior estabilização dos íons em meio aquoso. Os métodos STO-3G, para vácuo e STO-3G SCRF, modelo Onsager demonstraram diferenças de cargas para os dois meios. Estes métodos caracterizaram o efeito do solvente resultando num ΔQ significativo, o que traduz uma readaptação da conformação de cada isômero no meio aquoso. O $C\alpha$ é analisado tanto no vácuo como na água, dentro da hipótese, constante da literatura, de compor a parte hidrofílica do surfactante.

Agência que financiou o projeto: CNPQ

MÉTODOS QUÂNTICOS NA DETERMINAÇÃO DO $\Delta\Delta G$ PARA SENSORES SELETIVOS DE Zn^{2+} .

Teodorico C. Ramalho (PG),^a Ricardo Bicca de Alencastro (PQ),^b
José D. Figueroa Villar (PQ)^{a*} e Elaine F. F. da Cunha (PG)^b.

^a Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Química.

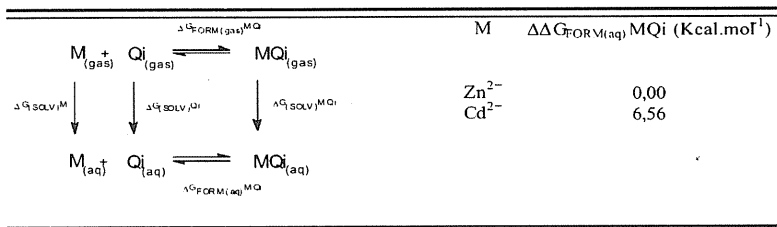
Praça General Tibúrcio 80, Praia Vermelha, Rio de Janeiro – RJ - CEP 22290-270.

^b Grupo de Físico-Química Orgânica - Instituto de Química - Centro de Tecnologia
Universidade Federal do Rio de Janeiro.

*d5figuer@epq.ime.eb.br

O zinco (Zn^{2+}) está presente nos processos de respiração, digestão e divisão celular, sendo considerado um dos íons metálicos essenciais à vida [1]. Contudo, em níveis elevados, exibe acentuada toxicidade [2]. Sendo, por isto, de grande importância a determinação da sua concentração em amostras biológicas. A utilização de sensores fluorescentes que complexam seletivamente o metal é a metodologia mais utilizada para este fim [3]. O presente trabalho tem como objetivo utilizar o ciclo termodinâmico, ilustrado na Figura 1, como modelo teórico [4] para avaliar o $\Delta\Delta G$ de formação relativa de complexos tetraédricos de Zn^{2+} e Cd^{2+} com o sensor 8-Hidróxi-Quinolina (Qi).

Figura 1. Ciclo termodinâmico e $\Delta\Delta G_{FORM(aq)} MQi$ no processo de complexação.



As estruturas na fase gasosa foram otimizadas a nível DFT, B3LYP utilizando-se a função de base LanL2DZ. O efeito do solvente foi avaliado através da inclusão de moléculas explícitas de água em cálculo de otimização de geometria utilizando-se o mesmo funcional de densidade. Todos os cálculos foram realizados no programa Gaussian98.

De acordo com o nosso modelo teórico a reação de complexação (Figura 1) exibe menores valores de $\Delta\Delta G$ para $M=Zn^{2+}$. Prevendo-se a seletividade do sensor fluorescente 8-Hidróxi Quinolina por Zn^{2+} , mesmo na presença do interferente metálico Cd^{2+} . Sendo estes resultados confirmados experimentalmente com os trabalhos de Pearce [5].

1 – Kimura, E., *J. Bionorg. Chem.*, **2000**, 5, 139.

2 – Borras, J.; Scozzafava, A.; Menabuoni, L., *Bioorg. & Med. Chem.*, **1999**, 7, 2397.

3 – Lindner, E.; Horváth, M.; Tóh, K., *Analytical Letters*, **1992**, 25, 453.

4 – Barreiro, E.J.; Barreiro, G.; Guimarães, C.R.W.; Bicca de Alencastro, R., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **2000**, 532, 11.

5 – Pearce, D.A.; Jotterrand, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5160.

COMPORTAMENTO DO pH NAS VIZINHANÇAS DE MEMBRANAS

Tereza Pereira de Souza -IC

Augusto Agostinho Neto -PQ

IBILCE-UNESP: Rua Cristóvão Colombo, 2265 Jardim Nazareth - São José do Rio Preto (SP) - CEP 15054-000

phatus@bol.com.br

A membrana de uma célula ou de uma organela envolve um sistema com carga elétrica total nula. A membrana constituída por moléculas anfifílicas, pode apresentar uma carga elétrica efetiva. A carga efetiva na membrana é atribuída a suas moléculas constituintes que podem se dissociar (por exemplo fosfatidilserina) ou pela "absorção" de íons. A carga efetiva da membrana rearranja os íons em sua vizinhança incluindo íons hidrônio e oxidrilas, e como consequência o pH nas vizinhanças da membrana não é homogêneo. Admitindo condições de equilíbrio, as concentrações iônicas na vizinhança da membrana são descritas pela equação de Poisson-Boltzmann que relaciona o potencial eletrostático médio com a densidade iônica. Adotando como modelo para membrana o de uma superfície plana carregada, mergulhada em um eletrólito constituído por íons monovalentes, o potencial eletrostático médio é escrito em termos de funções elementares. Quando os íons hidrônio e oxidrilas são minoritários na solução, admite-se que a redistribuição destes íons não influencia as condições de equilíbrio do sistema. No trabalho são apresentados os resultados para uma membrana constituída por moléculas dissociáveis, em várias concentrações do eletrólito e considerando diversos valores para o pH em pontos afastados da membrana. Conclui-se que o pH nas vizinhanças da membrana é também dependente da constante de dissociação das moléculas da membrana e da concentração iônica. Na aproximação do campo médio, o produto iônico da água é constante.

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AGLOMERADOS E LÍQUIDOS.
APLICAÇÃO PARA PIRIDINA E ÁGUA**

Thaciana Fileti (PG), Kaline Coutinho* (PQ) e Sylvio Canuto (PQ)

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

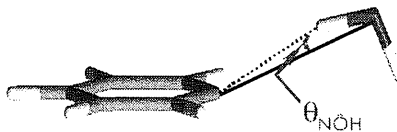
*CCET / Univ. de Mogi das Cruzes, CP 411, 08701-970, Mogi das Cruzes, SP

thaciana@if.usp.br , kaline@umc.br, canuto@if.usp.br

Efeitos de solvente são importantes numa grande variedade de fenômenos, incluindo processos químicos e biológicos. Dentre estes, um importante aspecto é a compreensão da influência de ligações de hidrogênio entre soluto e solvente. Resultados de aglomerados podem ser obtidos experimentalmente por técnicas de vaporização e *jet cooling*. Já num líquido as ligações de hidrogênio não formam estruturas de energia mínima. A diferença das propriedades das ligações de hidrogênio neste dois casos, aglomerado e líquido, é um tópico interessante.

Neste trabalho comparamos sistematicamente as propriedades estruturais e eletrônicas do sistema piridina-água (1:1) quando gerados pela otimização de geometria (aglomerado) ou pela simulação computacional (líquido). Obtivemos a estrutura do aglomerado através da otimização de geometria em nível de cálculo MP2/6-31+G* enquanto que a estrutura do líquido, foi obtida através de simulação Monte Carlo Metropolis no *ensemble* NVT. Posteriormente, usando a auto-correlação da energia separamos 161 configurações não correlacionadas envolvendo uma molécula de piridina e uma de água, ligadas pelo hidrogênio. Realizamos a simulação Monte Carlo com o programa DICE.

Analizamos a distância e o ângulo da ligação de hidrogênio (HB), a energia de ligação, o momento de dipolo e o deslocamento das bandas de absorção do espectro eletrônico da piridina em água. Nossos resultados em nível MP2/6-31+G* mostram que não existem grandes mudanças nas distâncias (R_{No}) das HB's, porém, os ângulos (θ_{NOH}) mostram uma grande variação. A energia de ligação, incluindo correções de BSSE, para o aglomerado é bem mais intensa que no líquido. Já o momento de dipolo que obtivemos no aglomerado, neste caso, é apenas ~4% maior que o obtido usando configurações do líquido. Finalmente, analisamos também a contribuição das ligações de hidrogênio para o solvatocromismo.



**CONFORMATIONAL ANALYSIS AND THE BINDING MODE OF
INDOLECARBOXAMIDE AND PYRIDINONE DERIVATIVES ACTING
AS HIV-1 REVERSE TRANSCRIPTASE INHIBITORS**

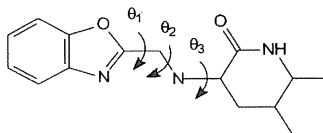
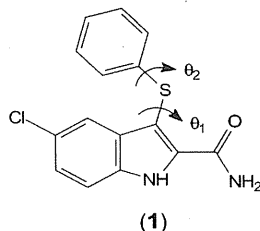
Thiago Oliveira dos Santos (IC) Sandra Mara Torres Muller (IC) and Anderson Coser Gaudio (PQ)

Departamento de Física - Centro de Ciências Exatas - UFES, Campus de
Goiabeiras, Vitória, ES 29.060-900, anderson@npd.ufes.br

The indolecarboxamide (**1**) and pyridinone (**2**) derivatives are non-nucleoside inhibitors to HIV-1 reverse transcriptase (RT), which is a key enzyme for the virus replication cycle.^{1,2} The purpose of this communication is to present a conformational analysis of derivatives of compounds **1** and **2** and to compare the results to the proposed binding mode for these compounds.

The semiempirical AM1 method³ (MOPAC 6⁴) has been used in order to generate the potential energy surface due to the rotation of the torsion angles θ_1 and θ_2 in steps of 10 degrees.

Four regions of higher conformational stability (R-1 to R-4) have been detected for both classes of compounds. Although the bioactive conformation of the indolecarboxamide and pyridinone derivatives have not been elucidated to date, docking experiments with the crystal



structure of an indolpiperazine⁵ indicated that the bioactive conformation of **1** is close to $\theta_1 = 104.5^\circ$ and $\theta_2 = 202.1^\circ$ and that of **2** is close to $\theta_1 = 195.0^\circ$, $\theta_2 = 98.3^\circ$ and $\theta_3 = 241^\circ$.

The program GAMESS⁶ have been used in the optimization of the molecular geometry of derivatives of **1** and **2**, when adopting the minimum energy conformations R-1 to R-4. The relative values of the energy are: **1** (HF 3-21G; kJ/mol): R1 = 0.00, R2 = 0.07, R3 = 0.08, R4 = 0.08; R1 = 16.7, R2 = 4.44, R3 = 16.9, R4 = 0.00.

According to the above results, the proposed bioactive geometry of compounds **1** and **2** is located in the same stability area where their global energy minima are located. (CESUP-RS, CENAPAD-SP, CAPES, CNPq)

References:

1. De Clercq, E.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, 63, 449.
2. De Clercq, E.; *Farmaco* **1999**, 54, 26.
3. Dewar, M. J. S., et al.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
4. Stewart, J. J. P.; *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **1990**, 4, 1.
5. Esnouf, R. M., et al.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 3984.
6. Schmidt, M. W., et al.; *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347.

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA HIDROXIAPATITATomé M. Schmidt (PQ)
Adevailton B. dos Santos (PG)Faculdade de Física
Universidade Federal de Uberlândia
Av. João Naves de Ávila 2160 - cx. P. 593 - Uberlândia - MG - CEP-38400-902
tschmidt@inga.ufu.br

A hidroxiapatita (HAP) tem sido largamente estudada, pelos mais diversos métodos, sendo que sua importância reside no fato de ser o principal constituinte dos tecidos ósseos e dentários. Sua caracterização estrutural microscópica, com suas diferentes conformações, é importante no entendimento da estabilização do material e suas possíveis interações com outros componentes. O presente trabalho tem como objetivo realizar um cálculo teórico por primeiros princípios da HAP, analisando sua estrutura cristalina e um defeito gerado pela rotação da hidroxila dentro do canal de íons.

Partindo da estrutura cristalina conhecida da HAP utilizamos um método de otimização de geometria dentro do formalismo da teoria funcional da densidade (DFT) com aproximação da densidade local (LDA) e uso de pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins. O código computacional usado na simulação é o SIESTA.

Num primeiro momento do cálculo, montamos uma estrutura com uma supercélula de 88 átomos (duas células unitárias ao longo do eixo c), sendo que os átomos e o parâmetro de rede são livres para buscarmos as posições de mais baixa energia. O cálculo é feito por um método auto consistente, tendo como ponto de parada o momento em que a média quadrada das forças interatômicas seja menor que 0,05 eV/Å. Num segundo momento, o parâmetro de rede já otimizado é mantido fixo e são produzidas mudanças locais em alguns átomos, para que deste modo seja possível encontrar posições estáveis diferentes da inicial.

Nossos cálculos produziu resultados próximos aos resultados experimentais presentes na literatura: o parâmetro de rede encontrado ($a=b=0.9255\text{nm}$, $c=0.6780\text{nm}$) é cerca de 2% menor que o experimental, como esperado nos cálculos com LDA. Obtivemos dois caminhos possíveis para a rotação de uma hidroxila dentro do canal de íons, sendo a menor barreira de energia em torno de 1 eV, e um mínimo de energia é encontrado com o eixo da hidroxila não paralelo ao eixo c do cristal. Isto mostra que nos canais de íons devem ocorrer a maioria das reações deste material.

The Lowest Electronic States of 1H- and 2H-Benzotriazole

Valdemir Ludwig^a (PG), Sylvio Canuto^a (PQ), Antonio Carlos Borin^b (PQ),
Luis Serrano-Andrés^c (PQ), and Wolfgang Roth^d (PQ)

^aInstituto de Física, USP, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP.; ^bInstituto de Química, USP, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-900, São Paulo, S.P.; ^cDepartamento de Química Física, Universitat de València, Dr. Moliner 50, Burjassot, E-46100, Valencia, Spain ^dInstitut f. Physikalische und Theoretische Chemie, Hans-Sommer-Strasse 10, 38106, Braunschweig, Germany.

ludwig@macbeth.if.usp.br^a, canuto@if.usp.br^a, ancborin@quim.iq.usp.br^b, Luis.Serrano@uv.es^c, Wolfgang.Roth1@epost.de^d

Benzotriazole (BT) and derivatives have received considerable attention lately, due to their relevance, as for instance (i) to prevent corrosion of copper and its alloys, (ii) as antibacterial agents, and (iii) as UV stabilizer and photographic restrainer due to the tautomeric equilibrium between the 1H- and 2H-tautomers. In solid state, X-ray crystallography has found the 1H-tautomer the only stable isomer. Microwave spectroscopy has also indicated the 1H-tautomer the most stable in a gas cell and in a molecular beam. However, rotationally resolved LIF experiments suggest that the 2H-tautomer is most stable. This contradiction for the gas phase results can be understood remembering that the 2H-tautomer has a dipole moment much smaller than that for the 1H-tautomer, which makes the detection of the 2H species in microwave experiments. Another technique that could be used to study the stability of the BT tautomers is ultraviolet absorption spectroscopy (UV). However, if UV is used to study the relative stability of the BT tautomer, there is an additional difficulty: both tautomers absorb in the same spectral region and, besides that, several excited states are located very close to each other.

A good alternative to study the UV of this kind of compound is by means of ab initio methods. Nowadays, the UV spectra of compounds similar to BT can be simulated by ab initio methods, as for instance CASPT2, with very accurate results. Therefore, our main goal in this work is to describe the UV properties of BT tautomers, with the aid of the complete active space (CAS) SCF and multiconfigurational second-order perturbation theory (CASPT2) methods. The ground state geometries of both tautomers were optimized at the CASSCF and MP2 levels of theory, with different atomic basis sets. Then, the UV spectra of both tautomers were simulated for all geometries, using the ANO basis sets contracted to C,N[4s3p1d] and H[2s1p] and including all π and π^* orbitals/electrons in the active space. Vertical excitation energies were obtained at the CASPT2 level, whereas dipole moments and transition moments were obtained at the CASSI level of theory. Our results indicate that the S_1 states of both tautomers are located almost in the same region, but the gap from the S_1 state to the other excited states is different for the 1H- and 2H-tautomers. This information is very helpful to the attribution of the UV spectra, which allows to understand the UV spectra of both tautomers, either isolated or together.

ANÁLISE CONFORMACIONAL DA (-)-ARCTIGENINA E SEUS DERIVADOS

Valéria Cristina Fregati Rustici (PG), Sergio Emmanuel Galembeck (PQ)*

Laboratório de Modelagem Molecular

Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14040-901,
Ribeirão Preto-SP, Brasil. *e-mail: segalemb@usp.br

As predições precisas de uma série de propriedades moleculares por modelagem molecular têm sido dificultada principalmente pela presença de múltiplos mínimos. Este trata da dificuldade intrínseca de se localizar todos os conformêros moleculares populados de baixa energia potencial. Vários métodos de modelagem molecular têm sido propostos para definir estes conformêros de baixa energia [1].

O objetivo desse trabalho é se obter se obter as conformações de baixa energia para a (-)-arctigenina e seus derivados (Figura 1), buscando uma melhor compreensão da preferência conformacional desses compostos.

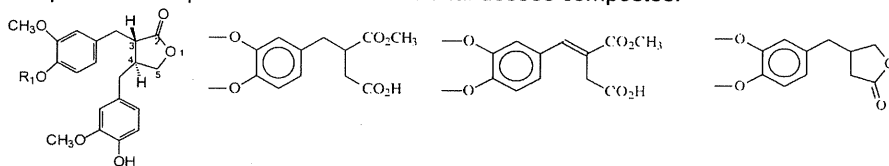


Figura 1: Estruturas da (-)-arctigenina e seus derivados

Os métodos de Monte Carlo (MC) [2] e SUMM [3] foram utilizados, com o campo de força AMBER94 parametrizado para essas moléculas. A redução de dados da busca conformacional, é feita através da técnica de *clustering*, com o uso do programa XCluster [4]. Em todos os cálculos foi utilizado o software Macromodel 5.5.

Para os compostos que apresentam alto grau de liberdade a busca conformacional obteve-se, aproximadamente, 1000 conformêros de boa convergência; para sistemas moleculares mais rígidos obteve-se até 100 conformêros. Os conformêros de menor energia da (-)-arctigenina apresentam os anéis aromáticos sobrepostos, indicando interação π .

Analisando-se as figuras de mérito geradas pelo programa XCluster, pode-se notar que em todos os casos ocorreram picos grandes, de razão de separação mínima, para altos níveis de *clustering*. Os valores das constantes de acoplamento calculados são comparáveis aos valores experimentais. Os resultados destas análises são um indício de que a busca conformacional foi de boa qualidade.

[1] Howard, A.E., Kollman, P.A. *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 1669.

[2] Saunders, M.; Houk, K.N.; Wu, Y-D.; Still, W.C.; Lipton, M.; Chang, G.; Guida, W.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1419.

[3] Goodman, J. M., Still, W.C. *J. Comp. Chem.* **1991**, 12, 1110.

[4] Shenkin, P.S.; McDonald, D.Q; *J. Comp. Chem.*, **1994**, 15, 899.

**THE MEAN FIRST PASSAGE TIMES AND THEIR MOMENTS,
DISTRIBUTIONS OF SINGLE MOLECULE COLLAPSE AND
FOLDING: A LATTICE MODEL STUDY**

Vitor B.P. Leite¹ (PQ) and Jin Wang^{2,3} (PQ)

¹Departamento de Física - IBILCE Universidade Estadual Paulista
São José do Rio Preto - SP 15054-000, Brasil

²Department of Chemistry, State University of New York at Stony Brook
Stony Brook, NY 11794-3800

³Strategic Analytics Unit - Citigroup
1125 Old Country Road, Plainview, NY 11803
e-mail: vleite@df.ibilce.unesp.br

In this work the dynamics of folding using a lattice model is studied. In particular, we concentrate on the mean first passage time (MFPT) of collapse and folding and its relationship with temperature, physical properties like hydrophobicity, gap and roughness of the energy landscape of folding, sequence property like composition. We found that the MFPT has a inverse bell curve dependence on the temperature with higher values on both high and low temperature ranges and minimum around folding temperature. Above folding temperature, the distribution of MFPT is nearly lognormal. On the other hand, when temperature drops below the folding temperature approaching the glass or trap temperature of the underline folding energy landscape, the distribution of MFPT deviates from the mean and it becomes lognormal. By increasing (decreasing) hydrophobicity, the distribution deviates less (more) from the lognormal in the same temperature range. If the ratio of gap versus roughness of the energy landscape is large (small) due to the sequence composition change, the distribution deviates less (more) from the lognormal in the same temperature range. The applications of the current results to single molecules folding are studied.

FAPESP, CNPq

**STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP (SAR)
STUDIES OF CARCINOGENIC ACTIVITY OF
METABOLIZED FORMS OF POLYCYCLIC
AROMATIC HYDROCARBONS USING
ELECTRONIC INDICES METHODOLOGY**

Vitor Rafael Coluci (PG), Rosana Vendrame (PQ) and
Douglas Soares Galvão (PQ)

Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, CP 6165,
CEP 13083-970, Campinas-SP, Brazil.

coluci@ifi.unicamp.br

Previous studies have successfully identified carcinogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using the Electronic Indices Methodology (EIM). The EIM is a method for structure-activity relationship studies and is based on Boolean relational rules exploring the concepts of local density of states (LDOS) and critical values for energy separation involving frontier orbitals. In this work we applied EIM to a molecular set composed by 60 arene oxides, the initial metabolized forms of PAHs on the PAH-DNA interaction pathway. The semi empirical method Parametric Method 3 was used for electronic structure calculation of the studied molecules. Our results showed that using the EIM quantum molecular descriptors it is possible to identify active and inactive compounds with high accuracy. We have also carried out a comparative Principal Component Analysis (PCA) study with molecular descriptors obtained from EIM calculations. The total prediction accuracy higher than 80% (88.9% and 92.6% of the inactives correctly identified by EIM and PCA, respectively) provides an evidence of the importance of EIM descriptors in study of the classification of carcinogenic activity of PAH metabolized forms. FAPESP and CNPq

ESPECTROS NEXAFS DE DIENOS NÃO CONJUGADOS QUE APRESENTAM INTERAÇÃO $\pi-\pi$

Viviane Costa Felicíssimo (PG)^{1*}, Amary Cesar (PQ)¹

¹Departamento de Química – ICEX – Universidade Federal de Minas Gerais
viviane@dedalus.lcc.ufmg.br

Os espectros de estruturas finas de absorção de raios-X próximo do limiar de ionização (NEXAFS) do 1,4-ciclohexadieno (CHD) e norbornadieno (NBD), foram investigados teoricamente por meio de cálculos *ab-initio* Hartree-Fock (HF) e orbitais virtuais otimizados. Efeitos de interações através do espaço e através de ligações, respectivamente, são analisados para estas moléculas.

Os cálculos dos espectros NEXAFS foram feitos de acordo com a aproximação "static-exchange" (STEX)¹, onde o elétron excitado está sujeito a um potencial eletrostático gerado pelo íon molecular residual. Este modelo inclui a repulsão elétron-elétron estática mais os termos de troca de Pauli. Foram empregadas bases de funções atômicas 6-311++G^{**2} na otimização das geometrias e formação dos potenciais STEX. Um conjunto adicional funções atômicas difusas consistindo de [18p20d] foi incluído sobre o centro atômico com vacância em 1s, na obtenção do espectro NEXAFS final. Todos os cálculos foram feitos para uma simetria C₁ das moléculas.

O espectro do C_{1s} do CHD mostra uma banda intensa em 287,35 eV, correspondente à transição C_{1s}(C=C)→ π^* (LUMO) e outras fracas acima de 288,10 eV. Estas últimas são devidas às transições do C_{1s}(CH₂), onde a transição C_{1s}(CH₂)→ π^* (LUMO+1), ocorre em 288,80 eV. Para uma vacância no C_{1s}(CH₂) o orbital LUMO é um orbital do tipo σ^* . O NBD, tem a primeira excitação a partir do orbital 1s do carbono olefínico (C=C) aparecendo em 286,81 eV e é devida à transição C_{1s}(C=C)→ π^* (LUMO). A banda C_{1s}(CH₂)→ π^* (LUMO+1), ganha intensidade média em 288,35 eV. Finalmente, a transição C_{1s}(CH)→ π^* (LUMO+1) aparece em 288,23 eV e mostra uma intensidade bastante baixa.

Analisando a transição C_{1s} → π^* (LUMO) para as transições de orbitais 1 σ de cada carbono das moléculas CHD e NBD, observa-se uma diferença nos valores dos termos espectroscópicos. Isto caracteriza a inversão nas posições de energias dos orbitais virtuais π^* e σ^* , acima indicados.

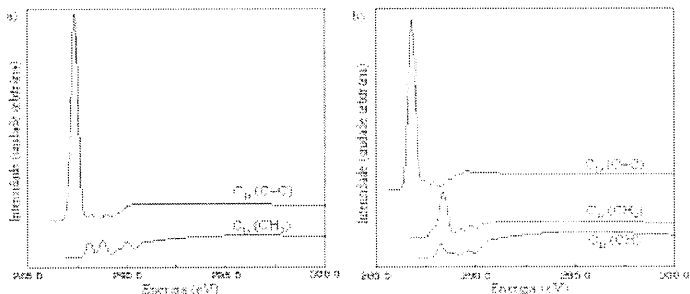


FIGURA 1 – Espectros NEXAFS C_{1s} para a) CHD e b) NBD.

¹ H. Ågren, V. Carraveta, O. Vahtras e L. G. M. Pettersson, *Chem. Phys. Lett.*, **222**, (1994) 75.

² R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger e J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 650.

MOLECULAR SIMULATION OF LIQUID WATER USING THE TIP4P AND TIP5P MODELS AT ROOM AND NEAR CRITICAL CONDITIONS

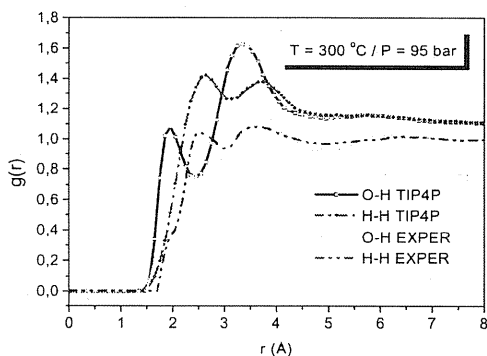
Vivianni Marques Leite dos Santos (PG), Marcelo Zaldini Hernandes(PG), Ricardo Luiz Longo (PQ)



Universidade Federal de Pernambuco – CCEN
Departamento de Química Fundamental
50740-540 Recife – PE – Brazil
e-mail: vivianni@npd.ufpe.br

The effects of industrial residues on the environment have stimulated the search for new reaction media accordingly with the green chemistry. Thus, water would be an interesting alternative if it could also provide a medium for organic reactions. For instance, at high pressures and temperatures it is capable of dissolving non-polar molecules and its acid-basis character is increased. Thus, the importance of studying liquid water at room and at sub- and supercritical conditions.

Computer simulation is a valuable tool for the investigating solvents and solutions, in particular, solubility. Thus, NPT - Monte Carlo simulations, using the DIADORIM program, have been performed with the TIP4P and TIP5P models for water at 25°C/1 atm and at near critical conditions where experimental radial distribution functions (RDF's) are available. The performance of these potential models at room conditions is well established and the agreement with the experimental RDF's are very good. However, the performance of these models for reproducing the water structure far from the room conditions is lacking. The TIP4P model yielded RDF's that are in good agreement with the observed ones at several



near critical conditions. Preliminary results also indicate that the TIP5P model performs as well as the TIP4P model for the RDF's. However, it is known that the TIP5P model performs better for thermodynamic properties, in particular, the dependence of the density with respect to the temperature and the pressure. Thus, despite of being more demanding, the TIP5P model should be important for computer simulations of water at near critical conditions.

ESTUDO TEÓRICO DO TAUTOMERISMO EM FASE GASOSA E EM SOLUÇÃO DE DERIVADOS DE 2-OXO-PIRIDINA

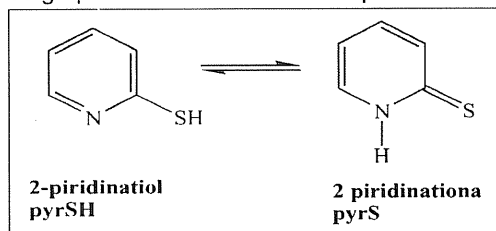
Voner Miranda Martins*(IC), Willian R. Rocha (PQ)

* voner@acad.ufjf.br



³ Núcleo de Estudos em Química Computacional (NEQC),
Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF),
Juiz de Fora, MG, 36.036-330, Brasil

O estudo do tautomerismo existente entre derivados de 2-oxo-piridina (C_5NH_4O) é de grande interesse por uma série de propriedades que estes compostos apresentam. Por exemplo, tióis (**pyrSH**) existem em equilíbrio tautomérico com tionas (**pyrS**), sendo este equilíbrio fortemente influenciado pelo meio¹. Semelhantes compostos apresentam ações bioquímicas, como a introdução de grupos -SH em determinadas proteínas².



O processo tautomérico ao lado foi avaliado através de cálculos *ab initio*, onde foi avaliado o efeito das funções de base e da correlação eletrônica sobre a estabilidade relativa, e a barreira de ativação para o processo tiol-tiona em fase gasosa.

O efeito do meio solvente (água) sobre as espécies tautômeras (**pyrSH** e **pyrS**) foi estudado utilizando-se um modelo sequencial Monte Carlo/Mecânica Quântica³. A partir deste método, foi feita uma avaliação do sistema em seus detalhes, como, por exemplo, ligações de hidrogênio, assim como a observação do solvatocromismo destas moléculas (mudança no espectro de absorção e/ou emissão devido ao meio solvente)⁴.

Investigou-se, também, o processo de dimerização de **pyrSH** ocorrido em solução, segundo os mesmos métodos acima descritos.

1. S. Stoianov, I. Petkov, L. Antonov, T. Stoianova P. Karagiannidis and P. Aslanidis, *Can. J. Chem.* **68**, 1482 (1990).
2. M. J. Nowak, L. Lapinski, H. Rostkowska, A. Lés and L. Adamovicz, *J. Phys Chem.* **94**, 7406 (1990).
3. K. Coutinho and S. Canuto, *Adv. Quantum. Chem.* **28**, 89 (1997).
4. S. Canuto, *Estrutura de átomos, moléculas e biomoléculas. Cem anos de Mecânica Quântica*. Instituto de física. Universidade de São Paulo, 2001.

DESIGN DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM ÍONS LANTANÍDEOS: CONVERSORES MOLECULARES DE LUZ

Wagner M. Faustino (PG), Oscar L. Malta (PQ), Gilberto F. de Sá (PQ) e
Alfredo M. Simas (PQ)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco
50.670-901, Recife, PE, Brazil

wagner@dqfex.ufpe.br, omlm@npd.ufpe.br, gfs@npd.ufpe.br, simas@npd.ufpe.br

O desenvolvimento de compostos de coordenação com íons lantanídeos é um importante tema de pesquisa na química inorgânica atual. O interesse nestes compostos reside principalmente na aplicação dos mesmos em óptica como, por exemplo, em lasers, fósforos e dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs), os quais, na atualidade, encontram importantes aplicações na área de fluoroimunoensaios. A eficiência da luminescência nestes DMCLs é o resultado do balanço entre: as taxas de absorção de radiação UV pelos ligantes, a transferência de energia ligante-íon lantanídeo e os decaimentos radiativo e não radiativo neste íon.

Neste trabalho objetivamos o desenvolvimento de novos compostos de coordenação com íons lantanídeos os quais possam atuar como dispositivos moleculares conversores de luz. Assim, projetamos compostos de fórmulas gerais $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Eu}(\text{L})_3\text{bipy}$, onde L corresponde à ligantes aniônicos derivados de N-acil-benzamidas ou N-acil-2-aminopiridinas e bipy corresponde à bipyridina. A prévia escolha destes ligantes baseou-se no fato de os mesmos se assemelharem a eficientes "antenas", como β -dicetonatos e picolinatos. No *design* dos complexos empregou-se o método SMLC para otimização das geometrias e o método INDO/S-CI para determinação da estrutura eletrônica de seus componentes absorvedores. Para o íon coordenado, admitiu-se a estrutura eletrônica do íon livre no acoplamento Intermediário.

As taxas de decaimento radiativo dos níveis emissores dos complexos projetados foram determinadas utilizando-se a teoria de Judd-Ofelt, admitindo o modelo de recobrimento simples para o cálculo dos parâmetros de intensidades, Ω . Este modelo também foi adotado no cálculo das taxas de transferência de energia ligante- Eu^{+3} nos complexos. Usando-se essas taxas, foram estimados os rendimentos quânticos dos níveis emissores $^5\text{D}_0$ desse íon.

Os rendimentos quânticos calculados para os complexos de Eu^{+3} , projetados neste trabalho, foram bastante satisfatórios, sendo da mesma ordem que os previstos para complexos, conhecidos, de lantanídeos com β -dicetonatos, altamente luminescentes. Estes resultados motivaram as sínteses destes complexos, as quais estão sendo realizadas em nossos laboratórios.

SPARKLE MODEL FOR THE CALCULATION OF LANTHANIDE COMPLEXES: EXPLICIT INCLUSION OF 6S AND 6P ORBITALS

Wagner M. Faustino(PG), Gerd B. Rocha(PG), Gilberto F. de Sá(PQ) and
Alfredo M. Simas(PQ)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco
50.670-901, Recife, PE, Brazil

wagner@dqfex.ufpe.br, gbr@npd.ufpe.br, gfs@npd.ufpe.br, simas@npd.ufpe.br

In 1994 we developed a semiempirical model for the computation of the ground state properties of lanthanide complexes [*Chem. Phys. Lett.*, **227**, 349 (1994)]. This model, named *Sparkle Model for the calculation of Lanthanide Complexes*, SMLC, has been used with great success for the prediction of the geometries of many complexes and for the calculation of some of their electronic and optical properties. M. T. Benson, *et al* have applied this model to a ten coordinate gadolinium complex and found good results in the description of its molecular properties [*Inorg Chim. Acta.*, **258**, 127 (1997)]. T. R. Cundari *et al* have used this SMLC model for Gd(III) for many complexes, as well as for lanthanide trihalides [*J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **38**, 523 (1998)]. More recently, R. Puchta, *et al.* have published a paper in which they suggest the use of the sparkle model for transition metals too [*J. Mol. Model.*, **6**, 126 (2000)].

In the present work, we sought to improve the SMLC (*sparkle model for the calculation of lanthanide complexes*) model through the explicit inclusion of unoccupied 6s and 6p orbitals in the sparkle in order to depart from its purely electrostatic character and add the possibilities (i) of prediction of the correct C_{3v} geometry for the small trihalide complexes and (ii) of some charge transfer from the ligands to the central lanthanide ion. We have also included Gaussian rational functions of the form $\alpha\{\exp[-\beta(r-\chi)^2]\}/[1+\beta(r-\chi)^2]$ in the core-core repulsion term which we have shown to equivalently substitute the sum of Gaussian functions present in AM1 and PM3 with a significant reduction in the number of parameters to be optimized. For the present parameterization, we used the crystal structures of two coordination compounds with coordination numbers, CN, 7 and 8: (i) CN = 7, $\text{Eu}(\text{THF})_4\text{Cl}_3$ where THF stands for the tetrahydrofuran; (ii) CN = 8, $\text{Eu}(\text{acac})_3$ o-phen, where acac stands for the ligand acetylacetonate and o-phen stands for the ligand 1,10-phenanthroline.

This improved model can be considered a more powerful tool for the study of several other properties of lanthanide complexes, including research aiming at applications, such as the design of highly efficient light conversion molecular devices.

(CNPq, FINEP, PADCT, PRONEX).

AB INITIO CALCULATIONS OF THE ELECTRONIC SPECTRA OF K_2NbOF_5 CRYSTAL

Wallace D. Fragoso (PG), Celso M. Donegá (PQ), Ricardo L. Longo (PQ)

Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco
50740-540 - Cidade Universitária - Recife - PE – Brazil
e-mail: wallace@dqfex.ufpe.br

Luminescent materials are important for technological applications in photonics and sensors. Crystalline compounds or materials containing niobate usually have luminescent properties, which depend strongly upon their crystallographic structure. It was then a surprise when luminescence of a niobate glass was observed, and thus prompted studies to determine its origin. In crystals the niobate luminescence is probably due to the niobyl group (Nb=O) that can induce a localized excited state in the Nb–O bond. In order to establish the theoretical methodology to investigate the origin of this luminescence in glasses we have used the K_2NbOF_5 crystal as a model since it presents a strong luminescence and its crystallographic structure is available. It also contains an isolated niobyl group that should simplify our analysis.

The embedded cluster model has been chosen to simulate this system. The cluster is an $NbOF_5^{2-}$ moiety embedded into a set of approximately 800 point charges covering 36 unit cells. The point charges nearest to the cluster have been replaced by an ion described by an effective pseudo-potential (ECP). The oxygen and fluorine atoms in the cluster were described by a 6-31+G(d) basis sets and the Nb atom by an ECP-SBK basis set. The electronic spectra were calculated at the CIS (configuration interaction – singles) and TDHF (time-dependent Hartree-Fock) and TD-B3LYP (TD-hybrid DFT) levels. The effects of the embedding and the structural distortions of the $NbOF_5^{2-}$ geometry on the electronic spectra have also been calculated.

The effects of the embedding are quite remarkable on both frequency and intensity of the calculated transitions at any computational level. Also, the effects of replacing the point charges nearest to the cluster by ECP-ions are significant, since it avoids the unphysical distortions of the electronic density induced by a bare point charge. For instance, the lowest frequencies shifts approximately 9457 cm^{-1} when the embedding is taken into account and 32691 cm^{-1} when the ECP-ions were considered. Differences in the calculated spectra have been observed when the method changes from CIS to TDHF where the lowest frequencies vary nearly 1123 cm^{-1} , in addition to large variations (03 times) of the intensities. As for the B3LYP calculations they yielded unbound states for the HOMO and HOMO-1, and thus were not suitable for spectroscopic properties. The structural distortions caused significant changes in the calculated spectra mainly when the distortions involved the Nb–O and the Nb–F (axial) bonds. This changes were close to 18371 cm^{-1} and 4003 cm^{-1} for a $\pm 10\%$ distortion of the Nb–O and 1866 cm^{-1} and 1130 cm^{-1} for $\pm 10\%$ distortion of the Nb–F (axial) bonds, respectively.

ESTUDO DAS ESTRUTURAS VIBRACIONAIS DAS MOLÉCULAS H_2^+ e H_3^+

Washington Barbosa da Silva (PG), Eberth A. Corrêa (PG), Ricardo Gargano (PQ), Paulo Hora Acioli (PQ),

Núcleo de Física Atômica, Molecular e Fluidos, IF-UnB, CP 04455, Brasília, CEP 70910-900
barbosa@fis.unb.br

O estudo do espectro vibracional das moléculas H_2^+ e H_3^+ tem sido de grande interesse tanto para químicos quanto para físicos teóricos e experimentais. Em particular, destacamos o H_3^+ por ser uma espécie fundamental na astrofísica para a formação de aglomerados do tipo H_n^+ . O cálculo acurado dos níveis de energia vibracional de moléculas poliatômicas vem tendo avanços significativos com o uso de técnicas alternativas, tais como o método Monte Carlo Quântico. Neste trabalho, apresentamos e comparamos resultados clássicos e quânticos das energias vibracionais das moléculas H_2^+ e H_3^+ . Os resultados quânticos foram obtidos usando o método Monte Carlo de Difusão, utilizando as funções de onda propostas por Silva e Acioli (J.Chem.Phys.114. 9720(2001)). Os resultados clássicos obtidos para os modos normais de vibração do tipo estiramento simétrico e assimétrico estão de acordo com os resultados quânticos obtidos.

CNPq

**HYDROGEN ACTIVATION AND ALDEHYDE ELIMINATION USING
Pt-Sn HETEROBIMETALLIC CATALYST.**

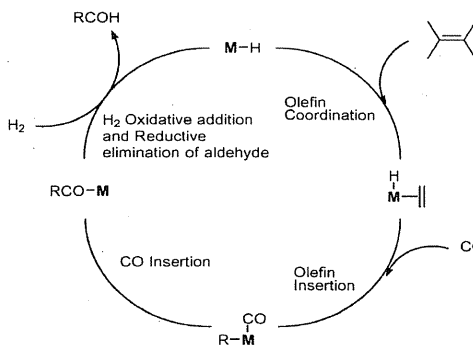
Willian R. Rocha (PQ)

E-mail: wrocha@quimica.ufjf.br



Núcleo de Estudos em Química Computacional (NEQC),
Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF),
Juiz de Fora, MG, 36.036-330, Brasil

The oxo or Hydroformylation reaction is the direct conversion of olefin molecules to aldehydes under CO and H₂ pressure and homogeneous catalytic conditions, as exemplified in the scheme below.



The C-C bond formation and functionalization of alkenes through this process yields chemicals with direct economic impact¹. This reaction can be promoted by rhodium and cobalt carbonyls such as Rh₆(CO)₁₆ and Co₂(CO)₈, Rh₆(CO)₁₆ and Co₂(CO)₈ phosphine modified catalysts. This process has been utilized for more than 50 years on large industrial scale¹. Aiming to obtain more active and selective catalysts, studies of new mono and bimetallic complexes have been carried out. Among

these heterobimetallic catalysts, the ones formed by the combination of platinum complexes such as [PtCl₂(PR₃)₂] with SnCl₂ have been shown to be highly active and selective in hydroformylation of olefins². The catalytic cycle for this reaction consists of a number of elementary reaction steps as for example, olefin coordination, Insertion reactions of CO and olefin and Isomerizations and several of them have been investigated theoretically by us². The present work will present the theoretical study of the last step of the catalytic cycle of the hydroformylation process. That is, the hydrogen oxidative addition (the supposed rate determining step) and aldehyde reductive elimination, regenerating the original catalyst, using (COCH₃)Pt(PH₃)₂(SnCl₃)(H₂) as the intermediate acyl compound. Results obtained at the MP2 level for the reaction mechanism, nature of the metal-ligand bonds and energetic trends will be discussed.

(1) M. Orchin, *Acc. Chem. Res.*, 14, 25 (1981).

(2) W. R. Rocha and W. B. De Almeida, *Organometallics* 17,1961, (1998). W. R. Rocha and Wagner B. De Almeida, *J. Braz. Chem. Soc.* 11, 112, (2000). W. R. Rocha and Wagner B. De Almeida *J. Comp. Chem.*, 21, 668, (2000).

CÁLCULOS QUÍMICO-QUÂNTICOS PERIÓDICOS DE CAMPO DE FORÇA E FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS FUNDAMENTAIS DE HIDRÓXIDO DE LÍCIO ANIDRO NO ESTADO SÓLIDO

Yoshiyuki Hase (PQ)

Instituto de Química, UNICAMP, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP
E-mail: hase@iqm.unicamp.br

Cálculos *ab initio* estão sendo empregados cada vez mais no desenvolvimento de campos de força molecular, nas simulações de espectros vibracionais e, posteriormente, nos estudos de modos normais e nas interpretações dos espectros experimentais. Com o nível de cálculo e conjuntos de base devidamente escolhidos, os resultados são, geralmente, bem razoáveis quantitativamente para moléculas simples e qualitativamente para moléculas de tamanho médio.

Com o objetivo de avaliar o uso de método *ab initio* nos estudos de campo de força vibracional no estado sólido, neste trabalho realizamos cálculos numéricos de energia do sistema em nível Hartree-Fock periódico através do programa CRYSTAL98, usando os modelos ECP, como funções de caroço, e conjuntos de bases Gaussianas para as funções de valência. Para cada um dos modelos, denominados como [Stuttgart]-31G e [Durand]-31G, os parâmetros geométricos cristalinos e o expoente da função Gaussiana mais difusa foram otimizados usando o programa LoptCG. Gradientes e segundas derivadas em coordenadas Cartesianas, ou seja, matriz Hessiana, foram calculados numericamente para deslocamentos de 0,01 Bohr dos átomos das suas posições de equilíbrio para as direções positiva e negativa, sobre três eixos cristalográficos. A partir desta matriz hessiana, o programa NCT6 foi utilizado nos cálculos de frequências vibracionais do estado sólido mono-cristalino no vetor de onda $\mathbf{k} = 0$. As inclusões das funções de polarização, uma função p nos átomos Li e H e uma função d nos átomos O, foram também investigadas.

Os parâmetros geométricos cristalinos foram otimizados com um erro dentro de 2% comparando com os dados de difração de raios-X e de nêutrons. Em relação com as constantes de força para as coordenadas Cartesianas simetrizadas, uma alta conformidade foi observada entre os elementos principais calculados e os valores experimentalmente obtidos. Apenas poucos elementos não-diagonais foram sub- e super-estimados, mantendo seus sinais corretamente. As frequências fundamentais foram calculadas com um desvio em torno de 20% para os quatro compostos isotópicos de hidróxido de lítio. As reproduções dos deslocamentos das bandas causados pelas substituições isotópicas foram bem sucedidas.

A COMPARATIVE STUDY BETWEEN THE SEMIEMPIRICAL HAM/3, DENSITY FUNCTIONAL(DF), AND HARTREE-FOCK(HF) METHODS.

Yuji Takahata and Delano P. Chong

Yuji Takahata[†] and Delano Pun Chong^{††}

[†]Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil; e-mail: taka@iqm.unicamp.br and

^{††}Department of Chemistry, 2036 Main Mall, University of British Columbia, Vancouver, B.C., Canada, V6T 1Z1

The HAM/3 method is said to be a "semiempirical" version of density functional method. The aim of the present work was to investigate *numerically* whether HAM/3 was really a "semiempirical" version of density functional method. We compared molecular orbital energies, total energies, ionization energies, and electron affinities of molecules calculated by HAM/3, DF and HF methods. Ionization energy and electron affinity can be calculated either by Δ SCF or Slater's transition state method in HAM/3 and DF methods, while it is due to Δ SCF or Koopmans theory in HF method. Table 1 lists results for H₂O as an example. There are five charged species (± 1 , ± 0.5 , 0) of H₂O. The charges ± 1 and 0 are required for application of Δ SCF, while those ± 0.5 are required for application of the transition state method. Numerical values of the *occupied* orbitals, 1-HOMO and 2-HOMO, energies obtained by HAM/3 of the five charged species are very close to the corresponding values obtained by DF method, but they are substantially different from those obtained by HF method. However numerical values of 1-LUMO calculated by HAM/3, DF and HF are very different from each other. The observed first ionization energy (in eV) of H₂O is +12.26; corresponding values calculated by Δ SCF methods are , +13.66(HAM/3), +12.75(DF), +10.91(HF). The transition state method gave +12.95(HAM/3) and 12.99(DF) which agree well between each other and experiment. Koopmans theorem gave +13.73. There are discrepancies among electron affinities calculated by the three different methods. Based upon comparative studies similar to H₂O for other molecules, we can see that HAM/3 produces electronic structure of molecules much closer to that of DF than to that of HF.

FAPESP, CNPq

Table 1. Molecular orbital energies (eV) and Total energy (E) of charged and neutral H₂O calculated by HAM/3, DF and HF methods with experimental geometry.

MO \ Charge	+1 (1-HOMO)	+0.5 (Diffuse)	0.0	-0.5 (1-LUMO)	-1.0 (1-LUMO)
HAM/3					
1-LUMO	-2.11	+01.80	+05.95	+09.43	+12.82
1-HOMO	-19.71	-12.95	-07.64	-3.84	-0.18
2-HOMO	-21.04	-15.38	-10.19	-6.13	-2.20
ΔH_f (eV)	+9.923	+4.888	-3.732	+0.113	+5.681
DF with basis set cc-pVTZ					
1-LUMO	-7.96	-3.77	0.27	+2.60	+5.44
1-HOMO	-18.39	-12.99	-6.94	-3.13	+0.57
2-HOMO	-21.39	-15.02	-9.03	-5.28	-1.63
E (Hartree)	-75.994680	-76.159723	-76.463177	-76.436048	-76.359695
HF with basis set cc-pVTZ					
1-LUMO	-3.96		+3.88		+3.57
1-HOMO	-8.69		-13.73		-6.06
2-HOMO	-28.47		-15.69		-8.29
E (Hartree)	-75.656329		-76.0572663		-75.920070

XI 
SBQT

Caxambu – MG, 2001

Índice dos Autores

A

A. B. Machado, P33
 A. C. S. Lino, P50
 A. Corella-Madueño, P1
 A. de Campos, P325
 A. J. Yench, P241
 A. López-Castillo, P9
 A. Naves de Brito, P33
 A.C. Roma, P28, P288
 A.D. Pereira Neto, P295
 A.S. Falck, P6
 A.S. Werneck, P190
 A.W.S. da Silva, P191
 Adam P. Hitchcock, P2, P104
 Adélia J.A. Aquino, P3
 Ademir João Camargo, P4, P5, P148, P243, P287
 Ademir Neves, P201
 Adevailton B. dos Santos, P326
 Adriana Akemi Okuma, P140
 Agostinho Serrano de Andrade Neto, P7
 Aguinardo R de Souza, P309
 Alan W. Sousa da Silva, P102
 Albérico Borges Ferreira da Silva, P8, P105, P115, P148, P184, P215, P257, P268
 Aldo José Gorgatti Zarbin, P237
 Alejandro Tamashiro, P10
 Alejandro Toro-Labbé, P265
 Alessandra Abdala Ribeiro, P306
 Alessandra Ferreira Albernaz Vilela, P11, P12
 Alex Gutierrez Taranto, P21
 Alexander Luz Sperandio, P13
 Alexander Martins da Silva, P14
 Alexandre A. Leitão, P2
 Alexandre Abdalla Araújo, P15
 Alexandre Adriano Neves de Paula, P16
 Alexandre B. da Rocha, P2, P224
 Alexandre Camilo Jr., P17, P18
 Alexandre Nelson Martiniano Carauta, P19, P20
 Alexandre Figueiredo Lago, P22
 Alfredo Amóbio Souza da Gama, P23, P258
 Alfredo Mayall Simas, P111, P124, P125, P334, P335
 Aline Thais Bruni, P24
 Alvaro Antonio Alencar de Queiroz, P86, P248
 Amando Suiuti Ito, P39, P238
 Amarilis de Vicente Finagiv Neder, P25, P88
 Amary Cesar Ferreira, P26, P185, P226, P331
 Ana Carla P. Bittencourt, P27
 Ana Claudia Monteiro Carvalho, P29
 Ana Marcia Alves Taveira, P218
 Ana Paula Lamounier, P30
 Ana Paula Souza Santos, P31
 Ana Paula Valente, P175
 Anderson Coser Gaudio, P203, P324
 Anderson da Silva Moreira, P32
 Andre Elvas Pereira da Silva, P34
 André Farias de Moura, P35
 André Gustavo Horta Barbosa, P36, P293
 André Luis Gois Rodrigues, P197
 André S. P. Gomes, P37, P38
 André Tsutomu Ota, P39
 Andréa Dias Quintão, P40
 Andréa Maria Machado, P218

Angelo Marconi Maniero, P41, P169, P316
 Angelo Rober Pulici, P97
 Anivaldo Xavier de Souza, P42
 Anna M. C. Benite, P43
 Anselmo E. de Oliveira, P291
 Antenor J. Pamaiba da Silva, P23
 Antônio B. Carvalho, P63
 Antônio Canal Neto, P44, P282
 Antonio Carlos Borin, P45, P46, P197, P327
 Antonio Carlos de Oliveira Guerra, P47
 Antônio Carlos Pavão, P48, P49, P305
 Antonio Eduardo da Hora Machado, P51
 Antônio Flávio de Carvalho Alcântara, P147, P182, P187
 Antonio J. Hernández, P52, P171, P249
 Antônio J. do N. Fernandes, P182
 Antônio J.C. Varandas, P153
 Antonio Luciano de A. Fonseca, P81
 Antonio Moreira de Cerqueira Sobrinho, P223
 Aparecido de Arruda Sobrinho, P53
 Armando de Lima Filho, P54
 Armando Pereira do Nascimento Filho, P176
 Arnaldo Dal Pino Júnior, P219
 Artur Gomes da Silva Neto, P55
 Atualpa Albert Carmo Braga, P56, P57
 Augusto Agostinho Neto, P322
 Augusto Faria Oliveira, P58

B

B. A. Ferreira, P59
 Benedito Lobato, P60
 Berenice da Silva Junkes, P61, P283
 Bernard Maigret, P239
 Bernardo Lages Rodrigues, P44
 Bernardo Laks, P15, P62, P259
 Bianca da C. Machado, P43
 Boaz G. Oliveira, P63
 Brasilio C. A. Pereira, P243

C

C. B. Oliveira, P71
 C. G. Durães, P59
 C. J. L. Constantino, P71
 C.-Y. Yang, P64
 Carlile Campos Lavor, P65
 Carlos Eduardo Bielschowsky, P2, P224
 Carlos F. O. Graeff, P285
 Carlos Frederico de Souza Castro, P66, P67
 Carlos Henrique F. Almeida, P68
 Carlos Henrique Tomich de P. e Silva, P279
 Carlos Kaiser, P69
 Carlos Roberto Martins da Cunha, P11
 Cássia Curan Turci, P2, P47, P104
 Célia Maria A. Soares, P318
 Celso M. Donegá, P336
 Celso Pinto de Melo, P165, P166, P272
 César Augusto Fernandes de Oliveira, P70
 Clarissa Oliveira Silva, P72, P293
 Claudia C.C. Bejan, P158
 Claudia de Figueiredo Braga, P73
 Claudio Alberto Téllez Soto, P19, P20
 Claudio C. Lopes, P292
 Claudio Luis Donnici, P204

Cláudio Nahum Alves, P60
Cleber da Silva Pinheiro, P74
Cleber N. Borges, P75
Cristiano de Siqueira Esteves, P76
Cristiano Ruch Werneck Guimarães, P70
Cristina Porto Gonçalves, P77
Cristina S. Pereira, P78, P79
Curt Max A. Panisset, P80

D

Daniel L.aria, P10, P245
Daniel Lima Nascimento, P81
Daniel Trzesniak, P82
Daniel Tunega, P3
Davi Serradella Vieira, P83
Dayane Mey Reis, P280
Delano P. Chong, P340
Denis Bornatowski, P84
Dennis Russowsky, P85
Dieter Klapstein, P297
Douglas S. Galvão, P299, P306
Douglas Soares Galvão, P330

E

Eberth A. Corrêa, P337
Écio José França, P86
Eder Severino Xavier, P87
Edgardo Garcia, P88, P239
Edilson Clemente da Silva, P14, P98, P129, P130, P229, P230
Edilson Grünheidt Borges, P89
Edmar Moraes do Nascimento, P90
Eduardo de Faria Franca, P51
Eduardo F. Jaschuk, P91
Eduardo Hollauer, P19, P20, P295
Eduardo Lemos de Sá, P17, P18, P84, P123, P237, P280
Eduardo M. Martins, P92, P93
Eduardo Rissi, P94
Edwin Weber, P252
Elaine Fontes F. da Cunha, P95, P320
Elaine R. Maia, P95, P317, P318
Elisa S. Leite, P96
Elso Drigo Filho, P97, P128
Emerson Allevato Furtado, P98
Emerson Joucoski, P99
Emílio Martínez-Núñez, P154
Emílio Squitieri, P100
Emmanuel F. Lima, P101
Ernesto Raul Caffarena, P102, P276
Eudes Fileti, P103
Eustáquio Vinícios Ribeiro de Castro, P44
Evandro M. S. Ribeiro, P169
Eveline B. Fraga, P104

F

F. Arreche, P325
F. R. Gonçalves e Silva, P28
F. Starr, P273
F. Zappa, P106
F.C. Lavarda, P118, P284

F.W. Joachim Ernitz, P158
Fabiana da S. Simões, P104
Fábio A. de Molfetta, P105
Fábio Souza Nunes, P280
Fabio Zappa, P107
Fabricio da Costa Silva, P108
Fernanda Marur Mazzé, P109, P110, P197
Fernanda Rodrigues, P104
Fernando Carazza, P140
Fernando Hallvass, P111, P158
Fernando L. B da Silva, P308, P309
Fernando Rei Ornellas, P112, P113, P117, P199, P314
Fernando S. Emerick, P59, P114
Fernando Schimidt, P317
Fernando Wypych, P84
Flávia P. Rosselli, P115
Flávia Rolim de Almeida, P116
Flávia S. Pereira, P186
Francisco Bolívar Correto Machado, P55, P113, P117, P145, P195, P246
Francisco Carlos Nart, P123
Francisco Elias Jorge, P44, P172, P274, P282
Franciso B. T. Pessine, P192
Freddy F. Guimarães, P119, P296
Frederico Cunha, P123
Frederico Vasconcelos Prudente, P27
Frederico W. Tavares, P108

G

G. C. King, P241
G. Campoy, P1
G. M. de Oliveira, P132
G. S. F. da Silva, P132
G. V. Pereira, P120
Georg Haberhauer, P3
George Jeffery Leigh, P280
Geórgia M. A. Junqueira, P121
Geraldo Magela e Silva, P34, P74, P271
Geraldo Roberto Friedermann, P122, P123
Gerardo Gerson B. de Souza, P22
Gerd Bruno Rocha, P124, P125, P335
Gilberto F. de Sá, P124, P334, P335
Gilson R. Ferreira, P126
Ginette Jalbert, P106, P224
Giovana Gioppo Nunes, P123, P280
Giovanni F. Caramori, P127
Gláucia Rosângela Peglow Borges, P128
Glaucio Favilla Bauerfeldt, P129, P130, P137
Gracélic Serpa Schulz, P131
Graciela Arbillia, P92, P93, P129, P130, P137
Guilherme Mazzotti, P133
Guilherme Menegon, P134
Gustavo Henrique Brancaloni, P135, P136
Gustavo Moreira Menezes, P137

H

H. Couto, P132, P142
H. E. Stanley, P273
H.P.M. Oliveira, P148
Hans Lischka, P3
Hans-Ulrich Gremlich, P158
Harley Paiva Martins Filho, P54, P138, P139

Harrald Victor Linnert, P212, P262
Heitor Avelino De Abreu, P140
Hélcio José Batista, P141
Helena Duani, P143, P144
Hélio Anderson Duarte, P30, P58, P87, P143, P144
Hélio Ferreira Dos Santos, P30, P59, P114, P121, P126, P170, P234
Hellinton Hatsuo Takada, P145
Herbert de C. Georg, P146
Hernan Chaimovich, P134
Hilécia dos Santos Barroso, P147
Hubert Stassen, P85, P131, P232, P269
Humberto Osório Stumpf, P187

I

I. Caracelli, P71
Icaro S. Paulino, P149, P150
Idelazil C. N. Talhaviní, P151
Ieda S. Scarminio, P151
Igor Polikarpov, P194
Ines Urdaneta, P171
Ione Iga, P152, P157, P214, P220, P275
Itamar Borges Jr., P153, P154
Iulia G. Fustatiu, P104
Ivam Mendes, P155
Ivan da Rocha Pitta, P312
Ivan Milas, P156
Ivana P. Sanches, P157
Ivânia T. A. Schuquel, P297
Ivo Alexandre Hüllmangel, P17
Ivoneide de C.L. Barros, P158
Ivy Calandrelli, P159

J

J. C. Acquadro, P106
J. C. Belchior, P119, P120, P296
J. Carlos de F. Paula, P49
J. L. Marin, P1
J. L. Neves, P167
J. P. Braga, P167
Jacques Antonio de Miranda, P51
Jacques Barbe, P312
Jacques Fernandes Dias, P177, P279
Jaísa Fernandes Soares, P280
Javier Rodriguez, P10
Jean-Guillaume Fon, P137
Jean-Michel Permut, P234
Jeverson Teodoro Arantes Junior, P160
Jin Wang, P329
Joacy Vicente Ferreira, P48
João Alifantes, P279
João Batista Lopes Martins, P161
João Bosco P. da Silva, P158, P162
João Carlos Moretto, P164
João Otávio M. A. Lins, P163
João P. S. Farah, P183
João Ruggiero Neto, P175
Joaquim Delphino Da Motta Neto, P54, P122, P138, P164
Joaquim José Soares Neto, P80, P189, P200, P315
Joaquim Del Nero, P15, P62, P165, P166, P272, P286
José C. Seraphin, P317

José Ciriaco Pinheiro, P168
José Daniel Figueroa Villar, P320, P321
José David Manguiera Vianna, P27, P169, P316
José Glaucio Ribeiro Tostes, P177
José Jair Vianna Cirino, P170, P206
José L. Paz, P52, P100, P171, P249
José M. Caiu, P122
José M. Riveros, P178, P179
José Maria Pires, P172
José R. Romero, P127
José Rachid Mohallem, P77, P116, P173
José Roberto dos S. Politi, P174
José Roberto Ruggiero, P175, P303
José Walkimar de Mesquita Carneiro, P21, P176, P177
Josefredo R. Pliego Jr, P178, P179, P212
Josefildo Barbosa Maciel, P47
Josiana G. Araújo, P180
Juan Andrés, P181
Juan Omar Machuca-Herrera, P43, P68, P201
Julieta I. Yasuda, P182
Júlio César Dias Lopes, P204
Julio Ricardo Sambrano, P181
Julio T. Ishii, P183

K

Kahio Tibério Mazon, P196
Kaline Coutinho, P82, P94, P103, P146, P155, P323
Karina Shimizu, P183
Káthia M. Honório, P184
Katia J. de Almeida, P185
Kátia Zaacur Leal, P279
Kelson C. Lopes, P186
Kelson Mota Teixeira de Oliveira, P147, P182, P187, P188
Kleber C. Mundim, P12, P80, P189, P190, P191, P216

L

L. A. Amarante Ribeiro, P142
L. E. Espinola López, P200
L. F. S. Coelho, P106
L. R. M. Teixeira, P59
L.F. Dardenne, P190, P191
L.G. Macedo, P148
L.airo C. Dias Jr., P192
Leandro Alves Rezende, P193
Leandro Martinez, P194
Lee Mu-Tao, P90, P195, P196, P214, P218, P223, P255
Leila M.M. de Albuquerque, P130
Léo Degréve, P83, P109, P110, P135, P136, P197, P198, P207, P235, P236, P289, P290
Leonardo Bruno Assis Oliveira, P76
Leonardo Tsuyoshi Ueno, P112
Levi Gonçalves dos Santos, P199
Lilian W. Paes, P201
Louraine Cláudia de Melo, P202
Lourdes Gracia, P181
Lúcia Fernanda da Costa Leite, P312
Luciano Conti, P203
Luciano Emerich Faria, P204
Luciano Nassif Vidal, P205
Lucicleide R. Cirino, P206

Luciene Borges Silva, P198, P207
Lucimara Ramos Martins, P208, P209
Luis Antonio da Silva Vasconcellos, P210
Luis Henrique Wasilewski, P211
Luis Pizarro Borges, P321
Luis R. Domingo, P266
Luis Serrano-Andrés, P46, P327
Luis A. Vasconcellos, P309
Luis Augusto Carvalho Malbousson, P216, P217n, P315
Luis Augusto G. de Souza, P212
Luis Carlos Gomide Freitas, P35, P53, P78, P79, P96, P251, P311
Luis E. R. Cordeiro, P37, P213
Luis Eugênio Machado, P90, P169, P195, P214
Luis Felipe de Souza Coelho, P107
Luis Fernando Soares, P26
Luis Guilherme M. de Macedo, P215
Luis Guimarães Ferreira, P298
Luis Marco Brescansin, P90, P195, P214, P218
Luis Roberto Marim, P219

M

M. B. Martinez, P216, P217
M. Barbosa, P273
M. Bässler, P33
M. C. A. Lopes, P241
M. E. de Mesquita, P28, P288
M. Gorayed, P100
M. Graças R. Martins, P169
M. José Aurell, P266
M. O. Silva, P132
M. Trsic, P71
M.C.A. Lopes, P132
M.L.M. Rocco, P295
M.T. Lee, P6, P325
Manoel Gustavo Petruccelli Homem, P152, P220
Manoel Joaquim da Cruz Esteves, P221
Marçal de Oliveira Neto, P25, P247
Marcello F Costa, P222
Marcelo A. Fossey, P244
Marcelo de Freitas Lima, P223
Marcelo Fiori, P224
Marcelo Zaldini Hernandez, P225, P332
Márcia Barsottelli Procópio, P226
Márcia L. A. Temperini, P30
Márcia M. C. Ferreira, P24, P168, P206, P227, P228, P301, P302
Márcio de Oliveira Martins, P229, P230
Márcio Henrique Franco Bettega, P99, P231, P298
Márcio J. E. M. Cardoso, P108
Márcio José Estillac de Mello Cardoso, P221, P229, P281, P300
Márcio Marques Martins, P91, P232
Márcio Soares Pereira, P233
Marco Antonio Cândido Ribeiro, P97, P128
Marco Antônio Chacur Nascimento, P14, P36, P72, P98, P156, P163, 233, P252, P293
Marco Aurélio Pinheiro Lima, P298
Marcos Antônio de Castro, P76, P264
Marcos Antônio De Oliveira, P234
Marcos Roberto Lourenzoni, P136, P235, P236, P289, P290
Marcos Roberto Ribas, P84, P237

Marcos Serrou do Amaral, P13, P238
Maria Aparecida Prado, P239
Maria Cristina A. Costa, P240
Maria Cristina dos Santos, P29
Maria Cristina Rodrigues da Silva, P230, P242
Maria do Carmo Alves de Lima, P312
Maria Domingues Vargas, P286
Maria Matos, P42, P304
Maria Suely P. Mundim, P12, P189
Maria Teresa P. Gambardella, P243
Mariana G. Vazquez, P244
Mariana S. Pereira, P175
Mariano Galvagno, P245
Marina Pellegrini, P145, P246
Mario Barbatti, P2
Mario Engelsberg, P111
Mario Giambiagi, P247
Mário R. da Silva Jr., P162
Maristela Pereira, P318
Mariza Grassi, P248
Marla N. Godoi, P85
Marlon M. dos Reis, P168
Martha Teixeira de Araujo, P21
Martin H. Gerzabek, P3
Mary C. Salazar, P52, P171, P249
Mauricio dos Santos Matos, P250
Mauricio Ruy Lemes, P219
Mauro Barbosa de Amorim, P251, P292
Mauro C C Ribeiro, P222
Mauro César Dias, P147, P182, P187
Mauro dos Santos de Carvalho, P252
Meire M. Lima, P318
Melissa Fabíola Siquiera Pinto, P253
Micael Dias de Andrade, P216
Michel Loos, P13, P134, P238, P254
Milan Trsic, P4, P5, P188, P253
Milton Massumi Fujimoto, P255
Milton T. Sonoda, P256
Moacyr Comar Junior, P257
Mônica M. B. Pessôa, P30
Mozart N. Ramos, P63, P101, P133, P162, P186
Mozart Pimentel Montenegro de Barros, P258
Munir S. Skaf, P64, P194, P208, P209, P245, P256, P261, P307
Myriam S. de Giambiagi, P247

N

N. Makiuchi, P217
N. V. de Castro Faria, P106
Nei Marçal, P259
Nelson Henrique Morgon, P56, P57, P205, P260
Nelson Maculan, P65
Nelson Velho de Castro Faria, P107
Ney Henrique Moreira, P261
Nivan Bezerra da Costa Junior, P28, P31, P288
Norberto Araújo Pradic, P262

O

O. Björnholm, P33
Odonório Abrahão Júnior, P263
Olivia Ottoni, P88
Orlando Roberto-Neto, P55, P113, P145, P246

Ormezindo Parreira de Andrade, P264
Oscar A. S. Romero, P168
Oscar L. Malta, P334
Oswaldo Esteves Barcia, P221, P281, P300

P

P. A. Antunes, P71
P. J. Rossky, P64
P.G. Pascutti, P191
P.R. Livotto, P294
Pablo Jaque, P265
Patrícia M. A. de Farias, P267
Patrícia Pérez, P266
Paula Homem de Mello, P268
Paulo A. Netz, P273
Paulo A. S. Mourão, P175
Paulo Belletato, P170
Paulo F. B. Gonçalves, P85, P269
Paulo Gustavo B. D. Nascimento, P270
Paulo H. A. Guimarães, P271
Paulo Henrique Ribeiro Peixoto, P272
Paulo Hora Acioli, P41, P337
Paulo M. Bisch, P102
Paulo Monteiro Vicira Braga Barone, P16, P193, P202, P313
Paulo Roberto Librelon, P274
Paulo Roberto Pinto, P275
Pedro A. M. Vazquez, P37, P149, P208, P213, P277, P278
Pedro Alexandre Lapido Loureiro, P276
Pedro G. Pascutti
Pedro Geraldo Pascutti, P39, P102, P276, P306
Pedro H. Ferri, P317, P318
Peter Hitchcock, P280
Peter Rudolf Seidl, P177, P279
Priscila Tabita do Amorim, P84, P280

R

R. A. Lordeiro, P296
R. A. Rosas, P1
R. Centoducatte, P282
R. F. Aroca, P71
R. F. Fink, P33
R. O. Freire, P28, P288
R. Ricra, P1
R. Skinner, P295
R.S. Iglesias, P294
Raphael da Costa Cruz, P281
Raquel F. Santos, P317, P318
Regiane C.M.U. de Araújo, P63, P101, P133, P186
Regina Helena A. Santos, P243
Renata Dias de Mello Castanho Amboni, P61, P283
Renato C T Ghitto, P284, P308
Renato Contreras, P266
Renato L. T. Parreira, P285
Renato Rosseto, P286
Ricardo Bicca de Alencastro, P70, P95, P320
Ricardo Gargano, P12, P189, P200, P315, P337
Ricardo Luiz Longo, P73, P141, P225, P267, P310, P332, P336
Ricardo Mercadante, P287
Ricardo Vessecchi Lourenço, P289, P290

Richard John Ward, P235
Roberto B. Faria, P201
Roberto Bertholdo, P237
Roberto D. Lins, P78
Roberto Hiroki Miwa, P160
Roberto L.A. Haiduke, P291
Roberto P. Santos, P292
Roberto Rittner, P69, P297
Roberto Rodrigues Coelho, P319
Rodrigo Silva Bitzer, P293
Rogério Custodio, P38, P48, P149, P62, P151, P174, P192, P211, P297, P305
Romarly Fernandes da Costa, P298
Ronaldo Giro, P299
Rosália S. A. Jesuino, P318
Rosalice Mendonça Silva, P26
Rosana Janot Martins, P281, P300
Rosana Vendrame, P330
Rosângela S. C. Lopes, P292
Rosendo Augusto Yunes, P61, P283
Rosimeire P.A. Cruz, P88
Roy E. Bruns, P75, P151, P186, P291
Rudolf Kiralj, P227, P228, P301, P302
Rugles César Barbosa, P8

S

S. D. Magalhães, P106
S. E. Michelin, P325
S. L. Sorensen, P33
S. Svensson, P33
S.E. Michelin, P6
Sabrina Thais Broggio, P303
Sandra Mara Torres Muller, P324
Saraí Soares de Souza, P304
Saulo A. Vázquez, P154
Sayuri Okamoto, P305
Schcila F. Braga, P306
Sérgio de Paula Machado, P43, P47, P68, P201
Sergio Emmanuel Galembeck, P127, P159, P162, P180, P263, P270, P285, P328
Sergio M. Corrêa, P93
Sérgio M. Vecchi, P307
Sérgio Saab da Costa, P18
Shirley Nakagaki, P122
Sidney J de Carvalho, P308, P309
Sidney Ramos Santana, P310
Silvana Guilardi, P51
Silvana Mattedi, P311
Silvânia Maria de Oliveira, P312
Silvia Kell de B. Alcanfor, P67
Sócrates de Oliveira Dantas, P16, P32, P170, P313
Solange M. S. V. Wardell, P176
Stanlei I. Klein, P243
Stefano Evangelisti, P91
Stella M. Resende, P113, P314
Stenio Dore Magalhães, P107
Suely Lins Galdino, P312
Suzana C. Santos, P318
Sylvio Canuto, P40, P82, P94, P103, P155, P323, P327

T

T. Kroin, P6, P325



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

T. S. Cabral, P106
T. S. Peron, P132
Tales L. C. Martins, P321
Tarcísio Marciano da Rocha Filho, P315, P316
Tatiane M. Lobo, P317, P318
Tayra Acher, P319
Teodorico C. Ramalho, P69, P320, P321
Teresinha Gonçalves da Silva, P312
Tereza Pereira de Souza, P322
Tertius Lima da Fonseca, P76, P264
Thaciana Fileti, P103, P323
Thais Tavares da Silva, P176
Thiago Oliveira dos Santos, P324
Toltek Tylliszczak, P104
Tome Mauro Schmidt, P160, P326

U

Ulf Schuchardt, P149, P150

V

V. Mujica, P100
Valdemir Ludwig, P327
Valentim E. U. Costa, P279
Valéria Cristina Fregati Rustici, P328
Vanessa do Nascimento, P7
Vicent Sixte Safont, P181
Vilma Edite Fonseca Heinzen, P61, P283

Vitor B.P. Leite, P329
Vitor Rafael Coluci, P330
Viviane Costa Felicissimo, P331
Viviane Ribeiro Machado, P161
Vivianni Marques Leite dos Santos, P332
Voner Miranda Martins, P333

W

Wagner Batista De Almeida, P59, P114, P121, P140,
P143, P144, P234
Wagner M. Faustino, P334, P335
Wallace D. Fragoso, P336
Washington Barbosa da Silva, P337
Washington L. V. Silva, P101
Willian R. Rocha, P121, P333, P338
Wolfgang Roth, P327

Y

Yoshiyuki Hase, P339
Yuji Takahata, P50, P89, P150, P240, P340

Z

Zolacir Trindade de Oliveira Junior, P315



Caxambu – MG, 2001

Lista de Participantes

Lista de Participantes e Endereços

1. **Adalberto Corella Madueño**
Departamento de Física, Universidad de Sonora, Mexico.
e-mail: acorella@fisica.uson.mx
2. **Adelia Justina Aguiar Aquino**
UNIVERSITY OF VIENNA/AUSTRIA,
RESEARCH CENTERS, SEIBERSDORF
c-mail: adelia.aquino@univie.ac.at
3. **Ademir Joao Camargo**
IQSC-USP-SC
e-mail: ajc@iqsc.sc.usp.br
4. **Adevalton Bernardo dos Santos**
Universidade Federal de Uberlandia
e-mail: adevalton@ras.ufu.br
5. **Adriane Schneider Falck**
UFSC
e-mail: afalck@bol.com.br
6. **Agostinho Serrano de Andrade Neto**
ULBRA
e-mail: serrano@ulbra.br
7. **Alejandro Lopez Castillo**
Centro Universitario FIEO - Osasco
e-mail: alopezcastillo@uol.com.br
8. **Alessandra Ferreira Albernaz Vilela**
UnB
e-mail: alessan@fis.unb.br
9. **Alex Gutierrez Taranto**
UFF
e-mail: alex@kabor.gqt.uff.br
10. **Alexander Luz Sperandio**
USP
e-mail: aluz@if.usp.br
11. **Alexander Martins da Silva**
Dep. Fisico-Quimica/UFRJ
e-mail: alex@chaer.iq.ufrj.br
12. **Alexandre Abdalla Araújo**
IFGW-UNICAMP
e-mail: alexa@ifi.unicamp.br
13. **Alexandre Amaral Leitão**
Instituto de Física - UFRJ
e-mail: amaral@if.ufrj.br
14. **Alexandre B. Rocha**
Universidade Federal do Rio de Janeiro
e-mail: rocha@if.ufrj.br
15. **Alexandre Nelson Martiniano Carauta**
Universidade Federal Fluminense
e-mail: ancarauta@uol.com.br,
carauta@gerraff.gqt.uff.br
16. **Alexandre Taschetto de Castro**
Instituto de Projetos Especiais
e-mail: taschetto@hexanet.com.br
17. **Alexsandre Figueiredo Lago**
Universidade Federal de Rio de Janeiro
e-mail: alexlago@iq.ufrj.br
18. **Alfredo Mayall Simas**
UFPE
e-mail: simas@npd.ufpe.br
19. **Aline Thais Bruni**
IQ-UNICAMP
e-mail: alinetb@df.ibilce.unesp.br
20. **Alvaro Antonio Alencar de Queiroz**
Escola Federal de Engenharia de Itajubá
e-mail: alencar@efei.br
21. **Amarilis de Vicente Finageiv Neder**
UnB
e-mail: finageiv@unb.br
22. **Amary Cesar Ferreira**
UFMG
e-mail: yrra@dedalus.lcc.ufmg.br
23. **Américo T. Bernardes**
Departamento de Física, ICEB, UFOP
e-mail: atb@iceb.ufop.br
24. **Ana Carolina Roma**
UFS
e-mail: freire@infonet.com.br
25. **Ana Claudia Monteiro Carvalho**
UNICAMP - IFGW - DFMC
e-mail: ana@ifi.unicamp.br
26. **Ana Paula Lâmourier**
Universidade Federal de Minas Gerais
e-mail: anapaula@netuno.qui.ufmg.br
27. **Ana Paula Souza Santos**
UFS
e-mail: paulinha19@uol.com.br
28. **Anderson Coser Gaudio**
Universidade Federal do Espírito Santo
e-mail: anderson@npd.ufes.br
29. **Anderson da Silva Moreira**
Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora
e-mail: anderson@fisica.ufjf.br
30. **Andre Bueno Machado**
Universidade de Brasilia
e-mail: andrem@helium.fis.unb.br

31. **Andre de Campos**
UFSC
e-mail: fsc3and@fsc.ufsc.br
32. **Andre Farias de Moura**
Departamento de Quimica - Universidade
Federal de Sao Carlos
e-mail: andre@qt.dq.ufscar.br
33. **Andre Gustavo Horta Barbosa**
Instituto de Quimica - UFRJ
e-mail: andre@chaer.iq.ufrj.br
34. **Andre Ota**
Universidade Estadual de Londrina
e-mail: tsutomu@uel.br
35. **Andre Severo Pereira Gomes**
Instituto de Quimica, Unicamp
e-mail: picapau@iqm.unicamp.br
36. **Andre SP Gomes**
IQ/Unicamp
e-mail: picapau@iqm.unicamp.br
37. **Andre Tsutomu Ota**
Universidade Estadual de Londrina
e-mail: tsutomu@uel.br
38. **Andrea Dias Quintao**
Universidade Metodista de São Paulo
e-mail: aquintao@metodista.br
39. **Angelo Marconi Maniero**
IF - Universidade de Brasilia
e-mail: angelo@helium.fis.unb.br
40. **Angelo Rober Pulici**
Unesp
e-mail: arpulici@aol.com
41. **Anivaldo Xavier de Souza**
Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro
e-mail: anivaldo@fis.puc-rio.br
42. **Anna Maria Canavarró Benite**
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO
e-mail: annabenite@aol.com
anna@iq.ufrj.br
43. **Annibal Dias Figueiredo Neto**
Universidade de Brasilia
e-mail: annibal@fis.unb.br
44. **Antenor Jorge Parnaíba da Silva**
Universidade Federal de Pernambuco
e-mail: antenor.parnaiba@dqfex.ufpe.br
45. **Antonio Augusto Souza Brito**
PIC Informatica
e-mail: brito@picinfo.com.br
46. **Antonio Canal Neto**
Universidade Federal do Espírito Santo -
UFES
e-mail: canal@cce.ufes.br
47. **Antonio Carlos Borin**
Instituto de Quimica - Universidade de Sao
Paulo
e-mail: aneborin@iq.usp.br
48. **Antonio Carlos de Oliveira Guerra**
UFRJ
e-mail: antoniocoguerra@bol.com.br
49. **Antonio Carlos Pavao**
Universidade Federal de Pernambuco
e-mail: pavao@npd.ufpe.br
50. **Antonio Carlos Senges Lino**
Unicamp
e-mail: Chilino_99@yahoo.com
51. **Antonio Eduardo da Hora Machado**
Universidade Federal de Uberlandia -
Instituto de Quimica
e-mail: aeduardo@ufu.br
52. **Antonio J. Hernandez**
Universidad Simon Bolivar
e-mail: ajher@usb.ve
53. **Antônio José do Nascimento Ferrnandes**
Universidade Federal do Amazonas
e-mail: ajose9599@yahoo.com
54. **Antonio Luciano de A. Fonseca**
UnB
e-mail: alaf@fis.unb.br
55. **Antonio Luiz Oliveira de Noronha**
UFMG
e-mail: alonoronha@yahoo.com
56. **Antonio Moreira de C. Sobrinho**
UFSCar
e-mail: moreira@df.ufscar.br
57. **Aparecido de Arruda Sobrinho**
UFSCar
e-mail: aarrudas@terra.com.br
58. **Araken dos Santos Werneck Rodrigues**
Universidade Católica de Brasilia
e-mail: arakenwerneck@uol.com.br
59. **Arantes Junior**
Universidade Federal de Uberlândia - UFU
e-mail: jjunior@alunos.ufu.br
60. **Armando de Lima Filho**
Universidade Federal do Parana - UFPR
e-mail: quim@quimica.ufpr.br



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

61. Artur Gomes da Silva Neto
Instituto Tecnológico de Aeronáutica
e-mail: artur2304@yahoo.com.br
62. Ataulpa A. C. Braga
IQ-UNICAMP
e-mail: atabraga@iqm.unicamp.br
63. Augusto Faria Oliveira
UFMG
e-mail: augustof@netuno.qui.ufmg.br
64. A. Toro-Labbé
Pontificia Universidad Católica de Chile,
Chile
e-mail: pjaque@puc.cl
65. Beatriz Alves Ferreira
FACIBIS, Unicentro Newton Paiva, Belo
Horizonte, MG, Brasil, 30460-000
e-mail: beatriz@netuno.qui.ufmg.br
66. Benedito Lobato
CEFET-PA / UFPa
e-mail: benedito.lobato@cefetpa.br
67. Berenice da Silva Junkes
Universidade Federal de Santa Catarina
e-mail: berenice@qmc.ufsc.br
68. Bernardo Laks
IFGW-UNICAMP
e-mail: laks@ifi.unicamp.br
69. Bianca da Cunha Machado
INSTITUTO DE QUÍMICA UFRJ
e-mail: bianca@iq.ufrj.br
70. Boaz Galdino de Oliveira
UFPB
e-mail: boazgaldino@bol.com.br
71. Carla Grazielle Duraes
Unicentro Newton Paiva
e-mail: cartagraz@hotmail.com
72. Carlile Campos Lavor
Universidade Federal do Rio de Janeiro
e-mail: carlile@cos.ufrj.br
73. Carlos Eduardo Bielschowsky
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFRJ
e-mail: biel@iq.ufrj.br
74. Carlos Eduardo Resende Prado
Universidade Federal de Sao Carlos
e-mail: carlos@qt.dq.ufscar.br
75. Carlos Frederico de Souza Castro
Universidade Católica de Brasília - Curso de
Química
e-mail: fred@ucb.br
76. Carlos Henrique Ferreira Almeida
UFRJ
e-mail: karrique@bol.com.br
77. Carmen Lucia de O. Mendes
Instituto de Química - UFRJ
e-mail: clu@iq.ufrj.br
78. Cassia Curan Turci
Universidade Federal do Rio de Janeiro
e-mail: cassia@iq.ufrj.br
79. Cesar Augusto Fernandes de Oliveira
UFRJ
e-mail: cesaraugusto@cade.com.br
80. Cintia Beatriz de Oliveira
Instituto de Química de Sao Carlos - USP
e-mail: cintia@iqsc.sc.usp.br
81. Clarissa Oliveira Silva
DFQ-IQ/UFRJ
e-mail: clarissa@chaer.iq.ufrj.br
82. Claudia de Figueiredo Braga
Universidade Federal de Pernambuco
e-mail: claudiafb@bol.com.br
83. Claudio Nahum Alves
UFPa
e-mail: nahum@ufpa.br
84. Cleber N. Borges
IQM-Instituto de Química Unicamp
e-mail: cborges@iqm.unicamp.br
85. Cristina Porto Goncalves
Departamento de Física/ ICEx
e-mail: crispg@fisica.ufmg.br
86. Cristina Saldanha Pereira
UFSCar
e-mail: crisaldanha@yahoo.com
87. Curt Max de Avila Panisset
Universidade de Brasília
e-mail: curtmax@unb.br
88. Daniel Laria
Universidad de buenos aires
e-mail: dhlaria@cnea.gov.ar
89. Daniel Lima Nascimento
UnB
e-mail: alaf@fis.unb.br
90. Daniel Trzesniak
USP
e-mail: drtrzes@if.usp.br
91. Davi Serradella Vieira
USP
e-mail: serradella@yahoo.com



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

92. David C. Clary
Department of Chemistry, University College
London, 20 Gordon Street, London, U.K.
e-mail: d.c.clary@ucl.ac.uk
93. Douglas Soares Galvao
IFGW-UNICAMP
e-mail: galvao@ifil.unicamp.br
94. Eder Severino Xavier
UFMG
c-mail: eder@netuno.qui.ufmg.br
95. Edgardo Garcia
IQ - UNB
e-mail: garciae@unb.br
96. Edilson Clemente da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro
e-mail: ecds@chaer.iq.ufrj.br
97. Edmar Moraes do Nascimento
Universidade Federal de Sao
Carlos/Universidade Federal da Bahia
c-mail: edmar@df.ufscar.br
98. Eduardo Fischli Laschuk
Instituto de Quimica - UFRGS
e-mail: fischli@iq.ufrgs.br
99. Eduardo lemos de Sa
Universidade Federal do Parana
e-mail: edulsa@quimica.ufpr.br
100. Eduardo Monteiro Martins
DFQ-IQ-UFRJ
e-mail: eduardo@iq.ufrj.br
101. Eduardo Rissi
IFUSP
e-mail: earissi@if.usp.br
102. Elaine Fontes Ferreira da Cunha
UFRJ
e-mail: elainecunha@hotmail.com
103. Elisa Soares Leite
Universidade Federal de Sao Carlos
e-mail: elisa@qt.dq.ufscar.br
104. Emerson Allevato Furtado
Departamento de Fisico-Quimica/UFRJ
e-mail: emerson@chaer.iq.ufrj.br
105. Emerson Joucoski
Universidade Federal do Parana
e-mail: joucoski@fisica.ufpr.br
106. Emilio A. Squitieri
Universidad Central de Venezuela
e-mail: esquitie@strix.ciens.ucv.ve
107. Emmanuela Ferreira de Lima
UFPPB
e-mail: manuquimica@yahoo.com
108. Ernesto Raul Caffarena
Instituto de Biofisica Carlos Chagas Filho -
UFRJ
e-mail: ernesto@biof.ufrj.br
109. Eudes Eterno Fileti
IFUSP-SP
c-mail: fileti@if.usp.br
110. Fabio Alberto de Molfetta
Instituto de Química de Sao Carlos
e-mail: famolfetta@iqsc.sc.usp.br
111. Fabio Zappa
IF- UFRJ
e-mail: zappa@if.ufrj.br
112. Fabricio da Costa Silva
DFQ-IQ/UFRJ
c-mail: fcosta@eq.ufrj.br
113. Fernanda Marur Mazze
USP - FFCLRP
e-mail: femazze@yahoo.com
114. Fernando Hallwass
Universidade Federal de Pernambuco - DQF
e-mail: hallwass@npd.ufpe.br
115. Fernando Luis B. da Silva
FCFRP - Universidade de Sao Paulo
e-mail: fernando@fc.unesp.br
116. Fernando Rei Ornellas
Instituto de Quimica - Universidade de Sao
Paulo
e-mail: fronnell@usp.br
117. Fernando Soares Emerick
UFMG
e-mail: emerick@netuno.qui.ufmg.br
118. Flavia Pirola Rosselli
USP - So Carlos
c-mail: frosselli@iqsc.sc.usp.br
119. Flavia Rolim de Almeida
Departamento de Fisica/ICEX/UFMG
e-mail: flavia@fisica.ufmg.br
120. Francisco Bolivar Correto Machado
Instituto Tecnológico de Aeronáutica
e-mail: fmachado@ief.ita.cta.br
121. Francisco Carlos Lavarad
Dep. Fisica - Fac. Ciencias - UNESP/Bauru
e-mail: lavarada@fc.unesp.br



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

122. Francisco Elias Jorge
Universidade Federal do Espírito Santo
c-mail: jorge@cce.ufes.br
123. Francisco Jose Braga Ferreira
Departamento de Física da Faculdade de
Ciencias - Unesp-Bauru, Bauru, SP, Brasil
email: fjbferreira@uol.com.br
124. Francislê Neri de Souza
Universidade de Aveiro
c-mail: fns@dte.ua.pt
125. Frank Weinhold
Department of Chemistry, University of
Wisconsin-Madison, U.S.A.
e-mail: weinhold@chem.wisc.edu
126. Frans B. van Duijneveldt
Theoretical Chemistry Group, University of
Utrecht, Utrecht, The Netherlands
c-mail: j.g.c.m.vanderijdt@chem.uu.nl
127. Freddy Fernandes Guimaraes
UFMG
e-mail: freddy@carbono.qui.ufmg.br
128. Fulvia M.L.G. Stamato
DQ-UFSCar
e-mail: fulvia@dq.ufscar.br
129. Geerd Diercksen
Max Planck Institut Astrophysik, Garching,
Alemanha
e-mail: diercksen@mpa-garching.mpg.de
130. Geison VOga Pereira
UFMG
c-mail: geison@platina.qui.ufmg.br
131. Georgia Maria Amaral Junqueira
NEQC-UFJF/LQCM-UFMG
e-mail: georgia@netuno.qui.ufmg.br
132. Geraldo Magela e Silva
UnB
e-mail: magela@fis.unb.br
133. Geraldo Roberto Friedermann
Universidade Federal do Parana
e-mail: grf@quimica.ufpr.br
134. Gerardo Gerson Bezerra de Souza
Universidade Federal de Rio de Janeiro
e-mail: gerson@iq.ufrj.br
135. Gerd Bruno da Rocha
Dept. de Quim. Fundamental - UFPE
e-mail: gbr@npd.ufpe.br
136. Gernot Frenking
Philipps-Universität Marburg, Fachbereich
Chemie, Marburg, Germany
c-mail: frenking@chemie.uni-marburg.de
137. Gilson Rodrigues Ferreira
NEQC UFJF
e-mail: gilson@acad.ufjf.br
138. Ginette Jalbert de Castro Faria
Instituto de Física/UFRJ
e-mail: ginette@if.ufrj.br
139. Giovanni Finoto Caramori
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de
Ribirão Preto - USP
e-mail: gfcaramori@ig.com.br
140. Gláucia Rosângela Peglow Borges
UNESP
e-mail: glauciar@df.ibilce.unesp.br
141. Glauciete S. Maciel
IQ-UNB
e-mail: ciete@unb.br
142. Glauco Favilla Bauerfeldt
DFQ - IQ - UFRJ
e-mail: glauco@iq.ufrj.br
143. Gracelie Serpa Schulz
Grupo de Química Teórica - UFRGS
e-mail: gracelie@iq.ufrgs.br
144. Graciela Arbilla de Klachquin
Instituto de Química da UFRJ
e-mail: graciela@iq.ufrj.br
145. Guilherme Mazzotti
UFPB
e-mail: iug23@ig.com.br
146. Guilherme Menegon
IQUSP
e-mail: garantes@iq.usp.br
147. Gustavo Henrique Brancalioni
USP - Rib. Preto-SP
e-mail: ghleoni@convex.com.br
148. Gustavo moreira menezes
Instituto de Química - UFRJ
e-mail: cmenezes@uninet.com.br
149. Hans Ågren
Royal Institute of Technology, Stockholm,
Sweden
e-mail: hans.agren@neurotec.ki.se
150. Hans Lischka
Institute for Theoretical Chemistry and
Structural Biology, University of Vienna,
Vienna, Austria
e-mail: hans.lischka@univie.ac.at
151. Harley Paiva Martins Filho
Universidade Federal do Paraná
e-mail: hpmf@quimica.ufpr.br

152. Heitor Avelino de Abreu
UFMG
e-mail: heitor@plutao.qui.ufmg.br
153. Helcio Jose Batista
ufpe
e-mail: helcio@npd.ufpe.br
154. Helder Couto
Universidade Federal de Juiz de Fora
e-mail: couto@fisica.ufjf.br
155. Helena Duani
UFMG
e-mail: helena@netuno.qui.ufmg.br
156. Hélio Anderson Duarte
Laboratório de Química Computacional e
Modelagem Molecular (LQC-MM)
Departamento de Química, ICEx, UFMG
e-mail: duarteh@netuno.qui.ufmg.br
157. Hélio Ferreira Dos Santos
NEQC: Núcleo de Estudos em Química
Computacional, Depto. Química, UFJF
e-mail: helius@quimica.ufjf.br
158. Hellinton Hatsuo Takada
Instituto Tecnológico de Aeronáutica
e-mail: hellistaka@bol.com.br
159. Herbert de Castro Georg
Instituto de Física / USP
e-mail: hgeorg@if.usp.br
160. Hermes F Souza
IQ/UNICAMP
e-mail: hermes@iqm.unicamp.br
161. Hubert Stassen
Instituto de Química / UFRGS
e-mail: gullit@iq.ufrgs.br
162. H. Bernhard Schlegel
Department of Chemistry, Wayne State
University, Detroit, Michigan, 48202, U.S.A.
e-mail: hbs@chem.wayne.edu
163. Icaro Sampaio Paulino
Universidade Estadual de Campinas
e-mail: icaro@iqm.unicamp.br
164. Ione Iga
Departamento de Química, Universidade
Federal de São Carlos
e-mail: diig@power.ufscar.br
165. Iram Marcelo Gleria
Universidade Católica de Brasília
e-mail: iram@ucb.br
166. Itamar Borges Junior
Departamento de Físico-Química, Instituto
de Química, Universidade Federal do Rio de
Janeiro
e-mail: itamar@chaer.iq.ufrj.br
167. Ivam Pereira Mendes Neto
Instituto de Física da USP
e-mail: ivam@if.usp.br
168. Ivan Milas
DFQ/IQ/UFRJ
e-mail: imilas@chaer.iq.ufrj.br
169. Ivana Pereira Sanches
Universidade Federal de São Carlos
e-mail: ivana@dq.ufscar.br
170. Ivy Calandrelli
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras -
Universidade de São Paulo
e-mail: ivy@usp.br
171. Jackson Antonio Lamounier Camargos Resende
Universidade Federal de Uberlândia
e-mail: jackluz@rocketmail.com
172. Jacques Fernandes Dias
IME
e-mail: jacques@epq.ime.eb.br
173. Jadson Claudio Belchior
UFMG
e-mail: jadson@carbono.qui.ufmg.br
174. James J.P. Stewart
Stewart Computational Chemistry,
Paddington Circle, Colorado Springs,
CO80921-2512, U.S.A
e-mail: jstewart@fujitsu.com
175. Jeanne G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt
Theoretical Chemistry Group, University of
Utrecht, Utrecht, The Netherlands
e-mail: j.g.c.m.vanderijdt@chem.uu.nl
176. Joacy Vicente Ferreira
Universidade Federal de Pernambuco
e-mail: joacyferreira@bol.com.br
177. Joao Batista Lopes Martins
Universidade de Brasília
e-mail: lopes@unb.br
178. Joao Bosco Paraíso da Silva
UFPE
e-mail: paraíso@npd.ufpe.br
179. Joao Carlos Moretto
Universidade Federal do Paraná - UFPR
e-mail: quim@quimica.ufpr.br



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

180. Joao Otavio M. A. Lins
Instituto de Química da UFRJ
e-mail: jomal@chaer.iq.ufrj.br
181. Joaquim Delphino Da Motta Neto
Universidade Federal do Parana - UFPR
e-mail: quim@quimica.ufpr.br
182. Joaquim Jose Soares Neto
Universidade de Brasilia
e-mail: neto@unb.br
183. Jordan Del Nero
Departamento de Física - UFPE
e-mail: jordan@df.ufpe.br
184. Jorge Freire de Queiroz
UFF-IQ-Depto de Química Inorgânica
Outeiro de São João Batista, s/n
24020-150 Niterói - RJ
e-mail: walk@kabor.gqt.uff.br
185. Jorge Luiz Neves
Universidade Federal de Minas Gerais
e-mail: jorge@rubidio.qui.ufmg.br
186. Jose Carlos de Freitas Paula
DQF/UFPE
e-mail: jose.carlos@dqfex.ufpe.br
187. José Ciriaco Pinheiro
Universidade Federal do Pará
e-mail: ciriac@ufpa.br
188. Jose David M. Vianna
IF - UnB & DF - UFSCar
e-mail: david@ufba.br
189. Jose Jair Vianna Cirino
Universidade Federal de Juiz de Fora
e-mail: jair@canada.com
190. José Luis Marin Flores
Departamento de Investigación en Física
Universidad de Sonora
Apdo. Postal A-088, Código Postal 83000
Hermosillo, Sonora, México
e-mail: jmarin@cajeme.cifus.uson.mx
191. José Luis Paz
Universidad Simon Bolivar, Departamento
de Química, Apartado 89000, Caracas
1080A, Venezuela
e-mail: jlpaz@usb.ve
192. José Manuel Riveros
Instituto de Química, USP
e-mail: jmrngra@iq.usp.br
193. Jose Maria Pires
Universidade Federal do Espírito Santo
e-mail: josempires@escelsa.com.br
194. José Rachid Mohallem
Universidade Federal de Minas Gerais
e-mail: rachid@fisica.ufmg.br
195. Jose Roberto dos Santos Politi
UnB
e-mail: politi@unb.br
196. Jose Roberto Ruggiero
Ibilce - UNESP
e-mail: zerug@df.ibilce.unesp.br
197. Jose Walkimar de Mesquita Carneiro
Universidade Federal Fluminense
e-mail: walk@kabor.gqt.uff.br
198. Josefredo Rodriguez Pliego Jr.
Universidade de Sao Paulo
e-mail: josef@iq.usp.br
199. Josiana Garcia de Araujo
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de
Ribeirao Preto - Universidade de Sao Paulo
e-mail: josi@zipmail.com.br
200. Juan Andrés
Universitat Jaume I - Castelló - Espanha
e-mail: andres@uji.es
201. Julieta Izuru Yasuda
Universidade Federal do Amazonas
e-mail: ajosc9599@yahoo.com
202. Julio Ricardo Sambrano
Unesp/Bauru
e-mail: sambrano@fc.unesp.br
203. Kaline Coutinho
Universidade de Mogi das Cruzes
e-mail: kaline@umc.br
204. Karina Shimizu
Instituto de Química - USP
e-mail: kshimizu@iq.usp.br
205. Kathia Maria Honório
IQSC - USP
e-mail: kathia@iqsc.sc.usp.br
206. Katia Julia de Almeida
UFMG
e-mail: julia@elysium.qui.ufmg.br
207. Kátia Zaccur Leal
Universidade Federal Fluminense
e-mail: kzl@rmn.uff.br
208. Kelson Mota Teixeira de Oliveira
Universidade do Amazonas
e-mail: quakel@iqsc.sc.usp.br
209. Kleber Carlos Mundim
Instituto de Química - Universidade de
Brasília
e-mail: kcmundim@unb.br



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

210. Laurent Emmanuel Dardenne
Laboratorio Nacional de Computacao
Cientifica - LNCC
e-mail: dardenne@lncc.br
211. Lauro Camargo Dias Junior
Universidade Federal do Parana
e-mail: laurocd@quimica.ufpr.br
212. Leandro Alves Rezende
Departamento de Física, Universidade
Federal de Juiz de Fora
e-mail: leandro@fisica.ufjf.br
213. Leandro Greff da Silveira
IQ-UFRGS
c-mail: leandrogreff@zipmail.com.br
214. Leandro Martines
IQ/UNICAMP
c-mail: lmarines@altavista.com
215. Leandro Martinez
Universidade Estadual de Campinas
c-mail: lmartinez@altavista.com
216. Lee Mu-Tao
Departamento de Química, Universidade
Federal de São Carlos
e-mail: dlmt@power.ufscar.br
217. Leo Degreve
USP
e-mail: leo@obelix.ffclrp.usp.br
218. Leonardo Bruno Assis Oliveira
Universidade Federal Goiás
e-mail: leob@fis.ufg.br
219. Leonardo Tsuyoshi Ueno
Instituto de Química - USP
e-mail: tsuyoshi@iq.usp.br
220. Leticia Raquel Moreira Teixeira
Unicentro Newton Paiva
e-mail: leticiamteixeira@hotmail.com
221. Levi Gonçalves dos Santos
Universidade de Sao Paulo
c-mail: levigs@iq.usp.br
222. Li Exequiel Espinola Lopez
Universidade de Brasilia (UnB)
e-mail: espinola@fis.unb.br
223. Li Exequiel Espinola López
Universidade de Brasilia
e-mail: espinola@fis.unb.br
224. Lilian Weitzel Coelho Paes
UFRJ
c-mail: plpaes@iq.ufrj.br
225. Louraine Claudia de Melo
Departamento de Física, Universidade
Federal de Juiz de Fora
e-mail: loraine@fisica.ufjf.br
226. Luciana Jansen de Oliveira Figueiredo
FIOCRUZ
e-mail: lujof@ig.com.br
227. Luciano Conti
Universidade Federal do Espírito Santo
e-mail: qpaulada@bol.com.br
228. Luciano Emerich Faria
Depto. de Química - ICEx - UFMG
e-mail: lucfaria@dedalus.lcc.ufmg.br
229. Luciano Nassif Vidal
UNICAMP
e-mail: lnvidal@iqm.unicamp.br
230. Luciano Tavares da Costa
Engenharia Química - UFBA
e-mail: lctcfba@yahoo.com.br
231. Luciene Borges Silva
FFCLRP - USP
e-mail: lubosi@uol.com.br
232. Lucimara Ramos Martins
Instituto de Química - Unicamp
e-mail: lucimara@iqm.unicamp.br
233. Luis Antonio da Silva Vasconcelos
UNESP-FC-DEP. MATEMÁTICA -
BAURU-SP
e-mail: toninho@fc.unesp.br
234. Luis Henrique Wasilewski
Universidade Estadual de Campinas
e-mail: wasilews@uol.com.br
235. Luiz Antonio Sodre Costa
UFMG
e-mail: lrcosta@netuno.qui.ufmg.br
236. Luiz Augusto Gesteira de Souza
Instituto de Química - USP
e-mail: lagusto@iq.usp.br
237. Luiz A. C. Malbouisson
Instituto de Física da UFBA, Salvador, Bahia
e-mail: lmalboui@ufba.br
238. Luiz Carlos Gomide Freitas
Departamento de Química - Universidade
Federal de Sao Carlos
e-mail: gomide@qt.dq.ufscar.br
239. Luiz E R Cordeiro
IQ Unicamp
e-mail: cordeiro@iqm.unicamp.br



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

240. Luiz Eugenio Machado
Departamento de Física - UFSCar
e-mail: mlima@dq.ufscar.br
241. Luiz Eugênio Machado
Departamento de Física, Universidade
Federal de São Carlos
e-mail: dlem@power.ufscar.br
242. Luiz Felipe de Souza Coelho
Instituto de Física - UFRJ
e-mail: coelho@if.ufrj.br
243. Luiz Guilherme Machado de Macedo
IQSC/USP
e-mail: chemkid@iqse.sc.usp.br
244. Luiz Marco Brescansin
Instituto de Física Gleb-Wataghin,
Universidade Estadual de Campinas
e-mail: bresca@ifi.unicamp.br
245. Luiz Roberto Marim
ITA
e-mail: ruv@uol.com.br
246. Maira de Almeida Carvalho
UFPE
e-mail: mairacarvalho@hotmail.com
247. Manoel Gustavo Petrucelli Homem
UFSCar
e-mail: pmanoel@iris.ufscar.br
248. Manuel Costa
Universidade do Porto
e-mail: manuel@bol.com.pt
249. Manuel F. Ruiz-López
Laboratoire de Chimie Theorique, CNRS-
UHP, Université Henri Poincaré, Nancy,
France
e-mail: Manuel.Ruiz@lctn.uhp-nancy.fr
250. Marçal de Oliveira Neto
UnB
e-mail: marcal@unb.br
251. Marcelo Ferreira da Costa
IQUSP-SP
e-mail: mcosta@iq.usp.br
252. Marcelo Andres Fossey
Unesp
e-mail: marcelofossey@bol.com.br
253. Marcelo de Freitas Lima
Universidade Federal de São Carlos
e-mail: mlima@dq.ufscar.br
254. Marcelo Zaldini Hernandes
Universidade Federal de Pernambuco -
UFPE
e-mail: zaldini@npd.ufpe.br
255. Marcia Barsottelli Procopio
UFMG
e-mail: procopio@zeus.qui.ufmg.br
256. Marcia Miguel Castro Ferreira
Instituto de Química, UNICAMP, Campinas
e-mail: marcia@iqm.unicamp.br
257. Marcio de Oliveira Martins
DFQ/IQ/UFRJ
e-mail: marc.mart@uol.com.br
258. Marcio Henrique Franco Bettega
Universidade Federal do Parana
e-mail: bettega@fisica.ufpr.br
259. Marcio Jose Estillac de Mello Cardoso
Departamento de fisico-Quimica /IQ/UFRJ
e-mail: marcio@iq.ufrj.br
260. Marcio Marques Martins
IQ-UFRGS
e-mail: marciomm@iq.ufrgs.br
261. Marcio Martins
GQT-UFRGS
e-mail: marciomm@iq.ufrgs.br
262. Marcio Soares Pereira
DFQ-IQ-UFRJ
e-mail: marcio@chaer.iq.ufrj.br
263. Marco Antonio Chaer Nascimento
Instituto de Química da UFRJ
e-mail: chaer@iq.ufrj.br
264. Marcos Antonio de Castro
Universidade Federal de Goias
e-mail: mcastro@fis.ufg.br
265. Marcos Antonio De Oliveira
UFMG
e-mail: oliveira@netuno.qui.ufmg.br
266. Marcos Roberto Lourenzoni
Universidade de Sao Paulo - Faculdade de
Filosofia Ciencias e Letras de Ribeirao Preto
e-mail: lourenzoni@mailcity.com
267. Marcos Roberto Ribas
UFPR
e-mail: grey2099@quimica.ufpr.br
268. Marcos Serrou do Amaral
Universidade de São Paulo / Instituto de
Física
e-mail: msamaral@usp.br
269. Maria Aparecida da Silva Prado
IQ-UNB
e-mail: maprado@unb.br



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

270. Maria Cristina Andreaza Costa
Unicamp
e-mail: cristina@iqm.unicamp.br
271. Maria Cristina Andreolli Lopes
Universidade Federal de Juiz de Fora
e-mail: criss@fisica.ufjf.br
272. Maria Cristina Rodrigues da Silva
DFQ/IQ/UFRJ
e-mail: mersilva@iq.ufrj.br
273. Maria das Graças Reis Martins
Depto. Física - UFSCar
e-mail: mgraca@df.ufscar.br
274. Maria Oswald Machado de Matos
Departamento de Física, PUC-Rio
e-mail: mmatos@fis.puc-rio.br
275. Maria Suely Pedrosa Mundim
Instituto de Física - UnB
e-mail: spedrosa@unb.br
276. Maria Teresa P. Gambardella
IQSC - USP - Sao carlos
e-mail: teca@iqsc.sc.usp.br
277. Mariana G. Vazquez
Unesp
e-mail: marianavazquez@bol.com.br
278. Mariano Galvagno
University of Buenos Aires
e-mail: galvagno@speedy.enea.gov.ar
279. Marina Pelegrini
Instituto Tecnológico de Aeronáutica
e-mail: marinape@ief.ita.cta.br
280. Mario Barbatti
IQ-UFRJ
e-mail: mbarbatti@if.ufrj.br
281. Mario Cesar Barbatti
IQ-UFRJ
e-mail: barbatti@if.ufrj.br
282. Mario Ramos da Silva Junior
Universidade Federal de Pernambuco
e-mail: mario.korn@dqfex.ufpe.br
283. Martha Teixeira de Araujo
Dept. Fisico-Química-Inst. de Química-UFF
e-mail: martha@gfq.uff.br
284. Mary C. Salazar
Universidad Simon Bolivar
e-mail: mcsalazar@cantv.net
285. Mauricio dos Santos Matos
Instituto de Química - Universidade Federal
de Uberlândia
e-mail: maumatos@hotmail.com
286. Mauricio Ruv Lemes
ITA
e-mail: ruv@uol.com.br
287. Mauro B Barbosa de Amorim
Universidade Federal do Rio de Janeiro
e-mail: mauro@qt.dq.ufscar.br
288. Mauro dos Santos de Carvalho
UFLA
e-mail: mauro@chaer.iq.ufrj.br
289. Melissa Fabiola Siqueira Pinto
IQSC-USP
e-mail: melissa@iqsc.sc.usp.br
290. Michel Loos
IQ-USP
e-mail: loos@usp.br
291. Milan Trsic
iqsc/usp
e-mail: milan@iqsc.sc.usp.br
292. Milton Massumi Fujimoto
Universidade Federal do Parana
e-mail: milton@fisica.ufpr.br
293. Milton Taidi Sonoda
Instituto de Química - UNICAMP
e-mail: msonoda@iqm.unicamp.br
294. Moacyr Comar Junior
Instituto de Química de São Carlos
e-mail: moacyr@iqsc.sc.usp.br
295. Mozart Neves Ramos
UFPE
e-mail: mramos@npd.ufpe.br
296. Mozart Pimentel Montenegro de Barros
Universidade Federal de Pernambuco
e-mail: mozart@dqfex.ufpe.br
297. Munir S. Skaf
Instituto de Química - UNICAMP
e-mail: skaf@iqm.unicamp.br
298. Myriam Giambiagi
CBPF
e-mail: rio@cbpf.br
299. Nei Marcal
Unicamp
e-mail: marcal@if.unicamp.br
300. Nelson Henrique Morgon
IQ-UNICAMP
e-mail: morgon@iqm.unicamp.br
301. Nelson Velho de Castro Faria
Instituto de Física/UFRJ
e-mail: faria@if.ufrj.br



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

302. Ney Henrique Moreira
IQ/UNICAMP
e-mail: ney@iqm.unicamp.br
303. Nivan Bezerra da Costa Junior
UFS
e-mail: nbcj@ufs.br
304. Nohad Gresh
Equipe de Pharmacochimie Moleculaire et
Cellulaire, UMR 8638 CNRS, Universite Rene-
Descartes, Paris, France
e-mail: gresh@citi2.fr
305. Noriberto Araujo Pradie
Instituto de Quimica - USP
e-mail: noribert@iq.usp.br
306. Odonirio Abraão Júnior
Universidade de Uberlândia
e-mail: odonirio@ufu.br
307. Orlando Roberto Neto
Instituto de Estudos Avançados
e-mail: orlando@ieav.cta.br
308. Orlando Tapia
Department of Physical Chemistry, Uppsala
University, Uppsala, Sweden
e-mail: orlando.tapia@fki.uu.se
309. Oscar Malta
Departamento de Quimica Fundamental,
UFPE, Recife, PE, 50670-901, Brasil
e-mail: omlm@npd.ufpe.br
310. Pablo Jaque
Pontificia Universidad Católica de Chile,
Chile
e-mail: pjaque@puc.cl
311. Patrick J. O'Malley
Department of Chemistry, University of
Manchester Institute of Science and
Technology, Manchester, U.K.
e-mail: patrick.o'malley@umist.ac.uk
312. Paulo Belletato
Departamento de Fisica, ICE, Universidade
Federal de Juiz de Fora
e-mail: belletato@fisica.ufjf.br
313. Paulo Roberto Livotto
Instituto de Quimica - UFRGS
e-mail: Livotto@iq.ufrgs.br
314. Paula Homem de Mello
IQSC / USP
e-mail: paulahm@iqsc.sc.usp.br
315. Paulo Augusto Netz
IQ/ULBRA e IF/UFRGS
e-mail: netz@if.ufrgs.br
316. Paulo Cesar Piquini
Universidade Federal de Santa Maria
e-mail: ppiquini@ccene.ufsm.br
317. Paulo Fernando Goncalves
Instituto de Quimica - UFRGS
e-mail: paulo@iq.ufrgs.br
318. Paulo Gustavo Barboni Dantas Nascimento
Faculdade de Filosofia Ciencias e Letras de
Ribeirão Preto - USP
e-mail: pbarboni@usp.br
319. Paulo Henrique A. Guimaraes
UnB
e-mail: pauloh@fis.unb.br
320. Paulo Henrique Ribeiro Peixoto
UFPE
e-mail: pauloh@df.ufpe.br
321. Paulo Monteiro Vieira Braga Barone
Departamento de Fisica, Universidade
Federal de Juiz de Fora
e-mail: barone@fisica.ufjf.br
322. Paulo Roberto Librelon
UFES
e-mail: plibrelon@ig.com.br
323. Paulo Roberto Pinto
Universidade Federal de Sao Carlos
e-mail: pinto@dq.ufscar.br
324. Pedro A M Vazquez
IQ Unicamp
e-mail: vazquez@iqm.unicamp.br
325. Pedro Alexandre de Araujo Gomes Lapido
Loureiro
Instituto de Biofisica - UFRJ
e-mail: paloureiro@biof.ufrj.br
326. Pedro Geraldo Pascutti
UFRJ
e-mail: pascutti@biof.ufrj.br
327. Peter Rudolf Seidl
Escola de Quimica - UFRJ
e-mail: pseidl@uol.com.br
328. Priscila Tabita do Amorim
Universidade Federal do Parana
e-mail: priscila@quimica.ufpr.br
329. Raphael da Costa Cruz
Universidade Federal do Rio de Janeiro
e-mail: rdccruz@ufrj.br
330. Raquel Ferreira dos Santos
Universidade Federal de Goiás
e-mail: raquel@quimica.ufg.br



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

331. Raúl Riera Aroche
Departamento de Investigación en Física,
Universidad de Sonora, Mexico
e-mail: rriera@cajeme.cifus.uson.mx
332. Regiane de Cassia Maritan Ugulino de Araujo
UFPB
e-mail: regiane@quimica.ufpb.br
333. Reinaldo Centoducatte
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
c-mail: reinaldo@cce.ufes.br
334. Renato Carlos Tonin Ghiotto
Faculdade de Ciências- Unesp - Bauru
e-mail: raonighiott@uol.com.br
335. Renato Luis Tame Parreira
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de
Ribeirão Preto - USP
e-mail: rtame@usp.br
336. Renato Medeiros
Universidade Católica de Goiás
e-mail: renatoucg@bol.com.br
337. Renato Rosseto
UNICAMP
c-mail: rrosseto@iqm.unicamp.br
338. Ricardo Aroca
Department of Chemistry and Biochemistry
and
School of Physics, University of Windsor
Windsor, Ontario, Canada
c-mail: g57@uwindsor.ca
339. Ricardo Bicca de Alencastro
Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio de Janeiro
e-mail: bicca@iq.ufrj.br
340. Ricardo Gargano
UnB
e-mail: gargano@fis.unb.br
341. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamental -
Universidade Federal de Pernambuco
e-mail: longo@npd.ufpe.br
342. Ricardo Mercadante
Universidade Estadual do Oeste do Paraná
c-mail: ricardomercadante@hotmail.com
343. Ricardo Oliveira Freire
UFS
e-mail: freire@infonet.com.br
344. Ricardo Vessecchi Lourenço
USP - Faculdade de Filosofia Ciências e
Letras de Ribeirão Preto
c-mail: ricardo@asterix.ffclrp.usp.br
345. Roberto Luiz Andrade Haiduke
Universidade Estadual de Campinas
(UNICAMP)
e-mail: haiduke@iqm.unicamp.br
346. Roberto Pereira Santos
Universidade Estadual de Sa
e-mail: robertop@acd.ufrj.br
347. Roberto Rivelino Melo Moreno
IF-USP
c-mail: rivelino@if.usp.br
348. Roberto Rodrigues Coelho
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL
e-mail: coelho@cetem.gov.br
349. Rodrigo da Silva Bitzer
DFQ-IQ/UFRJ
e-mail: rodrigo@chaer.iq.ufrj.br
350. Rodrigo Meneghetti Pontes
Universidade Estadual de Maringá
c-mail: rodrigomeneghetti@yahoo.com.br
351. Rodrigo Sebastian Iglesias
UFRGS
e-mail: rodrigo@iq.ufrgs.br
352. Rodrigo Skinner
Instituto de Química / UFRJ
e-mail: rskinner@ig.com.br
353. Rogério Araujo Lordeiro
UFMG
c-mail: rogerio@platina.qui.ufmg.br
354. Rogério Custodio
Instituto de Química - Unicamp
c-mail: roger@iqm.unicamp.br
355. Romarly Fernandes da Costa
Unicamp
e-mail: roma@ifi.unicamp.br
356. Ronaldo Castro Silva
EQ/UFRJ
c-mail: ronaldo@stargateway.com.br
357. Ronaldo Giro
IFGW - UNICAMP
c-mail: giro@ifi.unicamp.br
358. Roy Edward Bruns
Unicamp
e-mail: bruns@iqm.unicamp.br
359. Rudolf Kiralaj
Instituto de Química, UNICAMP, Campinas
e-mail: rudolf@iqm.unicamp.br
360. Rogles Cesar Barbosa
IQSC
c-mail: rugles@iqsc.sc.usp.br



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

361. Sabrina Thais Broggio
IBILCE - UNESP
e-mail: sabroggio@bol.com.br
362. Sayuri Okamoto
UNICAMP
e-mail: sayuri@iqm.unicamp.br
363. Scheila Furtado Braga
Unicamp
e-mail: scheila@ifi.unicamp.br
364. Sebastiao Claudino da Silva
Universidade Federal de Mato Grosso
e-mail: se_silva@terra.com.br
365. Sérgio de Paula Machado
Instituto de química da UFRJ
e-mail: sergiopm@iq.ufrj.br
366. Sergio Eduardo Michelin
UFSC
e-mail: fsc1sem@fsc.ufsc.br
367. Sergio Emanuel Galembeck
FFCLRP-USP
e-mail: segalem@usp.br
368. Sérgio Modesto Vechi
Unicamp
e-mail: smv@iqm.unicamp.br
369. Sidney Jurado de Carvalho
UNESP/Bauru
e-mail: carvalho@fc.unesp.br
370. Sidney Ramos de Santana
LQTC - DQF - CCEN - UFPE
e-mail: magneticdolphin@yahoo.com
371. silvana guilardi
IQ/Universidade Federal de Uberlandia
e-mail: silvana@ufu.br
372. Silvana Mattedi
ufscar/ufba
e-mail: silvana@ufba.br
373. Silvania Maria de Oliveira
Universidade Federal de Pernambuco
e-mail: smo72@bol.com.br
374. Silvânia Maria de Oliveira
UFPE
e-mail: SMO72@BOL.COM.BR
375. Socrates de Oliveira Dantas
Departamento de Física, Universidade
Federal de Juiz de Fora
e-mail: dantas@fisica.ufjf.br
376. Solange Binotto Fagan
UFSM-RS
e-mail: solange@pgfis.ccne.ufsm.br
377. Stella Maris Resende
USP
e-mail: stella@iq.usp.br
378. Sylvio Canuto
Instituto de Física, Universidade de São
Paulo
e-mail: canuto@if.usp.br
379. Tarcisio Marciano da Rocha Filho
IF - Universidade de Brasília
e-mail: marciano@fis.unb.br
380. Tatiane Martins Lobo
Universidade Federal de Goiás
e-mail: silvio@quimica.ufg.br
381. Tayra Acher
Centro de Tecnologia Mineral
e-mail: tayra@cetem.gov.br
382. Teodorico de Castro Ramalho
IME
e-mail: teo@epq.ime.eb.br
383. Tereza Pereira de Souza
IBILCE-UNESP
e-mail: phatus@bol.com.br
384. Tertius Lima da Fonseca
Universidade Federal de Goiás
e-mail: tertius@fis.ufg.br
385. Thaciana Valentina Malaspina Fileti
USP
e-mail: thaciana@if.usp.br
386. Thais Tavares da Silva
UFF-IQ-Depto de Química Inorgânica
Outeiro de São João Batista, s/n
24020-150 Niterói - RJ
e-mail: walk@kabir.gqt.uff.br
387. Thereza Amelia Soares
Laboratorium fuer Physicalische Chemie
e-mail: tsoares@igc.phys.chem.ethz.ch
388. Valdemir Ludwig
IF-USP
e-mail: ludwig@macbeth.if.usp.br
389. Valeria Cristina Fregati Rustici
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de
Ribeirão Preto - USP
e-mail: vrustici@usp.br
390. Vincenzo Barone
Laboratorio di Struttura e Dinamica
Molecolare,
Dipartimento di Chimica, Università di
Napoli "Federico II", Complesso
Universitario di Monte S. Angelo, Napoli,
Italy
e-mail: enzo@lsdm.dichi.unina.it



XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica
Caxambu, 18 a 21 de Novembro de 2001

391. Vitor Barbanti Pereira Leite
IBLCE - UNESP
e-mail: vleite@df.iblce.unesp.br
392. Vitor Rafael Coluci
universidade estadual de campinas
e-mail: coluci@ifi.unicamp.br
393. Viviane Costa Felicissimo
UFMG
e-mail: viviane@dedalus.lcc.ufmg.br
394. Vивиanni Marques Leite dos Santos
Universidade Federal de Pernambuco
e-mail: vivianni@npd.ufpe.br
395. Voner Miranda Martins
Universidade Federal de Juiz de Fora
e-mail: voner@acad.ufjf.br
396. Wagner B. De Almeida
Laboratório de Química Computacional e
Modelagem Molecular (LQC-MM),
Departamento de Química, ICEx, UFMG
e-mail: wagner@netuno.qui.ufmg.br
397. Wagner de Mendonca Faustino
UFPE
e-mail: wmfaustino@bol.com.br
398. Wallace Duarte Fragoso
Universidade Federal de Pernambuco
e-mail: wallace@dqfex.ufpe.br
399. Washington Barbosa da Silva
unb
e-mail: barbosa@fis.unb.br
400. Washington Luis Vieira da Silva
UFPB
e-mail: wlvs@bol.com.br
401. Willian Ricardo Rocha
Núcleo de Estudos em Química
Computacional (NEQC) – Depto. Química –
ICE – UFJF
e-mail: wrocha@quimica.ufjf.br
402. Yoshiyuki Hase
UNICAMP
e-mail: hase@iqm.unicamp.br
403. Yuji Takahata
universidade estadual de campinas
e-mail: taka@iqm.unicamp.br
404. Yves G. Smeyers
Instituto de Estructura de la Materia,
C.S.I.C., Madrid, Spain
e-mail: Smeyers@iem.cfmac.csic.es

Produzido por:



Monferrer Produções Ltda

Fone/Fax: (11) 4127-6763

E-mail: monferrer@uol.com.br