

LIVRO DE RESUMOS

BOOK OF SUMMARIES



SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA 2019

O mais oriental das Américas!

10 a 14 de Novembro

João Pessoa - Paraíba



SUMÁRIO

Boas Vindas	4
Comitê Organizador	5
Comitê Científico	5
Comitê Local	6
Índice	7
Resumos das Plenárias	21
Resumos das Palestras	31
Resumos das Comunicações Orais	52
Resumos das Comunicações Orais – Flash	64
Resumos dos Painéis	89
Lista de participantes	308

Boas Vindas

Sejam bem-vindos ao XX Simpósio Brasileiro de Química Teórica!

A 20ª edição do SBQT (<http://quimica.ufpb.br/sbqt2019>), ocorre no Centro de Convenções da Paraíba no período de 10 a 14 de novembro de 2019.

Neste evento reunimos cerca de 330 participantes, o que representa uma parte considerável da comunidade de Química Teórica e Física Atômica e Molecular do Brasil. Esta edição envolve 67 instituições de ensino e pesquisa, com uma distribuição regional de 2% do Norte, 33% do Nordeste, 7% do Centro-Oeste, 55% do Sudeste e 3% do Sul. Os estados com o maior número de participantes são: São Paulo (22%), Rio de Janeiro (20%), Paraíba (15%), Minas Gerais (10%). Também contamos com a participação de pesquisadores estrangeiros da Áustria, Chile, China, Estados Unidos, França, República Tcheca e Uruguai. O perfil dos participantes está distribuído em 42% de pesquisadores doutores, 44% de pós-graduando (26% de doutorandos e 18% de mestrandos) e 14% de estudantes de graduação.

Para bem receber os estrangeiros e manter o caráter nacional do simpósio as atividades serão preferencialmente em Inglês durante as manhãs e em Português às tardes. Num total teremos: 9 palestras plenárias, 20 palestras, 12 comunicações oral, 24 apresentações rápidas e 247 painéis divididos em duas seções noturnas. A tarde de quarta-feira será livre para que os participantes tenham tempo para discussões. Os trabalhos que serão apresentados envolvem desde o desenvolvimento de métodos e algoritmos até aplicações em diversas áreas da química, biologia e Ciência dos materiais.

Para comemorar a 20ª edição do SBQT, teremos uma sessão especial na abertura do evento, que contará com a palestra do Prof. Marco Antônio Chaer do Nascimento, coordenador do 1º SBQT, que apresentará a evolução histórica do evento e sua relação com o desenvolvimento da química quântica computacional no Brasil.

A palestra de abertura será ministrada pelo Prof. Mário Barbatti da Aix-Marseille University – França que falará sobre os avanços e perspectivas da dinâmica clássica e quântica, uma importante ferramenta utilizada por diversos pesquisadores no Brasil e no exterior.

Desejamos a todos um excelente simpósio.



Elizete Ventura do Monte
Coordenadora geral do Evento

COMITÊ ORGANIZADOR

Prof^ª Elizete Ventura do Monte - Coordenadora Geral – (UFPB)

Prof^º Willian Ricardo Rocha - Vice-Coordenador Geral – (UFMG)

Prof^º Antonio Carlos Borin
Universidade de São Paulo, USP

Prof^º Giovanni Finoto Caramori
Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC

Prof^º Glauco Favilla Bauerfeldt
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ

Prof^º Heibbe Cristhian Benetido de Oliveira
Universidade de Brasília, UnB

Prof^ª Juliana Fedoce Lopes
Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI

Prof^º Puspitapallab Chaudhuri
Universidade Federal do Amazonas, UFAM

Prof^ª Roberta Pereira Dias
Universidade Federal de Pernambuco, UFPE

COMITÊ CIENTÍFICO

Prof^º Alfredo Mayall Simas
Universidade Federal de Pernambuco, UFPE

Prof^º Helio Anderson Duarte
Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG

Prof^º Marco Antonio Chaer do Nascimento
Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ

Prof^º Rogério Custódio
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP

Prof^º Sylvio Roberto Accioly Canuto
Universidade de São Paulo, USP

Prof^º Wagner Batista de Almeida
Universidade Federal Fluminense, UFF

COMITÊ LOCAL

Prof^o Ezequiel Fragoso Vieira Leitão
Universidade Federal de Campina Grande, UFCG

Prof^o Gerd Bruno da Rocha
Universidade Federal da Paraíba, UFPB

Prof^o Gessenildo Pereira Rodrigues
Faculdade Rebouças

Prof^a Juliana Angeiras Batista da Silva
Universidade Federal de Pernambuco, UFPE

Prof^o Júlio Santos Rebouças
Universidade Federal da Paraíba, UFPB

Prof^o Juracy Regis de Lucena Junior
Universidade Estadual da Paraíba, UEPB

Prof^a Karen Cacilda Weber
Universidade Federal da Paraíba, UFPB

Prof^o Marcus Tullius Scotti
Universidade Federal da Paraíba, UFPB

Prof^o Otávio Luiz de Santana
Universidade Federal da Paraíba, UFPB

Dr. Railton Barbosa de Andrade
Universidade Federal da Paraíba, UFPB

Prof^o Sidney Ramos de Santana
Universidade Federal da Paraíba, UFPB

Prof^o Silmar Andrade do Monte
Universidade Federal da Paraíba, UFPB

Prof^o Wallace Duarte Fragoso
Universidade Federal da Paraíba, UFPB

ÍNDICE

Plenárias

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PL.01	MARIO BARBATTI	Advances and Perspectives on Mixed Quantum-Classical Dynamics	22
PL.02	LETICIA GONZÁLEZ	Molecular Photochemistry Including Non-Adiabatic Couplings, SpinOrbit Couplings, and Laser Field Interaction	23
PL.03	ELFI KRAKA	The Local Vibrational Mode Analysis - A Powerful Tool for Bond Characterization and Supramolecular Design	24
PL.04	HELIO ANDERSON DUARTE	Unveiling the chemical reactivity of sulfide mineral surfaces in the presence of water and oxygen	25
PL.05	HANS LISCHKA	Why and how to perform efficient multireference calculations for polycyclic aromatic hydrocarbons	26
PL.06	PETER TAYLOR	Like charges repel, but what if it's all balls?	27
PL.07	ALVARO RAFAEL MUÑOZ CASTRO	Ligand-protected Gold Clusters. Optical and Excited State Properties from Calculations	28
PL.08	KENNETH MERZ	Exploration of Molecular Recognition Processes Using Machine Learning	29
PL.09	ALFREDO MAYAL SIMAS	The Hidden Complexity of Lanthanide Complexes	30

Palestras

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PA.01	DANA NACHTIGALLOVA	Modelling of Fe(II)-porphyrines in an isolated state and adsorbed at graphene and N-doped graphene	32
PA.02	RAFAEL C. BERNARDI	NAMD goes quantum: investigating complex enzymatic mechanisms with hybrid QM/MM MD methods	33
PA.03	AGNIESZKA KUC	Interlayer Exciton Transport Modulated by Twist-Angle-Dependent Moiré Potentials in WS ₂ -WSe ₂ Heterobilayers	34
PA.04	ROY BRUNS	Dipole moment derivative models for electronic structure: Beyond point charges	35
PA.05	PAULA HOMEM DE MELO	Fotossensibilizadores: aplicações biológicas e materiais conversores de energia	36
PA.06	TERRY PAUL LYBRAND	Oligonucleotide Aptamers for Therapeutic and Biotechnology Applications: Challenges and Possibilities	37
PA.07	HERBERT DE CASTRO GEORG	Electronic structure of molecules in solvent medium using a discrete model: The ASEC-FEG method	38
PA.08	ADELIA JUSTINA AGUIAR AQUINO	Quantum Chemistry Inspired by Wine (and Flowers and Fruit)	39
PA.09	KALINE RABELO COUTINHO	Applications of Sequential QM/MM Method to Calculate Structural and Electronic Properties of Molecules in Dense Environment	40
PA.10	ALEXANDRE BRAGA DA ROCHA	Espectroscopia eletrônica: da valência ao caroço, do discreto ao contínuo	41

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PA.11	JORGE ALBERTO MORALES	Electron nuclear dynamics investigation of water radiolysis and DNA damage in proton cancer therapy	42
PA.12	OSCAR NESTOR VENTURA	Structure and dipolar cycloaddition of dimethylene sulfide (CH ₂ SCH ₂) with ethylene. Comparison with (valence) isoelectronic O ₃ and SO ₂	43
PA.13	EUGENE MURATOV	QSAR modeling: principles and application	44
PA.14	ALEXANDRE AMARAL LEITÃO	Proposition of Structure and Understanding Properties of Materials Using DFT Calculations and Simulating DRX and NMR Experiments	45
PA.15	GERD BRUNO DA ROCHA	Avaliando candidatos à inibidores da proteína RTA da ricina através de dinâmica molecular SMD e cálculos quânticos semiempíricos	46
PA.16	ITAMAR BORGES JUNIOR	Simulated Mass Spectra of Chemical Warfare Agents using Molecular Dynamics	47
PA.17	DEMETRIO ANTONIO DA SILVA FILHO	Theoretical Insights into the Phenomena of Exciton Creation and Charge Separation in Organic Solar Cells	48
PA.18	ANDRÉ FARIAS DE MOURA	Embracing Maxwell's Demon: Or How Chiral Information Can Be Used to Boost the Development of Functional Materials and their Applications	49
PA.19	ROBERTO RIVELINO DE MELO MORENO	Probing the electron response in quasi-one-dimensional systems from direct and indirect interactions	50
PA.20	HUBERT STASSEN	π-Stacking in Imidazolium Based Ionic Liquids	51

Comunicações Orais

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
CO.01	ANTÔNIO JOÃO DA SILVA FILHO	Abertura do Anel Mesoioônico: Isomerização dos Oxazóis (C ₃ H ₂ NO-RY) e Tiazóis (C ₃ H ₂ NS-RY) com o Método MR-CISD, R = H ou CH ₃ e Y = O ou S	53
CO.02	AUGUSTO FARIA OLIVEIRA	Density-Functional-Based Tight-Binding for the Periodic Table	54
CO.03	BRUNO BERCINI DE ARAUJO	CASPT2, CASSCF and Non-Adiabatic Molecular Dynamics (NAMD) studies on the low-lying electronic states of 1H-1,2,3-Triazoles Photolysis	55
CO.04	EDSON FIRMINO V. DE CARVALHO	Variational Transition State Theory Rate Constants and H/D Kinetic Isotope Effects for CH ₃ + CH ₃ OCOH Reactions	56
CO.05	ÉGIL DE BRITO SÁ	Reactivity of olefins with metal-carbenes of 3d(V,Fe,Mn) and 4d(Ru,Mo) metals: Olefin metathesis vs Cyclopropanation	57
CO.06	JOAO MANUEL MARQUES CORDEIRO	Proton transfer analysis at water-tricalcium silicate interface: an ab initio molecular dynamics investigation	58
CO.07	KEYLA MIRELLY NUNES DE SOUZA	Nanothermometry based on intra-configurational intensities of excitation spectra using lanthanide materials	59

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
CO.08	LUIZ ANTÔNIO SODRÉ COSTA	A thermodynamic study of INHHQ as chelating agent of Zn on the amyloid beta protein structure: MD and QM calculations	60
CO.09	MAYK CALDAS RAMOS	Using steered molecular dynamics simulations for building models of dendrimer-drug complexes	61
CO.10	PATRICK RODRIGUES BATISTA	Combining relativistic density functional theory calculations of ¹⁹⁵ Pt NMR parameters with ab initio molecular dynamics	62
CO.11	VYTOR PINHEIRO OLIVEIRA	Quantitative Assessment of 3c-4e Bonding in Hypervalent C, N, O and F Compounds Utilizing Vibrational Spectroscopy	63

Comunicações Orais - Flash

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
FL.01	ACASSIO ROCHA SANTOS	Análise do enovelamento da proteína α 3D através de dinâmica molecular e modelo de estado de Markov	65
FL.02	ADALBERTO VASCONCELOS SANCHES DE ARAÚJO	Multiconfigurational Insights on the Enhanced Fluorescence of Guanine by Zn ²⁺	66
FL.03	AMAURI FRANCISCO DA SILVA	Europium β -diketonate complexes with N-(pyridine-2-yl)amides and N-(pyrimidine-2-yl)amides: photophysical and theoretical studies	67
FL.04	ANGELE AJA-FOWE	Computational study of asphaltene aggregation using molecular docking and density functional theory	68
FL.05	ARNALDO CARLOS LUCAS	Study of the Chemical Model for the Pyrolysis of 2,5-Dimethylfuran	69
FL.06	FLÁVIO OLÍMPIO SANCHES NETO	Temperature dependence of rate constants for the H(D) + CH ₄ reaction in gas and aqueous phase: deformed Transition-State Theory study including quantum tunneling and diffusion	70
FL.07	GABRIEL FERNANDO DE MELO	A theoretical study of the electronic states of the iodocarbene cation CI ⁺	71
FL.08	GABRIEL KOSSAKA MACEDO	An analysis of exchange-correlation functionals in the description of electron density descriptors of transition states	72
FL.09	GUSTAVO HENRIQUE CASSEMIRO DE SOUZA	Estudo eletrônico e estrutural da rede metalorgânica URJC ⁻¹	73
FL.10	ISABELLA DE MELO SILVA ROSADO	Propriedades de recobrimento das ligações químicas em adutos de lewis	74
FL.11	JOSE GUTEMBERGUE DE MENDONÇA	Propriedades de recobrimento de ligações químicas em mecanismos de reações orgânicas S _N 2.	75
FL.12	KELLY FERNANDES PESSOA LAEBER	DFTB study of the CO ₂ influence on aggregation of an asphaltene model	76
FL.13	LETICIA MAIA PRATES	Study of the metal-support interaction in Pd ₄ cluster impregnated on (110C) and (110D) γ -alumina surfaces	77
FL.14	LUCAS GIAN FACHINI	Phenalenone-Type Compounds and Their Activity over Mycosphaerella fijiensis: a Theoretical Approach by Density Functional Theory (DFT) and Blind Docking Investigations	78
FL.15	MARIANA DA SILVA GOMES	All-electron non-relativistic and relativistic basis sets in the Prediction of Reactivity of Pt(II) Complexes with Antitumoral Potential	79

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
FL.16	MATEUS AUGUSTO MARTINS DE PAIVA	Accurate multi-reference study on the formation and destruction of SiS in the interstellar medium	80
FL.17	RENE ALBERTO ALVAREZ DONADO	Separação das entropias vibracional e configuracional em ligas metálicas formadoras de vidros: uma abordagem termodinâmica.	81
FL.18	RICARDO DE LIMA	Classical Force Field and Solvent Effect in the Light Absorption on Organic Photosensitizer: Dialkylaniline Dyes	82
FL.19	ROBERTA SIQUEIRA SOLDAINI DE OLIVEIRA	Correlation between molecular charge densities and sensitivity of nitrogen-rich heterocyclic nitroazole derivative explosives	83
FL.20	SARAH EMANUELLE PEREIRA DA SILVA	Estudo computacional da fluxionalidade estrutural e da labilidade da água em complexos com íons lantanídeos e EDTA.	84
FL.21	VICTOR HUGO MALAMACE DA SILVA	Experimental and Theoretical characterization of Pb(II) complex with R-Xanthate ligands: A solid state analysis	85
FL.22	VINÍCIUS HENRIQUE DA CRUZ NASCIMENTO	Systematic study of interactions between pure and doped graphene surface and N-based greenhouse gases (NH ₃ , NO and NO ₂)	86
FL.23	VITOCLEY BEZERRA DE MORAES	Estudo computacional da metilação de nitronatos [R ₁ R ₂ CNO ₂]- em solução: mecanismo e seletividade	87
FL.24	LUCAS CHUMAN SANTANA	Estudo Computacional da influência do efeito solvente na atividade óptica de compostos orgânicos.	88

Painéis

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PN.001	ALAN GUILHERME FALKOWSKI	Electronic excitation of ethanol molecules by electron impact	90
PN.002	ALBERT JORGIVAN FILHO WESLEY HESS DE SOUSA SILVA	Estudo Teórico da Fotoquímica do 1-cloro-1-flúor-metano (HCFC-31)	91
PN.003	ALDINEIA PEREIRA DA SILVA	Técnicas Computacionais aplicadas a uma série de Antagonistas do Receptor 5-HT ₆ – Potencial alvo para a Doença de Alzheimer	92
PN.004	ALEXSANDER CARVALHO VENDITE	Theoretical Studies of Atmospheric CO ₂ Capture Through Structured Nanoparticles	93
PN.005	ALISON DE SOUSA REBOUÇAS	Estudo da interação entre um fragmento de anticorpo e uma proteína de membrana por Dinâmica Molecular Acelerada	94
PN.006	AMANDA DORNELA TORRES	Estudo de transições vibrônicas do complexo hexaciano cobaltato em solução aquosa	95
PN.007	AMANDA ZIVIANI DE OLIVEIRA	Segmented all-electron triple zeta basis sets for the lanthanides	96
PN.008	AMIR LIPMAN PERLIN	Busca de estruturas de mínimo global de dicátions aromáticos	97
PN.009	ANA ALICE MANO SAMPAIO	Estados Moleculares da adsorção de H ₂ em Pd	98
PN.010	ANA CAROLINA FERREIRA DE ALBUQUERQUE	Absolute configuration of (-)-cubebin, a lignan with pharmacological potential, defined by quantum-mechanical calculations of spectroscopic parameters	99
PN.011	ANA ELIZABETE DE ARAÚJO MACHADO	Estudo Teórico de Propriedades Ópticas Não Lineares de Derivados do Fulereno C ₆₀	100

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PN.012	ANA GABRIELA COELHO OLIVEIRA	Non-covalent Interactions control the Stereoselectivity on Sigmatropic Hurd-Claisen Rearrangement	101
PN.013	ANA VIRGINIA FROTA GUIMARAES	Estudo, via Dinâmica Molecular, da estrutura de uma L-asparaginase humana e comparação com outras L-asparaginases similares	102
PN.014	ANNE KÉLLEN DE NAZARÉ DOS REIS DIAS	Aplicação do Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial em Propriedades Moleculares	103
PN.015	ANTONIO HENRIQUE DA SILVA FILHO	Estudo teórico dos estados fundamentais e excitados da molécula de Índigo Carmim	104
PN.016	ANTONIO LEVI FELIZARDO DA SILVA	O modelo de recobrimento aplicado ao estudo da interação do cianoformaldeído com HF, HCl, HBr e H ₂ O	105
PN.017	ANTONIO RICARDO BELINASSI	Potential energy curves of charge transfer reactions of CF ²⁺ ions with rare gases (He, Ne, Ar): A theoretical treatment	106
PN.018	ARTHUR DA CUNHA PAES GIL VENTURA	One-dimensional barrier scattering within the Bohmian mechanics framework	107
PN.019	AUGUSTO CESAR AZEVEDO SILVA	Efeito da concentração de ligantes na indução quiral em nanopartículas	108
PN.020	AZIZ ABRÃO FILHO	Espectroscopia e Tempo De Vida dos complexos formados por Água, Deutério, Trítio, Muônio com os Gases Nobres	109
PN.021	BÁRBARA MARIA TEIXEIRA COSTA PELUZO	Theoretical Studies on Zr-Fe Hydrides by Quantum Monte Carlo Simulations	110
PN.022	BASSIM MOUNSSEF JR.	DFT study of H ₂ adsorption at Cu(I)-SSZ- ¹³ : effect of cluster size and Cu(I) location	111
PN.023	BEATRIZ COSTA GUEDES	Análise estrutural e eletrônica de filmes ultrafinos de grafeno e óxido de grafeno	112
PN.024	BRENDA KATHLEEN DE ALMEIDA	Cálculos de deslocamento químico de RMN 31P em compostos de fósforo: correlação entre teoria e experimento.	113
PN.025	BRENO ALMEIDA SOARES	Conformational analysis and theoretical ¹³ C NMR chemical shift data on (E)-1-(4-aminophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one	114
PN.026	BRENO RODRIGUES LAMAGHERE GALVÃO	Structure and stability of nanoalloys: advances in global geometry optimization, electronic properties and water adsorption	115
PN.027	BRUNA LUANA MARCIAL	Modelagem Molecular de inibidores das MMPs derivados da CMT-3 com substituintes baseados nas aminometilciclinas e glicilciclinas	116
PN.028	CAMILA MARIA BENEVIDES MACHADO	Towards predicting the crystal structure of lanthanide complexes with two bulky ligands	117
PN.029	CAMILLE DE MELLO BEZERRA	Interaction of polyelectrolyte complex between sodium alginate and chitosan dimers: A DFT and NBO study	118
PN.030	CARLOS ALBERTO MOREIRA DE MELO NETO	Charge tranfer rates for electron mobilities in organic semiconductors	119
PN.031	CARLOS VITAL DOS SANTOS JÚNIOR	Moldable Subspaces Numerical Integration: Application to the Calculation of Chemical Properties in three and six Dimensions	120
PN.032	CATHERINE RODRIGUES SIQUEIRA DE SOUZA	Computational Protocol for Predicting Reactivity of Pd(II) Complexes with Antitumoral Potential	121
PN.033	CLEITON DOMINGOS MACIEL	Molecular dynamics investigation of a phenothiazine in water-DMSO and water-Urea solutions	122

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PN.034	CLEUTON DE SOUZA SILVA	Heats of formation for AlF ₄ , AlH, AlO, AlCl and Al ₃	123
PN.035	CRISTIANO DE SOUZA ALMEIDA	Kinetic Study of the Unimolecular Reactions of Dimethoxymethane	124
PN.036	DANIEL DE CASTRO ARAUJO VALENTE	Theoretical study of nonradiative relaxation process of silacyclopentadiene	125
PN.037	DANIEL GABRIEL DA SILVA	Cálculo Potenciais de Redução em Meio Aquoso: Calibração de Protocolos Baseados em Modelos Implícitos e Métodos Híbridos	126
PN.038	DAVID WILIAN OLIVEIRA DE SOUSA	Nature of three-center two-electron bonds revealed through quantum interference	127
PN.039	DIEGO EDUARDO DA SILVA	Computational study of chemical bonds in tetrel tetrafluorides with NH ₃ and AsH ₃	128
PN.040	DIEGO JOSÉ PIMENTA DE CARVALHO	Estudo de restrições cross-linking através de dinâmica molecular coarse-grained	129
PN.041	DIEGO NASCIMENTO DE JESUS	Estudo das reações dos produtos primários de decomposição da glicina no meio interestelar (ISM)	130
PN.042	DIULLIO PEREIRA DOS SANTOS	Non-covalent Interactions in Noble Gas-Methanol Complexes from SAPT calculations	131
PN.043	DOUGLAS CRISTIANO GOMES NEVES	Determination of the autoignition rates of cyclopentane-peroxyl and cyclopentene-peroxyl	132
PN.044	DOUGLAS DE SOUZA GONÇALVES	Nucleação atmosférica de ácido metanossulfônico e amônia: um estudo via teoria do funcional da densidade	133
PN.045	DOUGLAS LOPES BERNARDO	Estados rotacionais para múltiplos de hádrons	134
PN.046	EDILSON BESERRA DE ALENCAR FILHO	Modelagem SIMCA e QSAR-3D de compostos monoterpênicos no planejamento racional de larvicidas contra o mosquito Aedes aegypti	135
PN.047	EDUARDO DE CASTRO AGUIAR	On the Ruhemann's Purple electronic spectrum: the role of torsion angle and coordination with Zn(II)	136
PN.048	EDUARDO LEMOS DE SA	DFT Study of [VO(Hmal)(bipy)].H ₂ O - a Potential Catalyst for Bromination reactions	137
PN.049	EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS	Fullerides A ₂ BC ₆₀ supercondutores de alta temperatura crítica	138
PN.050	ELY GIANCOLI FERREIRA DE MIRANDA	Estados Eletrônicos do Ânion de Resveratrol	139
PN.051	ERIC BRAZIL LINDGREN	Initiation mechanism of cyclopentane and cyclopentene combustion from ReaxFF molecular dynamics	140
PN.052	ERIOSVALDO FLORENTINO GUSMÃO	Conjuntos relativísticos de funções de base de qualidade duplo- ζ e livres de prolapso variacional para os átomos do Hidrogênio ao Xenônio	141
PN.053	ESTELA MARIANA GUIMARÃES LOURENÇO	Evaluation of the PDE4B selective inhibition by a glycosylated quercetin derivative from Bryophyllum pinnatum through molecular dynamics simulations	142
PN.054	EUDES ETERNO FILETI	An atomistic physico-chemical description of acetonitrile/tricyanomethanide based electrolytes	143
PN.055	EWERTON MATIAS DE LIMA	Theoretical and experimental study of the NMR attributions of bridging H in a methylidihydrochalcone	144
PN.056	FELIPE MARINHO FERNANDES	Descrição teórica da reação de redução da reforma a vapor via ciclos químicos	145

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PN.057	FELIPE SILVA CARVALHO	Fractional differential equations in solid state chemical kinetics	146
PN.058	FELIPE VIEIRA ZAUITH ASSAD	Elucidação computacional do mecanismo molecular de acoplamento cruzado via ativação C–O catalisado por complexo de níquel	147
PN.059	FERNANDO MARQUES CARVALHO	Spectroscopic Constants and Lifetimes of Complexes Formed by Methanol and Noble Gases	148
PN.060	FERNANDO STEFFLER	A computational Study of Junctions between Niobium and Titanium oxides	149
PN.061	FILIPE BELARMINO DE LIMA	Non-adiabatic dynamics study of photoinduced hydrogen migration in thiophenol	150
PN.062	FRANCIELLE CAROLINNE MACHADO SANTOS	Analysis of the overlap properties of inter/intramolecular bonds in TH ⁵⁺	151
PN.063	FRANCILIO RIBEIRO JUNIOR	Efeitos estruturais e energéticos dos filmes ultrafinos de grafeno em água	152
PN.064	FRANCISCO BOLIVAR CORRETO MACHADO	Stability of Doped Acenes from Multireference Calculations	153
PN.065	FRANCISCO FERNANDES FRIGHETTO	Shape resonance spectrum of acrylic acid (C ₃ H ₄ O ₂)	154
PN.066	FRANKLIN FERREIRA DA SILVA FILHO	On the Relation Between Curvature-Induced Potentials and Fullerenes	155
PN.067	GABRIEL DE ALBUQUERQUE BARROS	Avaliação de atividade antitumoral de alcaloides aporfínicos por inibição enzimática via docking molecular	156
PN.068	GABRIEL FREIRE SANZOVO FERNANDES	Magic numbers of simple, main group and transition metals identified by the ϵ -3 stability ranking function	157
PN.069	GABRIEL HEERDT	Cálculos DFT e W1CEP da fotoisomerização do azofenol.	158
PN.070	GABRIELA CRISTINA SOARES RODRIGUES	Computer-assisted discovery of compounds with insecticidal activity against Musca domestica	159
PN.071	GENISSON DOS REIS SANTOS	Elaboração de Modelos Preditivos da Atividade Biológica de uma Série de Compostos Arilpiperazínicos frente ao Receptor 5-HT _{2a}	160
PN.072	GERLÂNIA FRANCELINO RODRIGUES	Estudo computacional de complexos de Zn(II) com ligantes Púrpura deRuhemann de interesse forense	161
PN.073	GESSENILDO PEREIRA RODRIGUES	Study of UV-Photoexcitation and Ultrafast Dynamics of Fluorine substitution in HCFC compounds	162
PN.074	GISELY RIBEIRO CHAGAS	TD-DFT e ADC(2) fluorescence spectra of fluorone	163
PN.075	GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT	New Insights in the Alkenes Ozonolysis: a DFT and Ab Initio Study	164
PN.076	GUILHERME DE SOUZA TAVARES DE MORAIS	The Virial Theorem for Spherically Confined Atoms	165
PN.077	GUILHERME ZAINOTTI MIGUEL FAHUR BOTTINO	Seleção de restrições experimentais baseada em discriminação estrutural para modelagem biomolecular assistida	166
PN.078	GUSTAVO DE MAGALHÃES BARBOSA	Energia de interação de dímeros de metano por Monte Carlo Quântico	167
PN.079	GUSTAVO JULIANI COSTA	Electronic states and absorption spectra of 7-deazaguanine and 5-aza-7-deaza-guanine	168
PN.080	GUSTAVO LAUREANO COELHO DE MOURA	Maximizing Nonlinear Optical Properties of Bridged Model Systems	169
PN.081	GUSTAVO NASCIMENTO DE OLIVEIRA	The electronic structure of regular and distonic radical acylium ions	170

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PN.082	HAROLDO CANDAL DA SILVA	Análise estrutural de complexos de rutina com zinco (II) por meio decálculos DFT de deslocamentos químicos de RMN de 1H em DMSO	171
PN.083	HÉLIO FERREIRA DOS SANTOS	Chemically modified carbon nanohorns as nanovectors of the cisplatin drug: a molecular dynamics study	172
PN.084	HENRIQUE BRANDÃO CERQUEIRA DE AZEVEDO	Theoretical calculation of photoionization: spectroscopy properties of CFCs	173
PN.085	HENRIQUE MUSSELI CEZAR	Conformational effects on the solvatochromism of mesityl oxide: the importance of an ergodic sampling	174
PN.086	HISLA DA SILVA CAVALCANTE	Problema Inverso da Equação de Schrödinger Unidimensional	175
PN.087	HUGO DE OLIVEIRA BATAEL	Two helium atoms confined in a prolate spheroidal box	176
PN.088	IGOR ARAUJO LINS	Estudo teórico das reações de abstração de hidrogênio do formiato de metila pelo radical OH	177
PN.089	IGOR BARDEN GRILLO	Application of Quantum Chemical Descriptors for Macromolecules Through PRIMoRDIA Software	178
PN.090	INÁCIO ALVES DOS SANTOS	Estudo computacional de complexos de Tb(III) com ligantes Purpúra de Ruhemann, aqua e cloro ([Tb(RP) ₂ (H ₂ O) _{3-x} Cl _x]q) em meio metanólico	179
PN.091	ITALO NUTA RIBEIRO	Análise das Propriedades Ópticas Não Lineares e das Propriedades Geométricas de Dois Derivados de Triazol	180
PN.092	INGRID GUARNETTI PRANDI	Development of a specific force-field for Molecular Dynamics simulations: the case of the biliverdin in a phytochrome	181
PN.093	IVANNA GISELE ROSENDA DOMINGOS	Bifunctionalization of allenes by copper catalysts: a DFT study	182
PN.094	JAKLER NICHELE NUNES	Pontos críticos generalizados de campos de força para sistemas diatômicos homonucleares e propriedades quase críticas	183
PN.095	JANIEL JAKSON DE OLIVEIRA	Estudo computacional da reação da cisteína desprotonada com o ozônio em fase gás	184
PN.096	JEAN MONIZ BRAGA AMARAL DA SILVA	Caminhos de Reações Unimoleculares de Metilamina, Etilamina e Etanolamina e Implicações em Astroquímica	185
PN.097	JESSICA ITAIANE RAMOS DE SOUZA	Modelagem computacional do complexo luminescente de íon lantanídeo com beta-dicetonato: [Eu(hfa) ₃ bpyO ₂]	186
PN.098	JHONATAS RODRIGUES DE CARVALHO	Estudo do espectro Raman vibracional anarmônico de sistemas moleculares através do método VSCF/VCI	187
PN.099	JHONATHAN ROSA DE SOUZA	Studies on photophysics and spectroscopic properties of p-methoxyphenyl-pyranoflavylium cation by means of DFT approaches	188
PN.100	JHONY RIBEIRO ALVES	Caracterização da Superfície da Energia Potencial de Reações X ⁻ + CH ₃ CH ₂ Y (X= OH ⁻ , OCH ₃ ⁻ ; Y= Cl, Br) Considerando o Mecanismo E ₂	189
PN.101	JHULIE ALEXANDRE DE OLIVEIRA	Avaliação computacional de complexos de Tb(III) octocoordenados [Tb(RP) ₂ (H ₂ O) _{2-x} Cl _x]q em fase gás e em solvatação implícita	190
PN.102	JOAO BOSCO PARAISO DA SILVA	Quantum chemistry study of the interaction between Fe ₂ and organic corrosion inhibitors	191
PN.103	JOÃO GABRIEL FARIAS ROMEU	Electronic structure and spectroscopic parameters of the transition metal diatomic dication scandium monosulfide, ScS ²⁺	192

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PN.104	JOÃO GUILHERME SIQUEIRA MONTEIRO	The effect of two coupled hindered rotors in the reaction rate of hydroperoxy-cyclopentyl and hydroperoxy-cyclopentenyl	193
PN.105	JOAO PEDRO BRAGA	Radial distribution function from structure factor for liquid gallium: a Hopfield Neural Network approach	194
PN.106	JOSE ADRIANO DA SILVA	Papel da curvatura e índice cristalográfico na interação surfactante-superfície no mecanismo de crescimento anisotrópico de nanobastões de ouro: um estudo de dinâmica molecular	195
PN.107	JOSÉ GERALDO MENDES CASTRO JÚNIOR	DFT Study of the Photophysics of the Complex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{DPPZ}]^{2+}$	196
PN.108	JOSE OTALICIO DA COSTA MENDES	Estudo computacional da reação de dissociação do hidrogênio na ligação S-H em tiofenóis substituídos	197
PN.109	JOSEFREDO RODRIGUEZ PLIEGO JUNIOR	Palladium-Catalyzed Nucleophilic Fluorination of Aromatic Halides Using t-BuBrettPhos Ligand: Theoretical Free Energy Profile	198
PN.110	JUDITH DE PAULA ARAUJO	A potential energy surface for the ground electronic state of CS_2 : an algebraic approach	199
PN.111	JULIA DE CARVALHO SANTOS	Simulação do espectro rotacional de rotores assimétricos de interesse astroquímico	200
PN.112	JÚLIA MARIA ARAGON ALVES	Geração de conjuntos de base para os átomos Ga-Sr utilizando o Método da Coordenada Geradora Polinomial Hartree-Fock	201
PN.113	JULIANA ANGEIRAS BATISTA DA SILVA	Estudo do Efeito Solvente nas Propriedades Ópticas Não Lineares de Derivados Poliênicos	202
PN.114	JULIO CESAR RUIVO COSTA	Chiral sensitivity in halocamphors produced by electron attachment	203
PN.115	JULIO COSME SANTOS DA SILVA	Analysis of the dynamical and structural properties of soluble part of pMMO Enzyme: A MD and QM/MM study	204
PN.116	JURACY REGIS DE LUCENA JUNIOR	Estudo computacional da reação de dissociação do hidrogênio na ligação S-H em tiofenóis clorados	205
PN.117	KAIO HEMERSSON OLIVEIRA ROMÃO	Investigação do Mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ para as Reações $\text{X} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ ($\text{X} = \text{OH}^-$, OCH_3^- e $\text{Y} = \text{Cl}$, Br)	206
PN.118	KARINE NASCIMENTO DE ANDRADE	DFT functional evaluation for dialkyltin Dialkoxide compounds	207
PN.119	KATHIA MARIA HONORIO	Estudos de energia de interação para inibidores duais de HER-2 e EGFR, potenciais candidatos ao tratamento de câncer	208
PN.120	LAIS PETRA MACHADO	Estudos teóricos da fotoisomerização de butadieno e butadieno substituído	209
PN.121	LARISSA PEREIRA NOGUEIRA MACHADO	Computational study of Pt(IV) complexes with antitumoral potential: assessment of standard reduction potential	210
PN.122	LEANDRO REZENDE FRANCO	Absorption spectroscopy of aquo/bipyridine ruthenium complexes	211
PN.123	LEONARDO BAPTISTA	Theoretical study of the aromatic nitration mechanism under combustion conditions	212
PN.124	LEONARDO BITENCOURT VETRITTI	Estados eletrônicos do ânion de 8-oxo-guanina	213
PN.125	LEONARDO LAÉRCIO DOS SANTOS	Theoretical and experimental investigation of Lewis acidity of lanthanide triflates and β -diketonate complexes	214

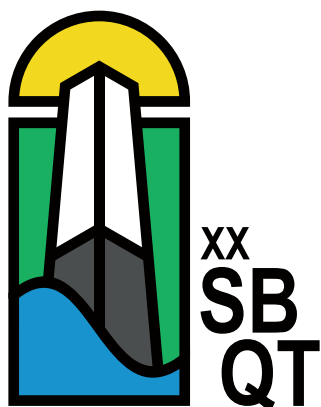
Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PN.126	LEONARDO MIGUEL FARIAS DE OLIVEIRA	Photophysics of 2,6-Diaminopurine and 2,6-Diamino-8-azapurine	215
PN.127	LETÍCIA ALVES DA SILVA	Study of antigen-antibody interaction: protein NS ₁ as an antigenic marker for differential diagnostic of diseases caused by flaviviruses	216
PN.128	LISANDRA PAULINO DOS SANTOS	Estudo teórico da pirólise do etanoato de metila	217
PN.129	LUAN GABRIEL FONSECA DOS SANTOS	Estudo teórico das reações de dimetoximetano com OH e O ₂	218
PN.130	LUCELMA PEREIRA DE CARVALHO	On the structure of dinuclear lanthanide complexes and the selectivity towards heterodinuclear species based on molecular modeling	219
PN.131	LUCIANA SCOTTI	Validação de estudos in silico de derivados 2-amino-tiofênicos potencialmente ativos contra HIV-1 pela síntese e testes biológicos in vitro	220
PN.132	LUCIANO T COSTA	On the thermodynamics, structure and dynamics properties of the mixture of [bmim][TFSI] ionic liquid and water	221
PN.133	LUIS OCTAVIO DE ARAUJO	Estudo da transição S ₁ ←S ₀ de um derivado do dicetopirrolpirrol em meio líquido	222
PN.134	LUIZ EDUARDO GOMES DA CRUZ	Elucidação da esteóreo química de um derivado do safrol através de cálculos de RMN de ¹³ C e ¹ H usando DFT e a técnica DP4	223
PN.135	LUIZ FELIPE GOMES REBELLO FERREIRA	Análise do modo de ligação dos peptídeos natriuréticos NP ₂ Casca e Lebetina no sítio ativo da enzima neprilisina humana	224
PN.136	LUIZ FELIPE GUAIN TEIXEIRA	Calibration of range-separated exchange density functionals for indirect spin-spin coupling constant calculations	225
PN.137	LUIZ FERNANDO DE ARAUJO FERRÃO	A ligação química e a tabela periódica: dos orbitais moleculares à formação de bandas	226
PN.138	MAIARA OLIVEIRA PASSOS	Efeito da substituição isotópica nas constantes de velocidade da reação de abstração de hidrogênio do metanoato de metila por O (³ P)	227
PN.139	MAICON PIERRE LOURENÇO	QMLMaterial: a quantum machine learning software for material design	228
PN.140	MARCELO ANDRÉ PETRY PONTES	How could computational chemistry aid in the design of new fuels?	229
PN.141	MARCELO MONTENEGRO RABELLO	Aplicação da plataforma CycloMolder no estudo in silico do complexo de inclusão HP-β-CD:Albendazol com diferentes estequiometrias	230
PN.142	MARCELO VIEIRA ALVES	Estudo quasiclássico das colisões C(³ P)+NO(X ₂ Π) e O(³ P)+CN(X ₂ Σ ⁺) em três superfícies de energia potencial distintas	231
PN.143	MARCUS TULLIUS SCOTTI	Similarity search, NMR visualization and prediction implemented in the Sistemax, a web-based data management of secondary metabolites	232
PN.144	MARIANA TORETTI CALDEIRA	The theoretical study of Polyurethanes polymerization using DFT	233
PN.145	MARISA CARVALHO DE OLIVEIRA	Temperature dependence on phase evolution in the BaTiO ₃ polymorphs: a first principle investigation	234
PN.146	MATEUS COSTA E SILVA BICHELS DE OLIVEIRA	Estudo cinético da reação entre o dimetil sulfeto e radicais hidroxil	235

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PN.147	MATEUS FERNANDES VENÂNCIO	A computational study of the effect of substituents on manganese porphyrins: Static Correlation and Mn-NO bond character	236
PN.148	MATEUS MACEDO QUINTANO	A new insight into the tropospheric unimolecular decomposition of chlorpyrifos and chlorpyrifos-methyl: a theoretical investigation	237
PN.149	MATEUS RIBEIRO LAGE	DFT study of structure and electronic properties of the Cu(II) azithromycin complex	238
PN.150	MATHEUS MORATO FERREIRA DE MORAES	The description of CoH using valence active space: the problem of orbital choice	239
PN.151	MAURICIO DOMINGUES COUTINHO NETO	A Conformational Investigation of Selective Aldol Reactions	240
PN.152	MAYARA DOS SANTOS MAIA	Computational studies applied to the discovery of inhibitors against Chagas disease	241
PN.153	MAYZZA MÁRCIA ARAUJO DO NASCIMENTO	Nitrosaminas bicíclicas: análise conformacional com efeito do solvente via SMD e CPCM	242
PN.154	MICHELL DE OLIVEIRA ALMEIDA	Theoretical study on the degradation of estradiol by the hydroxyl radical	243
PN.155	MILENA DE AGUIAR PEREIRA	Assessment of the basis set NMR-DKH on Computational Prediction of NMR parametrs in Pt(II)-Sn(II) complexes with Potential Catalytic Application	244
PN.156	MILENA DINIZ LESSA	Estudo dft para reações de polimerização de lactonas utilizando organocatalisadores do tipo NHC	245
PN.157	MILENA PALHARES MARINGOLO	An alternative to include diffuse functions in basis sets from polynomial generator coordinate method	246
PN.158	MURILO DE OLIVEIRA SILVA	Electron scattering by formamide, acetamide, N-methylformamide and N-dimethylformamide molecules	247
PN.159	NATÁLIA FERNANDES FROTA OLIVEIRA	Estudo da interação entre fragmentos de anticorpos e um receptor de membrana, através de simulação de dinâmica molecular	248
PN.160	NATALIA FERREIRA DE SOUSA	Prospecção baseada no ligante de derivados Imidazóis como agentes terapêuticos potenciais para a Doença de Chagas	249
PN.161	NATALIA LUSSARI VRECH	DFT como ferramenta de previsão: Estudos mecanísticos visando a reação de Heck-Matsuda mediada por complexos de níquel	250
PN.162	NATIELI ALVES DA SILVA	Potential and kinetic energy densities at the ring critical point as reactivity and regioselectivity descriptors in electrophilic aromatic substitutions	251
PN.163	NEILA CRISTINA FONSECA MACHADO	Transporte de água através da pele sob ação de campo elétrico contínuo	252
PN.164	NELSON HENRIQUE MORGON	TD-DFT aplicado no cálculo de propriedades espectroscópicas: UV-Vis, ECD e SR	253
PN.165	NEUBI FRANCISCO XAVIER JUNIOR	Supercell Calculations of the Geometry and Lattice Energy of α -Glycine Crystal	254
PN.166	NICOLA LEONE DA ROCHA	On the role of the vibrational scaling for the calculation of enthalpies of formation	255
PN.167	OSMAIR VITAL DE OLIVEIRA	Computational study of encapsulation of the ibuprofen and paracetamol in cucurbit[7]uril and β -cyclodextrin	256

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PN.168	PATRICIA R P BARRETO	Reaction Reaction of HCN ₂ (2A) and (4A) via TST	257
PN.169	PAULO AUGUSTO NETZ	Poliuretanases: estudo computacional de enzimas com potencial ação na degradação de poliuretanos	258
PN.170	PAULO HENRIQUE DE SANTANA MIRANDA	Mixed 2D-3D-QSAR study of a series of dehydroquinone dehydratase II inhibitors of helicobacter pylori	259
PN.171	PRESCILA GLAUCIA CHRISTIANINI BUZOLIN	Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de BaZrO ₃	260
PN.172	RAFAEL MAIFREDE MOTTA	Estudo teórico das propriedades estruturais e energéticas da molécula de tansulosina	261
PN.173	RAFAEL SOUZA MATTOS	Theoretical study of the photophysics of 2-amino-6-(2-thiazolyl)purine	262
PN.174	RAFAELA MOLINA DE ANGELO	Uso de ontologia em estudos de relações entre estrutura química e atividade biológica para modelos de predição	263
PN.175	RAFAELA ROMÃO DE SÁ	kcvt: um software para a previsão de coeficientes de velocidade variacionais canônicos e sua aplicação na cinética de dissociações	264
PN.176	RAILTON BARBOSA DE ANDRADE	Estabilidade de nitrosamina cíclica em nitrobenzeno: energia de barreira obtida com CPCM e SMD	265
PN.177	RÁVILLA HERRERA FERREIRA DE SOUZA	'Hartree-Fock Exchange tritration' towards accuracy of Photophysical properties in Water-Soluble Indium Complex with Ionophilic Ligands	266
PN.178	RÉGIS CASIMIRO LEAL	Estudo experimental e teórico do efeito solvatocrômico do iodo	267
PN.179	RENALDO TENORIO DE MOURA JUNIOR	The topological analysis of the chemical bond overlap density applied to organometallic systems	268
PN.180	RENAN AUGUSTO PONTES RIBEIRO	Theoretical approach for determining the relation between the morphology and surface magnetism of Co ₃ O ₄	269
PN.181	RENE FELIPE KEIDEL SPADA	Investigando a formação de moléculas orgânicas simples em ambientes astrofísicos: aplicação ao glicolaldeído	270
PN.182	RICARDO ALMIR ANGNES	Enantio- and regioselectivity of heck arylation of acyclic Enol ethers: insights from DFT analysis of carbopalladation transition state	271
PN.183	RITA YANKA PEREIRA DA SILVA	Target fishing for thiazolic active compounds against Trypanosoma brucei	272
PN.184	ROBERTA PEREIRA DIAS	P1-MOF-Rh metalo-organic framework as catalyst for olefins hydroformylation: a QM and QM/MM study	273
PN.185	ROBERTO LUIZ ANDRADE HAIDUKE	Relativistic effects on chemical kinetic parameters of the methane activation reaction by gold cations	274
PN.186	RODOLFO GOETZE FIOROT	The H ₂ S scavenging activity of 1,3,5-hexahydrotriazine explained by DFT	275
PN.187	SAMILA DA SILVA GABRIEL	Estudo computacional da reação entre o hidrogênio e o ozônio em fase gasosa	276
PN.188	SANDERSON HUDSON DA SILVA MALTA	Estudo computacional do potencial padrão de redução de aquacomplexos com íons Ce ³⁺ , Ce ⁴⁺ , Eu ²⁺ e Eu ³⁺	277
PN.189	SELMA FABIANA BAZAN	Adsorption of the [Fe(OH ₂) ₅] ³⁺ specie on the (001) chalcopyrite surface	278

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PN.190	SÉRGIO EMANUEL GALEMBECK	Compreendendo a ligação de coordenação Fe-CO	279
PN.191	SOFIA SANTOS DA SILVA	QSPR study of free energy binding prediction between drugs and β -cyclodextrin	280
PN.192	SOPHIA BEZERRA DA SILVA	Avaliação in silico do modo de ligação de ácidos orgânicos na enzima cruzaina de T. cruzi	281
PN.193	TAÍS FELICIA DE CARVALHO BANDEIRA DE ANDRADE	Computational study of 99mTechnetium NMR chemical shift	282
PN.194	TATIANE NICOLA TEJERO	Investigação da influência do β -cetoéster sobre o mecanismo de reação de Biginelli	283
PN.195	THAYNÁ BORGES DA SILVA	Estudo espectroscópico teórico e experimental de moléculas bioativas inibidores da monoaminaoxidase	284
PN.196	THIAGO GOMES MENZONATTO	Evaluation of the solvent influence on the isomerization of a substituted merocyanine dye	285
PN.197	VERLUCIA AMANDA MACHADO DE FREITAS	Espectros de infravermelho teóricos e experimental do composto dinitrato-1,5-pentanodiol	286
PN.198	VERÔNICA MARIA DO NASCIMENTO	Efeito da base Hatakeyama na etapa de transferência de prótons da reação Morita-Baylis-Hillman	287
PN.199	VICTOR AUGUSTO SANTANA DA MATA	Elastic electron scattering from cyanoacetylene (HC ₃ N)	288
PN.200	VINICIUS NUNES DA ROCHA	Multiconformacional Kinetics Study of the Ethyl Vinyl Ether + OH Reaction	289
PN.201	VINICIUS PICCOLI	Estudo da solvatação de proteínas por líquidos iônicos utilizando funções de distribuição de mínima-distância.	290
PN.202	VIRGINIA CAMILA RUFINO	Autocatalysis in organic chemistry: elucidating the mechanism of formation of aldimines in apolar solvent	291
PN.203	WALBER GONÇALVES GUIMARÃES JÚNIOR	Thermodynamics analysis of Al substitution in Fe-oxyhydroxides	292
PN.204	WALLISON DOS SANTOS DIAS	Evaluation of antithrombotic activity of sulphated flavonoids: a study of docking and molecular dynamics	293
PN.205	WASHINGTON DE ALMEIDA PEREIRA	Estudo de estrutura eletrônica dos inibidores da forma selvagem na conformação DFG-out da proteína tirosina quinase ABL	294
PN.206	WESLEY DOS SANTOS KAWAFUNE	Estudo computacional do acoplamento cruzado de fenilhidrazina e tiofenol catalisado por paládio	295
PN.207	YAICEL GE PROENZA	Solvent and surface effects on the adsorption of 5FU in ZIF-8 modeled by computational simulations	296
PN.208	YAN MARQUES HENRIQUES GONÇALVES	Reoptimization of the CH _n dispersive terms of the 2016H66 force field for compatibility with lattice-summation of Lennard-Jones interactions	297
PN.209	YSA BEATRIZ DANTAS MARINHO	Aplicação da teoria G3(MP2)//B3-SBK para cálculos de entalpia de formação de compostos de Iodo	298
PN.210	YSMAILYN SIQUEIRA COSTA	Efeitos de campo elétrico, polaridade do solvente e bond length alternation em moléculas tipo cianinas	299
PN.211	YURI ALEXANDRE AOTO	Geometry of the set of all possible Slater determinants: Finding the point that is closest to a correlated wave function	300

Código	Apresentador	Título do Trabalho	Página
PN.212	ROGÉRIO VAZ DE AZEVEDO JÚNIOR	Elucidação da perda de massa de concretos sob condições chuvosas a partir de propriedades físico-químicas	301
PN.213	CARLA GRIJÓ FONSECA	DFT investigation of acid-activated montmorillonite as adsorbent for organoarsenic molecules from oil fractions	302
PN.214	CARLA VIEIRA SOARES	Computational exploration of the catalytic degradation of sarin and its simulants by a titanium metal-organic framework	303
PN.215	LARISSA LAVORATO LIMA	Efeito da dopagem por cátions de metais de transição em Ti-MOF.	304
PN.216	PEDRO IVO RODRIGUES MORAES	Estudo da Energia e Natureza de Gap de Banda em Hidróxidos Duplos Lamelares M-Al-X onde M = Mg, Zn e X = Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , OH ⁻	305
PN.217	SERGIO RODRIGUES TAVARES FILHO	Novel 2D materials from exfoliation of layered hydroxide salts	306
PN.218	LUCIANO RIBEIRO	Estimative of the lifetime of buckyballs dimers from the solutions of the nuclear Schrödinger equation	307



RESUMOS DAS PLENÁRIAS

PLENARY ABSTRACTS



Advances and Perspectives on Mixed Quantum-Classical Dynamics

Mario Barbatti

mario.barbatti@univ-amu.fr - www.barbatti.org

Aix Marseille Univ, CNRS, ICR, Marseille – France

Keywords: Excited States, Nonadiabatic Phenomena, Theoretical Chemistry.

ABSTRACT

Electronically-excited molecular and supramolecular systems are central to diverse fields, including biology (photosynthesis, vision), health (phototherapy, imaging), and technology (photonics, photovoltaics, photocatalysis).

Upon photoexcitation, these molecules and molecular assemblies are unequilibrated systems, with multiple competing reaction pathways and time evolution spanning from few picoseconds to microseconds depending on the processes involved. Moreover, they present highly complex electronic densities and often visit geometric conformations with multireference character. Such features make their analysis challenging for both experimentalists and theoreticians, and the synergy between these fields has been the key to characterize these systems successfully.

Nonadiabatic mixed quantum-classical (NA-MQC) dynamics simulations,¹ a subfield of computational chemistry of the excited states, helps by providing insights into the physical-chemical phenomenon, delivering information for the deconvolution of experimental time-resolved data, and predicting properties before and after synthesis. Using NA-MQC dynamics, however, faces different challenges, including the development of new functionalities, reliable research protocols, efficient computational methods, integration with experimental analysis, and balanced description of the electronic correlation between different diabatic states.

In this lecture, I will present applications showing how NA-MQC dynamics can be used to investigate electronically-activated organic systems. In particular, I will discuss how recent methodological advances in NA-MQC dynamics implemented by our and other groups have been pushing the field's boundaries towards more complex systems (large molecular aggregates), unexplored phenomena (intersystem crossing, tunneling, polaritonics, dissociative electron attachment), and more precise description of the dynamics evolution (super-exchange, decoherence, quantum delocalization).

Despite this vibrant surge of new algorithms, most of NA-MQC dynamics simulations bear a significant underlying flaw, the low accuracy of their predictions. This issue, which may even lead to

qualitatively wrong assessments, is mainly caused by the downgrade of the electronic-structure levels, needed to cope with the high computational costs. I will critically appraise the field and examine new developments and perspectives that may improve the situation, including the advent of machine learning.

Sources of accuracy and precision issues in NA-MQC dynamics.

Dynamics

- Decoherence
- Nonlocal effects
- Super-exchange
- Trivial crossings

Statistics

- Number of trajectories
- Trajectory duration
- Time step
- Simple x double ensemble

Wave function

- Incomplete/unbalanced electron correlation
- Multi x single reference
- Density functional approximations
- Double and higher excitations

REFERENCES

¹ Crespo-Otero, R.; Barbatti, M. Recent Advances and Perspectives on Nonadiabatic Mixed Quantum-Classical Dynamics. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7026-7068.

ACKNOWLEDGMENTS

MB thanks the support of the Excellence Initiative of Aix-Marseille University (A*MIDEX) and the project Equip@Meso (ANR-10-EQPX-29-01), both funded by the French Government "Investissements d'Avenir" program. MB also acknowledges funding from the PRC ANR project WSPLIT (ANR-17-CE05-0005-01), the FET-OPEN project BoostCrop, and the ERC Advanced Grant SubNano.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Molecular Photochemistry Including Non-Adiabatic Couplings, Spin-Orbit Couplings, and Laser Field Interactions

Letícia González (PQ)

leticia.gonzalez@univie.ac.at

University of Vienna, Institute of Theoretical Chemistry, Währinger Str. 17, A-1090, Vienna, Austria

Keywords: photochemistry, non-adiabatic couplings, spin-orbit couplings, laser field interactions.

ABSTRACT

Light is the driving force behind a number of chemical reactions vital in biology and exploited in medicine, chemistry, and information technology. The realm of molecular photochemistry is to understand how molecular properties change when molecules are electronically excited and evolve in time. Unfortunately, modeling excited states is more complicated than ground state because potential energy surfaces of same and different multiplicity can cross, breaking the comfortable Born-Oppenheimer approximation, where reactions are assumed to take place in a single potential energy surface. Thus, simulations of excited-state dynamics require to include non-adiabatic couplings and in many cases spin-orbit couplings. Moreover, the explicit inclusion of laser fields is important to simulate real time-resolved spectroscopic experiments. In this talk I will review recent progress and strategies developed in my group to disentangle deactivation pathways related to building blocks of DNA, organic dyes and challenging transition metal complexes.



The Local Vibrational Mode Analysis - A Powerful Tool for Bond Characterization and Supramolecular Design

Elfi Kraka,¹ Yunwen Tao,¹ Wenli Zou,^{1,2} Marek Freindorf,¹ Vytor Oliveira,³ Daniel Sethio,¹ João Martins⁴
ekraka@smu.edu

¹Computational and Theoretical Chemistry Group (CATCO), Southern Methodist University (SMU), Dallas-TX, USA; ²Institute of Modern Physics, Northwest University, and Shaanxi Key Laboratory for Theoretical Physics Frontiers, Xi'an, Shaanxi, 710127, P. R. China; ³Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) São José dos Campos-SP; ⁴Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química, Universidade de Brasília (UnB) Brasília-DF

Key words: Local mode analysis, metal-ligand electronic parameter (MLEP), weak and strong π interactions, chemical interactions in periodic systems and crystals, bonding in metal organic frameworks

INTRODUCTION

Modern vibrational spectroscopy is more than just an analytical tool. Information on the electronic structure of a molecule, the strength of its bonds, its geometry, and its conformational flexibility is encoded in the normal vibrational modes. However, normal vibrational modes are generally delocalized hindering the direct access to this information. The local vibrational mode analysis¹ solves this problem via a mass-decoupled equivalent of the Wilson equation of spectroscopy, leading to local mode properties, which are associated with internal coordinates such as bond lengths, bond angles, and dihedral angles, curvilinear coordinates, puckering coordinates, etc. Normal modes can be decomposed into local mode contributions leading to the detailed analysis of an IR/Raman spectrum. This protocol can be easily applied after a routine quantum chemical calculation of vibrational frequencies but also to measured frequencies with moderate computational costs.

METHODS

We will discuss in this talk i) how local vibrational force constants can serve as a direct measure of metal-ligand bonding predicting the catalytic activity of metal complexes;²⁻⁴ ii) present a new protocol for the assessment of weak and strong π interactions and iii) show how the local mode analysis of periodic systems opens a new avenue for the characterization of solid-state vibrational spectra and bonding in materials.⁵ Software used: GAUSSIAN16, CRYSTAL and VASP for the electronic structure calculations, COLOGNE19 for the local mode analysis.

RESULTS AND CONCLUSIONS

- Introduction of the metal ligand electronic parameter (MLEP) as a quantitative measure of metal ligand bonding.
- Derivation and application of curvilinear coordinates for the description of π interactions in

van der Waals complexes and metal sandwich compounds.

- Design of new metal organic frameworks (MOF)s filled with halogens, see Figure 1.

In summary, the local vibrational mode analysis provides an efficient tool for decoding the wealth of electronic structure information hidden in vibrational spectra, opening new possibilities for the rational design of molecules and their chemical reactions.

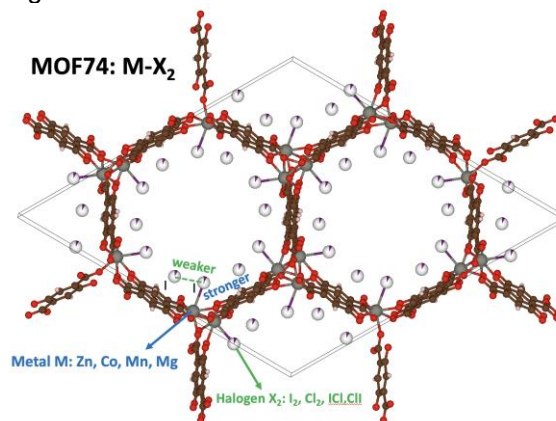


Figure 1: General trend of M-X versus X_2 interactions in metal-halogen MOF74 as revealed by the local mode analysis.

REFERENCES

1. W. Zou, R. Kalescky, E. Kraka, and D. Cremer, J. Chem. Phys. 137, 084114 (2012)
2. D. Cremer and E. Kraka, Dalton Trans., 46, 8323 (2017)
3. Y. Li, V. Oliveira, C. Tang, D. Cremer, C. Liu, and J. Ma, Inorg. Chem., 56, 5793 (2017)
4. M. Makos, M. Freindorf, D. Sethio, and E. Kraka, Theor. Chem. Acc., 138, 76-1-76-18 (2019)
5. Y. Tao, W. Zou, D. Sethio, N. Verma, Y. Qiu, C. Tian, D. Cremer, and E. Kraka, J. Chem. Theory Comput., 15, 1761 (2019)

ACKNOWLEDGMENT

This work has been financially supported by NSF grant CHE146906, Chinese grant NSFC21673175; FAPESP grants 2017/07707-3 and 2018/13673-7, CNPq grants 307052/2016-8 and 404337/2016-3, FAPD grants 31945.13092018 and 0193.001642/2017 and CNPq grant 310071/2018-6

Unveiling the chemical reactivity of sulfide mineral surfaces in the presence of water and oxygen.

Hélio A. Duarte (PQ).

helioaduarte@gmail.com;

¹Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica – GPQIT, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, Brazil.

Key-words: DFT, Plane waves, sulfide minerals, oxidation mechanism.

ABSTRACT

Modeling chemical reactions that occur in the solid/water interfaces is challenging. A realistic model of the solid/water interface must include aspects such as surface reconstruction, defects in the solid, water dissociation, pH and ionic strength.

We have successfully modelled the oxidation mechanism of pyrite, FeS₂, (Fig 1a) in the presence of water and oxygen using Density Functional/Plane Waves calculations¹. Pyrite oxidation is an important environmental issue related to the mining of noble metals such as gold, copper and uranium. The oxidation of sulfide minerals leads to the formation of sulfuric acid contributing to the acidification of aquifers and, hence, the remobilization of heavy metals to the environment. We have shown that the adsorbed water on the surface has an important role participating in the oxidation process through an intricate sequence of reactions that can be summarized as shown in the Fig. 2. The experimental results are now adequately understood in terms of our proposed oxidation mechanism.

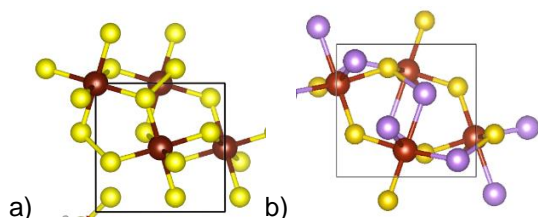


Figure 1. Structure of a) pyrite and b) arsenopyrite. Sulfur in yellow, arsenic in blue and iron in red.

The arsenopyrite, FeAsS (Fig. 1b) is normally found associated to pyrite. The presence of the arsenic replacing one of the sulfur atoms have been subject of debate. It is shown that the presence of the As in the pyrite structure, will avoid some of the necessary steps to oxidize the arsenopyrite favoring its oxidation². Furthermore, the pyrite/arsenopyrite interface form a galvanic pair that promotes the oxidation of the arsenopyrite with respect to the

pyrite³. The stability and the band offset of the pyrite/arsenopyrite interface explains why the pyrite favors the oxidation of the arsenopyrite.

The sulfur oxidation due to the reconstruction of the chalcopyrite (CuFeS₂) surface⁴ with the formation of sulfide dimer and the formation of two dimensional crystal covellite (CuS) will be also discussed⁵.

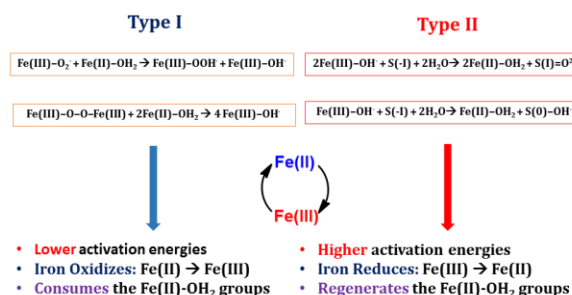


Figure 2. The types of reactions that occur on the pyrite surface in the presence of water.

Recently, we have developed a methodology to provide reliable SCC-DFTB parameters for describing the water liquid and solids⁶. Large scale calculations are now possible to model the solid/water interface using the self-consistent charge-density functional-tight binding method (SCC-DFTB). Preliminary results will be briefly discussed.

REFERENCES

- ¹ E. C. Dos Santos, J. C. M. Silva, H. A. Duarte, J. Phys. Chem. C 120 (2016), 2760.
- ² E. C. Dos Santos, M. P. Lourenço, L. G. M. Pettersson, H. A. Duarte, J. Phys. Chem. C, 121 (2017) 8042.
- ³ J. C. M. Silva, E. C. dos Santos, H. A. De Abreu, T. Heine, H. A. Duarte, J. Phys. Chem. C. 121 (2017), 26887.
- ⁴ G. F. de Lima, H. A. Duarte, L. G. L. Pettersson, J. Phys. Chem. C, 122 (2018), 20841.
- ⁵ A. L. Soares Jr., et al., 2D Materials, 41 (2017), 0150041.
- ⁶ M. P. Lourenço, M. C. da Silva, A. F. Oliveira, M. C. Quintão, H. A. Duarte, Theor. Chem. Acc., 135:250 (2016).

ACKNOWLEDGEMENTS

CNPq, CAPES, FAPEMIG, RENOVAMin, INCT-ACQUA.



Why and how to perform efficient multireference calculations for polycyclic aromatic hydrocarbons

Hans Lischka

hans.lischka@univie.ac.at

Department of Chemistry and Biochemistry, Texas Tech University, Lubbock, Texas 79409, United States; School of Pharmaceutical Sciences and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China

Keywords: Biradicaloid, Diindenoacenes, Pyrenes, Excimers, Stokes shift.

INTRODUCTION

The study of the properties and reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with biradicaloid character is important in materials science due to their unique electronic nature. Because of the low energy gaps occurring in biradical PAHs, they appear to be prime candidates for use in molecular electronic and spintronic devices, battery technology, nonlinear optical devices, and singlet fission materials. PAHs have also attracted attention as building units of carbon dot structures (CDs) which include graphene quantum dots (GQDs) and carbon quantum dots (CQDs).

In this talk, two questions will be discussed: (i) the biradicaloid character of PAHs using diindenoacenes as example (Scheme 1) and (ii) the possible origin of the large Stokes shifts occurring in carbon dots. The biradicaloid systems are characterized by strongly unpaired densities which cannot be described by a closed shell determinant. Multireference (MR) methods provide a reliable and balanced way to treat these problems and also the general description of excited states. Comparison with single reference (SR) methods and density functional theory (DFT) will be given as well.

METHODS

The calculations have been performed by three types of calculations. The multireference averaged quadratic coupled-cluster (MR-AQCC)¹ method and COLUMBUS² has been used for the diindenoacene calculations and the DFT/MR configuration interaction (MRCI) method³ for the calculation of excited states of PAHs. The second-order algebraic diagrammatic construction (ADC(2))⁴ and time-dependent (TD) DFT calculations have been performed also.

RESULTS

The unique characteristics of idenofluorenes have been extensively targeted for investigation and utilization. The cis and trans orientations (Scheme 1) of diindenofluorenes play a significant role for the

formation of the biradical character exhibited by these compounds.



Scheme 1. Trans and cis-diindenoacenes, $n = 1 - 4$.

The biradical character of these species was characterized using the singlet/triplet splitting energies (ΔE_{S-T}) and the unpaired electron density. As an example, the unpaired densities (Figure 1) show the strongly enhanced biradicaloid character for the cis structures.

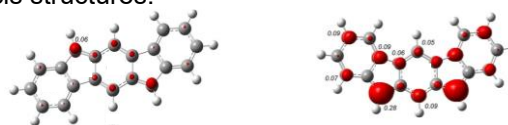


Figure 1. Unpaired density for trans (left) and cis (right) diindenoacene, $n = 1$.

Concerning the Stokes shift observed in the fluorescence spectra of CDs, model calculations on pyrene and coronene and circular extended systems have been performed for monomers and stacked dimers^{5,6} using DFT/MRCI as reference method, and with ADC(2) and TD-DFT methods for comparison. The shifts in UV spectra and fluorescence data will be discussed in detail.

CONCLUSIONS

For the trans structure of the diindenoacenes, the ground state was found to be always singlet, with the triplet state becoming increasingly thermally accessible with increasing number of core rings. The cis case is different. The ΔE_{S-T} values start at much smaller level and the triplet state is lower than the singlet for the larger members in the series.

REFERENCES

- ¹ P. G. Szalay, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 1993, 214, 481.
- ² H. Lischka, T. Müller, P. G. Szalay, I. Shavitt, R. M. Pitzer, R. Shepard, R., Wiley Interdisc. Rev. Comput. Mol. Sci. 2011, 1, 191.
- ³ S. Grimme, M. Waletzke, J. Chem. Phys. 1999, 111, 5645
- ⁴ A. B. Trofimov and J. Schirmer, J. Phys. B, 1995, 28, 2299.
- ⁵ B. Shi, D. Nachtigallová, A. J. A. Aquino, F. B. C. Machado, and H. Lischka, J. Phys. Chem. Lett. 2019, 10, 5592.
- ⁶ B. Shi, D. Nachtigallová, A. J. A. Aquino, F. B. C. Machado, and H. Lischka, PhysChemChemPhys 21 (2019) 9077



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Like charges repel, but what if it's all balls?

Peter R. Taylor¹

pete@tju.edu.cn

¹Health Science Platform Tianjin University Tianjin, CHINA

ABSTRACT

The $(C_{59}N)_2$ azafullerene dimer and its dianion have both been observed in experiment, from which it has been deduced that the bond between the two balls is very weak in the neutral dimer, and therefore that the dianion is at best metastable due to Coulomb repulsion between the balls. However, mass-spectrometric measurements clearly show that the dianion is stable to dissociation. These species have been tackled using high-level multiconfigurational-quantum-chemical calculations, which as we will demonstrate confirm that both the neutral dimer and its dianion feature strong ball-ball bonds. Both qualitative and quantitative aspects of the bonding and the electron affinities will be discussed.

Ligand-protected Gold Clusters. Optical and Excited State Properties from Calculations

Alvaro Muñoz-Castro

alvaro.munoz@uautonoma.cl; (correspondence author) www.amclab.cl / @amclabs

Grupo de Química Inorgánica y Materiales Moleculares, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Chile, El Llano Subercaseaux 2801, Santiago, Chile

Keywords: Optical properties; Gold clusters; Excited state properties; Emission; Bonding;

ABSTRACT

Superatoms are a class of atom clusters representing an entirely new family with great potential as building blocks for nanomaterials with desired properties.^{1,2} Currently, a vast amount of research has been devoted to the synthesis and understanding of gold nanoclusters, where a controlled growth of atomically precise structures bearing a determined number of metal centers has been successfully achieved. These structures are typically obtained as a central gold cluster (core) embedded in a protecting layer made by different ligands, highlighting the use and versatility of thiolate ligands, besides other protecting ligands, highlighting interesting luminescent properties.^{2,3}

The intrinsic electronic and structural characteristics of the core stand for the stability of the overall cluster, owing to the discrete electronic shell structure accounted by the superatom concept.² The bonding properties between the core and the ligands will be explored, involving both ground- and excited-states, which allows studying the origin of their optical properties. Here, we will discuss the luminescent and structural properties of trimeric gold clusters and larger systems derived from $[\text{Au}_{13}\text{Cl}_2(\text{dppe})_5]^{3+}$, denoting the change in the bonding capabilities of gold-gold bonds between both ground and excited states.⁴ The advantages of introducing carbene ligands will be evaluated. In addition, different ligand-protected structures composed by Au_2 and Au_3 will be discussed in order to predict their dual luminescent behavior, probed experimentally.⁵

We expect to this proposed research will be useful for further design and evaluation of ligand-protected gold clusters in different optical applications prior to engaging in explorative synthesis efforts. In addition, the role of relativistic effects in gold luminescent properties will be accounted.⁶

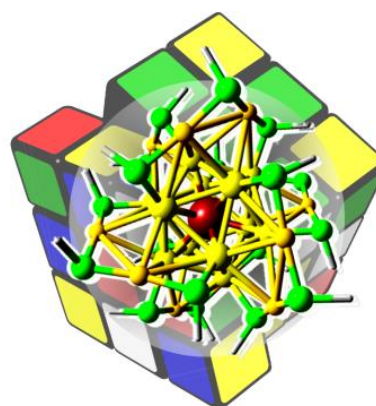


Figure 1. Schematic figure of a ligand-protected gold superatom, accounting for the multiple options to tune or vary their composition and properties.

REFERENCES

- 1 S. A. Claridge, A. W. Castleman, S. N. Khanna, C. B. Murray, A. Sen and P. S. Weiss, Cluster-assembled materials., *ACS Nano*, 2009, **3**, 244–255.
- 2 T. Tsukuda and H. Häkkinen, *Protected Metal Clusters: From Fundamentals to Applications*, Elsevier, 2015.
- 3 C. M. Aikens, Origin of Discrete Optical Absorption Spectra of M 25 (SH) 18 – Nanoparticles (M = Au, Ag), *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 19797–19800.
- 4 A. Muñoz-Castro, Potential of N-heterocyclic carbene derivatives from $\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2$ gold superatoms. Evaluation of electronic, optical and chiroptical properties from relativistic DFT, *Inorg. Chem. Front.*, 2019, DOI:10.1039/C9QI00513G.
- 5 P. Ai, M. Mauro, A. A. Danopoulos, A. Muñoz-Castro and P. Braunstein, Dual Emission of a Cyclic Hexanuclear Gold(I) Complex. Interplay between Au 3 and Au 2 Ligand-Supported Luminophores, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 915–921.
- 6 D. Macleod-Carey, G. F. Caramori, R. Guajardo-Maturana, D. Paez-Hernandez, A. Muñoz-Castro and R. Arratia-Perez, Advances in bonding and properties of inorganic systems from relativistic calculations in Latin America, *Int. J. Quantum Chem.*, 2019, **119**, e25777.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by FONDECYT 1180683.



Exploration of Molecular Recognition Processes Using Machine Learning

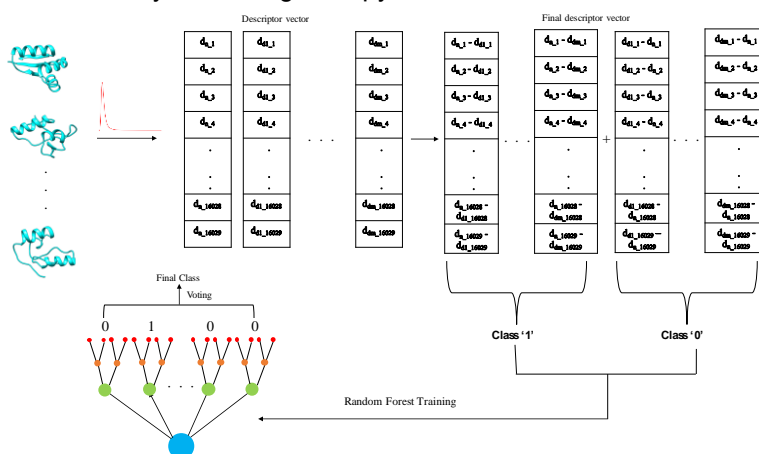
Kenneth M. Merz, Jr.*

kmerz1@gmail.comJoseph Zichis Chair in Chemistry, Department of Chemistry and the Department of Biochemistry and Molecular Biology,
Michigan State University, 578 S. Shaw Lane, East Lansing, MI 48824-1322.

Keywords:

ABSTRACT

Ligand and structure-based drug design (LBDD and SBDD) tools and approaches serve as a foundation technology in drug discovery, design and optimization. In this presentation, we will discuss what drives the use of, in particular, computational LBDD and SBDD tools in an endeavor that is at its core experimental. Docking (so-called “posing”) calculations coupled with binding free energy estimates (scoring) has emerged as a key technology in SBDD. Docking and scoring methods have steadily improved over the years, but remain a challenge because of the extensive sampling that is required, the need for accurate scoring functions and difficulties encountered in accurately estimating entropy effects.



Scheme 1. Protocol used to build up the Random Forest model

To address these issues free energy perturbation methods, first described in the context of SBDD in the late 1980's, has enjoyed a renaissance and will be briefly discussed. To further address these issues, we have been developing a number of novel strategies in our laboratory. In particular, we will describe the use of machine learning (ML) techniques (See Scheme 1) to discriminate between native and non-native protein structure and native and non-native poses for protein-ligand complexes. Specifically we use a knowledge-based derived potential or a physics-based potential function (e.g., an AMBER force field) combined with Random Forest ML techniques to derive models that excel at these tasks. Interestingly, we find that the strength (or well depth) of the potential function interaction plays only a minor role in the capability of the derived models and that what is important is the location of the potential minima. We will describe the results of our ML studies and discuss the future role ML and deep learning techniques will play to address problems of this type.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

The Hidden Complexity of Lanthanide Complexes

Alfredo Mayall Simas (PQ) and Frederico T. Silva(PG)

simas@ufpe.br

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Keywords: Lanthanide complexes, stereoisomerism, luminescence.

INTRODUCTION

Lanthanide trivalent ions, the most common ionic metal center in lanthanide complexes, can be regarded as spherically symmetric electron densities of charge +3e. This is due to the electronic configuration of these ions that can be approximated as being $[\text{Xe}]4f^n$, with n varying from 0 in La^{3+} to 14 in Lu^{3+} . Their electron densities do indeed appear spherical because the inner $4f^n$ subshell ends up being shielded by the outermost $5s^2 5p^6$ closed subshells. As a result, lanthanide ions can be conceptually viewed as charged noble atoms that are coordinated by ligands through interactions that are essentially electrostatic, spherically symmetric and therefore with no preferential directionality. So much so that they can be coordinated by as many ligands as can be stereochemically accommodated around them, subject to restrictions of charge and mass balance during their syntheses. As a consequence, coordination numbers in lanthanide complexes range from 2 to 12. A fascinating aspect of lanthanides is that, due to their uniquely shielded $4f^n$ subshell, they display a myriad of different physical properties, such as luminescence and various magnetic features that lead to several uses.

IN SEARCH OF AN UNDERSTANDING

Our first attempt at describing the coordination of trivalent lanthanide ions was the Sparkle Model, where the metal ion was replaced by a point of charge +3e superimposed by a repulsive potential of the form $\exp(-ar)$, where a accounts for the size of the ion. The sparkle model was subsequently embedded into several semiempirical models such as AM1, PM3, PM6, PM7, and RM1. Later a complete and more refined model, with the lanthanide neutral atom being represented by a semiempirical basis set, comprised of $5d 6s 6p$ orbitals with three electrons, was introduced as the RM1 model for the lanthanides. These models allowed us to employ techniques of augmented intelligence to help develop new theoretical concepts, such as the luminescence boost by mixing ligands, that led to the design of more luminescent europium and samarium complexes. At the same time, they helped us reduce the elapsed time of the syntheses to minimum values and with greater synthetic yields.

THE HIDDEN COMPLEXITY

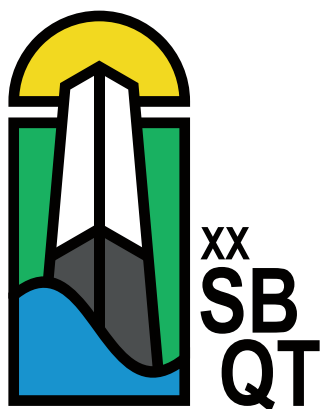
By using Pólya's theorem which merges combinatorial analysis with group theory, we recently uncovered that, beneath the apparently uncomplicated bonding of lanthanide complexes, there lies a hitherto unacknowledged complexity: stereoisomerism and, within it, coordination chirality. As an example, if a theoretician wants to optimize the geometry of a common complex, such as $[\text{Ce}(\text{fdh})_4]^-$, which starting geometry should be used? We showed that there are 349 possible geometries of unique stereoisomers to be considered, 304 of which form 152 chiral pairs, and the remaining 45 is achiral. Depending on the complex, thousands of structures would have to be considered. And it is presently impossible for someone to build them all, one by one by hand, with at least a reasonable assurance that all have been reckoned with. We further showed that chirality in complexes of higher coordination numbers is very hard to detect, leading to the possible report of erroneous structures in crystallographic databases. Chirality is relevant because, when luminescent, chiral lanthanide complexes may emit left and right circularly polarized light of different intensities, sometimes with very high dissymmetry factors. Based on these results we further introduced the concept of random coordination ratios, RCRs, for lanthanide complexes that describe the relative probabilities of occurrence of subsets of stereoisomers of same-symmetry point groups in the limiting situation when energetic effects are equivalent. RCRs are useful for the interpretation of experimental data, such as reaction yields and spectra of complexes. Finally, we devised an unambiguous algorithm for the identification of the complete stereochemistry of a given coordination polyhedron and advanced a novel notation that can be regarded as a generalization of the R/S notational system, being naturally capable of revealing the chirality and absolute configuration of a given coordination compound.

REFERENCE

¹ F. Silva, S. Lins e A. Simas, *Inorg. Chem.* 2018, 57,17,10557.

ACKNOWLEDGMENTS

CNPq, FACEPE, PRONEX, CAPES.



RESUMOS DAS PALESTRAS

KEYNOTE LECTURE ABSTRACTS



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Modelling of Fe(II)-porphyrines in an isolated state and adsorbed at graphene and N-doped graphene

Dana Nachtigallova

dana.nachtigallova@uochb.cas.cz

Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, v.v.i., Flemingovo nám. 2, 16610 Prague 6, Czech Republic; Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University, 77146 Olomouc, Czech Republic

Keywords: Fe(II)-porphyrines, spin states, DMRG calculations, Mossbauer spectroscopy; SQUID measurements, AFM spectroscopy

ABSTRACT

Iron(II) porphyrines are important molecular systems with potential applications in the fields of electrocatalysis, magnetic switching, electrochemical sensing, and phototheranostics. Despite importance of electronic properties of these systems in the above mentioned applications, the ground-state character of these systems is still questioned. The presentation will discuss both, computational and experimental aspects to correctly define the multiplicity of the ground state. Results of calculations on small Fe(II)-porphyrin model based on the multireference DMRG method will be discussed in connection with a combined computational-experimental study of Fe(II) phthalocyanine using Fe⁵⁷ Mössbauer spectroscopy, DMRG and DFT calculations.¹ The control over the spin state of this system by its positioning on N-doped graphene will be demonstrated on results obtained with high-resolutions atomic force microscopy combined with the results of multi-reference MCSCF and DFT calculations.²

REFERENCES

- ¹D. Nachtigallova, A. Antalík, R. Lo, R. Sedlak, D. Manna, J. Tuček, J. Ugoletti, L. Veis, O. Legeza, J. Pittner, R. Zboril, P. Hobza, CHEMISTRY-A EUROPEAN JOURNAL, 2018, 24, 13413.
- ²B. de la Torre, M. Svec, P. Hapala, J. Redondo, O. Krejci, R. Lo, D. Manna, A. Sarmah, D. Nachtigallova, J. Tuček, P. Blonski, M. Otyepka, R. Zboril, P. Hobza, P. Jelinek, Nature Comm. 2018, 9, Art. Number 2831.

ACKNOWLEDGMENTS

Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czech Academy of Sciences (RVO: 61388963), GACR Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, ERC consolidator grant from the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme, Operational Programme Research, Development and Education-European Regional Development Fund.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

NAMD goes quantum: investigating complex enzymatic mechanisms with hybrid QM/MM MD methods

Rafael C. Bernardi (PQ)

rcbernardi@ks.uiuc.edu

Beckman Institute for Advanced Science and Technology, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL – 61801, USA

Quantum mechanics (QM) governs the molecular world, and even though molecular mechanics (MM) can reproduce many relevant biological phenomena at molecular level, only the former can give us a complete and accurate understanding of many biochemical processes. Combining QM and MM, in what is called a QM/MM method, has been the main employed route to study processes that cannot be explained by pure MM. NAMD, one of the most employed software for classical molecular dynamics (MD) simulations, is well-known for its capabilities to study very large (over 100 million atoms) and complex biological systems. Taking advantage of the seamless integration between NAMD and the visualization, setup and analysis software VMD, we developed a comprehensive QM/MM suite that goes beyond of what other largely employed MD software is capable. Our QM/MM suite includes a new interface to QM software in NAMD, new orbital visualization tools in VMD and a new QwikMD module for preparing, running and analyzing QM/MM simulations. The NAMD QM/MM interface permits the simulation of an unlimited number of QM regions, full integration to the vast collection of methods in NAMD, including steered molecular dynamics and enhanced sampling methods. Additionally, a reaction-oriented biased simulation method was introduced, allowing for quick studies of possible reaction mechanisms. In my presentation, I will demonstrate this new QM/MM suite, and also how a protocol that includes steered molecular dynamics, string method, and adaptive biasing force method was employed to investigate the mechanism of multi-step enzymatic reactions.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Interlayer Exciton Transport Modulated by Twist-Angle-Dependent Moiré Potentials in WS₂-WSe₂ Heterobilayers

Long Yuan¹, Biyuan Zheng², Jens Kunstmann³, Thomas Brumme⁴, Agnieszka Beata Kuc,^{5,6} Chao Ma², Shubin Deng¹, Daria Blach¹, Anlian Pan², and Libai Huang¹

a.kuc@hzdr.de

¹Department of Chemistry, Purdue University, USA; ²Key Laboratory for Micro-Nano Physics and Technology of Hunan Province, College of Materials Science and Engineering, Hunan University, People's Republic of China; ³Theoretical Chemistry, Department of Chemistry and Food Chemistry, TU Dresden, Germany; ⁴Wilhelm-Ostwald-Institute for Physical and Theoretical Chemistry, Leipzig University, Germany; ⁵Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Abteilung Ressourcenökologie, Leipzig, Germany; ⁶Department of Physics & Earth Science, Jacobs University Bremen, Germany

INTRODUÇÃO

The nanoscale periodic potentials introduced by moiré patterns in semiconducting van der Waals heterostructures provide a new platform for designing exciton superlattices. To realize these applications, a thorough understanding of the localization and delocalization of interlayer excitons in the moiré potentials is necessary. Here, we investigated interlayer exciton dynamics and transport modulated by the moiré potentials in WS₂-WSe₂ heterobilayers using experiments and theory. Experimental results verified the theoretical prediction of energetically favorable K-Q interlayer excitons and unraveled exciton-population dynamics that was controlled by the twist-angle-dependent energy difference between the K-Q and K-K excitons. Spatially- and temporally-resolved exciton-population imaging visualized exciton localization by twist-angle-dependent moiré potentials of ~100 meV and exciton delocalization by strong many-body interactions at densities >10¹² cm⁻².

MÉTODOS

Simulation methods: The moiré potentials were calculated by considering different stacking configurations of the heterobilayers. The configurations were structurally optimized using density-functional theory as implemented in the ADF-BAND software. The PBE exchange-correlation functional was used together with the valence triple-zeta polarized basis sets composed of Slater-type and numerical orbitals. Relativistic effects, like spin-orbit coupling, were taken into account by employing the scalar Zero Order Regular Approximation. The van der Waals interactions were accounted for using the D3 correction together with the Becke-Johnson damping function as proposed by Grimme.

RESULTADOS

The studied heterobilayers have two stacking orientations with twist angles of $\theta = 0^\circ$ and 60° , which are energetically favorable in the modified

two-step CVD growth. Both structures have type-II band alignment, resulting in the formation of spatially-indirect interlayer charge-transfer excitons, with electrons and holes residing in the WS₂ and WSe₂ layers, respectively. The lowest-energy transition is always K-Q and therefore K-Q interlayer excitons are expected to represent the ground state instead of the more commonly discussed K-K excitons. The spatial variations of the moiré potential for 0° are much stronger (deep potential) than for 60° (shallow potential). Thus, two predictions can be made based on the DFT calculations: (i) the population dynamics of the K-K and K-Q excitons should be affected by the twist-angle-dependent energy difference between the two transitions; and (ii) the twist-angle-dependent moiré potentials should lead to different degrees of localization of the interlayer excitons in both systems. The validation of both predictions will be discussed in this presentation.

CONCLUSÕES

The localization and delocalization of the interlayer excitons presented here have important implications for the potential applications of heterostructures; for long-range transport, more delocalized interlayer excitons are preferred and, therefore, deep moiré potentials should be avoided. On the other hand, for applications, such as, quantum emitters, deep moiré potential should be preferred, to localize excitons. We also stress that K-Q interlayer excitons are the ground state instead of the commonly assumed K-K excitons and should be considered when discussing interlayer excitons in the WS₂-WSe₂ systems.

REFERÊNCIAS

This paper is under revision.

AGRADECIMENTOS

ZIH Dresden for computational support; DFG GRK 2247/1 for financial support.



Dipole moment derivative models for electronic structure: Beyond point charges

Leonardo J. Duarte and Roy E. Bruns*

bruns@unicamp.br; (correspondence author)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas, SP

Keywords: atomic charges, atomic dipoles, charge transfer, dipolar polarization, infrared intensities.

INTRODUCTION

Simple atomic charge models have been shown to be inadequate for determining accurate values of infrared fundamental intensities of gas phase molecules. A static charge, intermolecular charge transfer and dipolar polarization model has been developed in recent years by our group that provides accurate values of infrared intensities of gas-phase molecules within numerical error of those calculated directly from the electronic density determined by quantum methods¹⁻³.

METHODS

Atomic charges and atomic dipoles are determined using the Quantum Theory of Atoms in Molecules⁴ (QTAIM) from the electronic densities of B3LYP/6-311++G(3d,3p) DFT results for substituted benzenes and the QCISD/aug-cc-pVTZ level for the boron halides. Calculations were carried out using the GAUSSIAN09, Placzek and AIMALL programs. The machine learning Scikit-Learn python program was used for similarity transference for the boron halides.

RESULTS

B3LYP/6-311++G(3d,3p) out-of-plane substituted benzene intensities agree with those determined from the experimental infrared spectra of the Pacific Northwest National Laboratory⁵ within 8.7 km mol⁻¹ or about 2% of the intensity range. A model containing only equilibrium charge and dipolar polarization terms reproduces the twenty three B3LYP intensities by 6.0 km mol⁻¹ and in excellent agreement with the experimental intensities. The hydrogen atomic charge term is very small with the carbon atom polarizations accounting for 96% of the dipole moment derivative vector norm⁶.

A charge – dipolar polarization model for the intensities of sixteen out-of-plane boron halide vibrations is in excellent agreement with those determined from the QCISD/aug-cc-pVTZ wave functions. Both static atomic charge and dipolar polarizations are important for accurately modeling the intensities obtained from the QCISD/aug-cc-pVTZ calculations. Direct transference of atomic charge and polarization contributions from a training set of

eight molecules resulted in a 15.5 km mol⁻¹ that is 45% of the average intensity of the boron halides. The use of a decision tree machine learning technique with tree optimization carried out with the training set and applied to the test set molecules resulted in a 3.6% error for the test set molecules and 0.57% error for the training set molecules.

CONCLUSIONS

Direct transference of the charge and dipolar polarization parameters provides accurate intensity values for the substituted benzenes owing to the similar chemical environments of the out-of-plane CH bending bonds. However the boron halides have much more polar environments with large variations in the electronegativities of the halogen substituents. Similarity transference using decision tree machine learning techniques allows a selection of charge and polarization parameters for test set molecules that are most appropriate for these different chemical environments.

REFERENCES

- 1 R. L. A. Haiduke, R. E. Bruns, J. Phys. Chem. A (2005) 109, 2680.
- 2 A. F. Silva, W. E. Richter, H. G. C. Meneses, S. H. D. M. Faria, R. E. Bruns, J. Phys. Chem. A, (2012) 116, 8238.
- 3 A. F. Silva, W. E. Richter, A. B. M. S. Bassi, R. E. Bruns, Pyhs. Chem. Chem. Phys. (2015) 17, 30378.
- 4 R. F. W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- 5 S. W. Sharpe, T.J. Johnson, R. L. Sams, P. M. Chu, G. C. Roderick, P. A. Johnson, Appl. Spectrosc. (2004) 58 1452.
- 6 L. J. Duarte, R. E. Bruns, J. Phys. Chem. A (2018) 122 9833.

ACKNOWLEDGMENTS

L.J. D. thanks São Paulo's FAPESP for a Ph. D. Fellowship, 2017/22741-3. R. E. B. acknowledges FAPESP for funding through grants 2009/09678-4 and 2018/08861-9 and also thanks Brazil's CNPq for a research fellowship, 304518/2014-0.

Fotossensibilizadores: aplicações biológicas e materiais conversores de energia

Paula Homem-de-Mello (PQ)*, Esther M. C. de Lima (IC), Fabrício De Carvalho (PG), Felipe César Torres Antonio (PG), Fernanda Bettanin (PQ), Jhonathan Rosa de Souza (PG), Mateus Zanotto (IC), Michele Ap. Salvador (PQ), Cleiton D. Maciel (PQ), Yuri A. Aoto (PQ), Mauricio D. Coutinho-Neto (PQ)

*paula.mello@ufabc.edu.br

ABCSim, Centro de Ciências Naturais e Humanas (CCNH), Universidade Federal do ABC (UFABC)

Palavras Chave: Fotossensibilizadores, Teoria do Funcional da Densidade, Terapia Fotodinâmica, Células Solares.

INTRODUÇÃO

Corantes são moléculas extremamente versáteis utilizados para as mais diversas aplicações, desde tingimento de tecidos até dispositivos electrocrômicos ou no tratamento de câncer.

Em colaboração com grupos experimentais, nosso grupo tem procurado auxiliar no entendimento dos processos de transferência de energia promovidos por esses fotossensibilizadores, bem como no design de novas moléculas para essas diferentes aplicações.¹⁻⁶

MÉTODOS

Tendo em vista o grande número de moléculas estudadas, temos utilizado a teoria do funcional da densidade dependente e independente do tempo para obter diferentes propriedades estruturais e eletrônicas tanto para o estado fundamental quanto para o estado excitado. Para alguns compostos, fez-se necessária ainda a determinação das barreiras de transferência de próton no estado excitado. Diferentes funcionais foram testados.

Para alguns casos, temos utilizado também simulações de dinâmica molecular, especialmente para o estudo de agregação e interação com o solvente e, então, realizado simulações QMMM sequenciais.

RESULTADOS

O estudo de diferentes fotossensibilizadores será apresentado. Procuraremos mostrar as propriedades que se mostraram relevantes para o entendimento dos mecanismos de transferência de energia, seja em aplicações ligadas à terapia fotodinâmica quanto de células solares. A estratégia envolve a

substituição de diferentes grupos a estruturas baseadas em: fenotiazinas, xantenos, porfirinas, ftalocianinas e derivados trifenílimidazólicos.

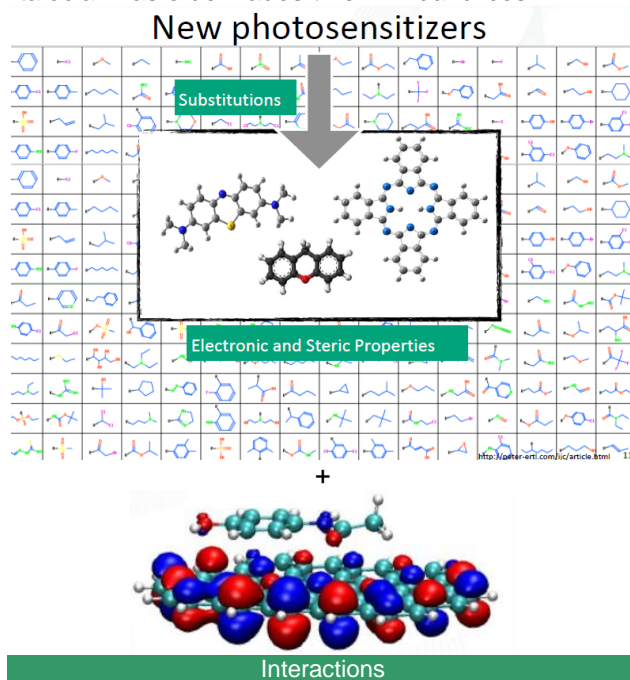


Fig. 1. Esquema ilustrando o estudo sistemático para o design de diferentes fotossensibilizadores.

REFERÊNCIAS

- 1 De Carvalho, F. *et al.* *Molecules*, 2018, 23, 1231.
- 2 Bettanin, F. *et al.* *Chem Bio & Drug Design*, 2017, 89, 207
- 3 Sousa, C. P. *et al.* *Sensors and Actuators. B, Chemical*, 2017, 240, 417.
- 4 Bettanin, F. *et al.* *J. Photochem Photobio A-Chemistry*, 2017, 344, 42.
- 5 De Souza, T *et al.* *JBCS*, 2018, 29, 1199.
- 6 Aono, C. M. *et al.* *J. Phys. Chem.*, 2018, 122, 27256.

AGRADECIMENTOS

CNPq, CAPES e FAPESP.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Oligonucleotide Aptamers for Therapeutic and Biotechnology Applications: Challenges and Possibilities

Terry P. Lybrand*

terry.p.lybrand@vanderbilt.edu

Vanderbilt University, Department of Chemistry & Center for Structural Biology, Box 351822, Nashville, TN 37235 USA

Keywords: RNA, Aptamers, Molecular Recognition, QM/MM.

ABSTRACT

Aptamers are short peptide or oligonucleotide molecules that bind selectively to a target molecule, such as a protein or small organic molecule. RNA aptamers are particularly interesting, as there are standard techniques that allow development of RNA aptamers with exquisite target selectivity that rivals the best antibodies. Unfortunately, these RNA aptamers often exhibit weak binding **affinity** for their selective target, and small RNA molecules are also readily degraded and/or hydrolyzed under physiologic conditions. While there are a number of simple chemical modifications that can improve RNA aptamer chemical stability, there are no general strategies to enhance binding affinity. I will discuss a simple chemical modification, substitution of dithio-phosphate for a phosphate group in the nucleotide backbone that can, in some cases, increase target binding affinity by several orders of magnitude. I will propose a plausible explanation for this binding affinity enhancement, present recent evidence that this strategy may have broad applicability and discuss some examples where this simple chemical modification has produced RNA aptamers with promising therapeutic potential.

REFERENCES

- ¹ M. Egli, T.P. Lybrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141. 4445
- ² N. Abeydeera, M. Egli, N. Cox, et al., *Nuc. Acids Res.*, 2016, 44. 8052

ACKNOWLEDGMENTS

Calculations were performed at Vanderbilt University Advanced Computing Center for Research and Education (supported in part by NIH grants S10 OD020154 and S10 RR031634) and at Tianjin University School of Pharmaceutical Science and Technology High-Performance Computing facility.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Electronic structure of molecules in solvent medium using a discrete model: The ASEC-FEG method

Herbert C. Georg*

hcgeorg@ufg.br

Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, 74690-900, Goiânia, GO, Brazil.

Keywords: Solvent effect, QM/MM, Computer simulation, Optimization.

ABSTRACT

In this talk we are going to show some results that we have recently obtained by using the Sequential QM/MM [1] in conjunction with the Average Solvent Electrostatic Configuration (ASEC) [2] and the Free Energy Gradient (FEG) [3] methods. This methodology is a very interesting alternative to the conventional (on-the-fly) QM/MM simulations, which are computationally expensive, as it usually demands several thousands of QM calculations, whereas the ASEC-FEG method demands just a few tens of QM calculations. An interesting example of application is for merocyanine dyes in solution, which are quite difficult to model using empirical force fields or continuum models.

REFERENCES

- ¹ K. Coutinho, R. Rivelino, H. C. Georg, S. Canuto, "The sequential QM/MM method and its applications to solvent effects in electronic and structural properties of solutes," (Springer, 2008) Chap. 7, pp. 159–189.
- ² K. Coutinho, H. C. Georg, T. L. Fonseca, V. Ludwig, S. Canuto, Chem. Phys. Lett. 437, 148 (2007); H. C. Georg, S. Canuto, J. Phys. Chem. B 116, 11247 (2012).
- ³ N. Okuyama-Yoshida, M. Nagaoka, T. Yamabe, Int. J. Quantum Chem. 70, 95 (1998); N. Okuyama-Yoshida, K. Kataoka, M. Nagaoka, T. Yamabe, J. Chem. Phys. 113, 3519 (2000); H. Hirao, Y. Nagae, M. Nagaoka, Chem. Phys. Lett. 348, 350 (2001).

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to acknowledge the financial support of the Brazilian agencies CNPq, Capes and Fapeg and the computer resources of LCC-UFG.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Quantum Chemistry Inspired by Wine (and Flowers and Fruit)

Fahran Siddique¹, Xue Li¹, Juanjuan He¹, Amna Aqdas¹, Adelia J. A. Aquino^{1,2*}, Gustavo T. M. Silva³, and Frank Quina³

adelia.aquino@univie.ac.at

¹School of Pharmaceutical Sciences and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China; ²Department of Mechanical Engineering, Texas Tech University, Lubbock, TX, 79409, United States; ³Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil

Keywords: Anthocyanins, betalains, ADC(2), TDDFT, TICT, excited state.

INTRODUCTION

Anthocyanins and betalains are the natural pigments responsible for most of the red, blue and purple colors of fruit, flowers and leaves in nature. Pyranoanthocyanins are formed chemically from the anthocyanins present in grapes during the maturation of red wine. The colors are due to the cationic forms of these pigment molecules, which absorb strongly in the visible. Moreover, their non-toxicity makes them interesting candidates for use as natural food colors. The abundance of experimental data for the spectroscopy and reactivity of these pigments and of synthetic analogs containing the same chromophoric group prompted our ongoing theoretical investigations of the spectra and properties of the excited states of these pigments and their synthetic analogs using *ab initio* (second order algebraic diagrammatic construction (ADC(2))) and time dependent density functional theory (TDDFT) methods, taking into account solvent effects. These studies have already provided a deeper understanding of: (a) the electron density changes that occur upon excitation of hydroxyflavylium cations that cause the enhanced acidity of the singlet excited states of anthocyanins; (b) the absorption spectral changes that result from intramolecular charge transfer (CT) interactions in anthocyanin-pigment complexes; (c) the relationship between complexation of Al(III) and the red-to-blue color change of the flowers of *Hydrangea* planted in acidic soil; (d) the importance of conical intersections in determining the fluorescence properties of natural and synthetic betalains; (e) the absorption spectra and singlet and triplet excited state energies of pyrano-flavylium cations; and (f) the way in which substituents modulate the nature (twisted intramolecular charge transfer (TICT), CT or localized) of the lowest singlet excited state, and hence the fluorescence quantum yields and lifetimes, of pyrano-flavylium cations. As a result, the theoretical methodology developed here can now be employed as a tool for the rational design of new nature-inspired pigments with colors and properties tailored to practical applications.

REFERENCES

Quina, F. H.; Bastos, E. L. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 90, 681-695, 2018. Siddique, F., Silva, P. C.; Silva, G. T. M.; Lischka, H.; Quina, F. H.; Aquino, A. J. A. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 18, 45-53, 2019. He, J.; Siddique, F.; Lischka, H.; Quina, F. H.; Aquino, A. J. A. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 18, 1972-1981, 2019. Li, X.; Siddique, F.; Silva, G. T. M.; Quina, F. H.; Lischka, H.; Aquino, A. J. A. *New J. Chem.* 43, 75327540, 2019.

ACKNOWLEDGEMENT

Thousand Talent Program, Tianjin University, Tianjin, China.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Applications of Sequential QM/MM Method to Calculate Structural and Electronic Properties of Molecules in Dense Environment

Kaline Coutinho (PQ) (kaline@if.usp.br)

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Brazil

Palavras Chave: (Solvent Effect, QM/MM method).

INTRODUÇÃO

Along the last three decades, we have been working in the systematization of the hybrid method that uses Quantum Mechanics and Molecular Mechanics in a sequential procedure (S-QM/MM) [1] to study structural and electronic properties of molecules in solution. This is a two-step procedure where initially a MM simulation is performed to generate accessible configurations of the solute-solvent systems at the thermodynamic equilibrium. Then, statistically uncorrelated solute-solvent configurations are identified to perform the QM calculations and after all obtain statistically converged average properties.

MÉTODOS

Advantages of this S-QM/MM procedure compared with the traditional QM/MM were in the computational time, while only hundred QM calculations were needed in the first procedure, around hundred thousands or millions QM calculations were needed in the second one. Disadvantages come from the uncoupling between the MM and QM steps and the need of classical force field to describe the solute. To remediate that, we proposed an iterative S-QM/MM procedure to polarize the solute due the presence of the solvent [2] and the use of Free Energy Gradient [3] to relax the geometry of the solute in the presence of the solvent using *ab initio* method. Both procedures consider the Average Solvent Electrostatic Configuration (ASEC) [4] to describe the average solvent behavior in one single configuration.

RESULTADOS

This procedure was successfully applied in several systems.

CONCLUSÕES

Therefore, we developed a set of methods, which a considerable reduction in the computational cost that allowed us to increase the size of the studied systems. In this presentation, we will show studies of electronic properties of fluorescent probes in lipid bilayer [5] and chromophore in proteins [6].

REFERÊNCIAS

- [1] Canuto, Coutinho, Adv. Quantum Chem., 28 (1997) 89.
- [2] Georg, Coutinho, Canuto, J. Chem. Phys. 126 (2007) 34507.
- [3] Okuyama-Yoshida, Nagaoka, Yamabe, Int. J. Quantum Chem. 70 (1998) 95; M. Galvan, Martin, Aguilar, J. Comp. Chem. 25 (2004) 1227; Georg, Canuto, J. Phys. Chem. B 116 (2012) 11247.
- [4] Coutinho, Georg, Fonseca, Ludwig, Canuto, Chem. Phys. Lett. 437 (2007) 148.
- [5] Nitschke, Veqi-Suplicy, Coutinho, Stassen, J. Phys. Chem. B, 116 (2012) 2713.
- [6] Orozco-Gonzalez, Manathunga, Marín, Agathangelou, Jung, Melaccio, Ferre, Haacke, Coutinho, Canuto, Olivucci, J. Chem. Theory Comput. 13 (2017) 6391.

AGRADECIMENTOS

This work was partially supported by CNPq, INCT-FCx(FAPESP/CNPq) and BioMol/CAPES (Brazil).



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Espectroscopia eletrônica: da valência ao caroço, do discreto ao contínuo

Alexandre B. Rocha

rocha@iq.ufrj.br

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Keywords: (Forças do oscilador, Bases L^2 , Espalhamento de elétrons, dissociação ultrarrápida).

RESUMO

A espectroscopia eletrônica envolvendo transições a partir de elétrons de valência ou de camada interna têm recebido grande atenção nos últimos anos. Os processos de camada interna, por exemplo, estão na base de várias técnicas espectroscópicas, tais como, EXAFS, XANES, XPS, IS-EELS, Auger. A importância destas técnicas é reconhecida tanto por suas aplicações tecnológicas como no que tange à pesquisa básica. São usadas, comumente, na análise de materiais e moléculas em estado gasoso, líquido ou sólido, bem como de filmes finos.

A interpretação dos resultados experimentais se beneficia, sobremaneira, de métodos confiáveis de cálculo por métodos quanto-mecânicos. Os métodos para cálculo de propriedades de estados excitados a partir de elétrons de valência estão muito difundidos, quando se trata da parte discreta do espectro. Para transições de elétrons de caroço o desenvolvimento é significativamente menor, embora os últimos anos tenham testemunhado um expressivo desenvolvimento destes métodos. O uso do método MCSCF aplicado para transições de camada interna, por exemplo, permite não só o cálculo acurado da energia de transição e das forças de oscilador como também de curvas de potencial^{1,2}.

Já no que tange à região contínua do espectro a escolha do método de cálculo é ainda mais restritiva, devido ao cálculo de funções de onda do contínuo. O cálculo da seção choque de fotoionização pode ser feito por determinação direta da função do contínuo³ ou pela discretização do contínuo⁴. O primeiro método, embora mais direto, tem aplicação muito restrita, pois os elétrons ligados devem ser tratados em nível Hartree-Fock, e os orbitais projetados em um centro para gerar um potencial efetivo a partir do qual será calculada a função do contínuo. Na segunda abordagem, é possível construir a seção de choque a partir de uma representação espectral aproximada da polarizabilidade dinâmica utilizando funções de base L^2 , por uma abordagem conhecida como *Stieltjes imaging*⁴. A polarizabilidade dinâmica complexa contém tanto informações absorptivas como dispersivas do sistema. Deste modo, a seção de choque de fotoionização e a polarizabilidade dinâmica podem ser obtidas simultaneamente a partir

da polarizabilidade complexa. Isto pode ser conseguido pelo uso de funções discretas do tipo L^2 (por exemplo, gaussianas cartesianas) representando tanto estados ligados quanto estados do contínuo.

Um método alternativo ao *Stieltjes imaging* foi proposto. Inicialmente, também consiste em construir uma representação discreta da polarizabilidade dinâmica complexa, preferencialmente a partir de métodos de função de onda de alta qualidade, obtendo assim um o pseudoespectro. Esta representação, no entanto, é submetida a um processo de continuação analítica donde se extrai a seção de choque de fotoionização (parte imaginária) e a polarizabilidade (parte real), ambas em função da frequência.⁵⁻⁸

Finalmente, as transições eletrônicas podem, também, ser induzidas por impacto de elétrons. A grandeza de interesse é conhecida como força do oscilador generalizado e é obtida dentro da primeira aproximação de Born. Este tipo de cálculo não está usualmente disponível em programas de química quântica, de modo que desenvolvemos o nosso próprio código⁹, o qual parte de matriz de densidade de transição em nível MRCI obtida de programas de uso comum em química quântica.

Nesta palestra, discutirei várias abordagens que temos desenvolvido e aplicado em cada um dos assuntos discutidos acima.

REFERÊNCIAS

- ¹A.B. Rocha, JCP, 2011,134, 024107.
- ²A.C.F. Santos et al. JPCA, 2017, 121, 4233.
- ³R.R. Lucchese, V. McKoy, Phys. Rev. A, 1980, 21, 112.
- ⁴P.W. Langhoff, C.J. Corcoran, J. Chem. Phys., 1974, 61,146.
- ⁵J. T. Broad, W. P. J. Reinhardt, Chem. Phys., 60 (1974) 2182.
- ⁶M. A. C Nascimento, W.A. Goddard, Phys. Rev. A, 1977, 16, 1559.
- ⁷B.N.C. Tenorio, S. Coriani, M.A.C. Nascimento, A.B. Rocha, J. Chem. Theory Comput. 12 (2016) 4440.
- ⁸B.N.C. Tenorio, R.R. Oliveira, M.A.C. Nascimento, A.B. Rocha, J. Chem. Theory Comput., 14 (2018) 5324.
- ⁹A.P. Oliveira, G. Jalbert, A.B. Rocha, JCP, 2019,150, 174166.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FAPERJ e CAPES.



Electron nuclear dynamics investigation of water radiolysis and DNA damage in proton cancer therapy

Jorge A. Morales*

jorge.morales@ttu.edu; (correspondence author)

Department of Chemistry and Biochemistry, Texas Tech University, Lubbock, Texas 79409, USA.

Keywords: Proton cancer therapy, Proton- and electron-induced DNA damage, Water radiolysis reactions, Target-to-projectile electron transfers, Non-adiabatic quantum dynamics, Electron nuclear dynamics method.

ABSTRACT

Proton cancer therapy (PCT) utilizes high-energy proton projectiles to obliterate cancerous tumors with low damage on healthy tissues and without the side effects of X-ray therapy. Despite established clinical use, a deep understanding of PCT from its underlying microscopic processes remains elusive¹. This situation prevents a rational design of PCT that can maximize its therapeutic power and minimize its side effects¹. The poor characterization of PCT processes arises from the fact that current experimental and clinical techniques cannot reveal all the microscopic details of PCT, especially without putting human subjects at risk¹. To overcome this situation, we are performing electron nuclear dynamics (END)² simulations of PCT reactions to elucidate their microscopic details; these simulations are virtual tests that harm no patients. END is a time-dependent, variational, direct and non-adiabatic method to simulate chemical reactions². The simplest-level END (SLEND) version employed herein adopts classical mechanics for the nuclei and a single-determinantal wavefunction for the electrons². SLEND can properly describe all the numerous processes that occur simultaneously during PCT (e.g. projectile scattering, fragmentations, and energy/electron transfers). Our SLEND code PACE² utilizes various advanced techniques in computer science, such as Python, FORTRAN and C++ languages, and intra- and internode parallelization. The healing power of PCT lies in its capacity to inflict nearly irreparable DNA damage in cancerous cells; thus, we are simulating three types of PCT reactions leading to such damage: **(a)** high-energy proton collisions with the water clusters (H₂O)₁₋₆ as prototypes of water radiolysis reactions¹⁻³ —the initial PCT reactions in cell water that generate the radicals, ions, and electrons that damage DNA; **(b)** high-energy proton collisions with DNA bases and nucleotides as prototypes of proton-induced DNA damage^{1,2} (cf. Fig. 1); and **(c)** electron-induced single strand breaks (SSBs) in the cytosine nucleotide as a prototype of electron-induced DNA SSBs¹. For **(a)** and **(b)**, SLEND simulations provide target-to-proton one-electron-transfer and projectile stopping-power integral cross sections in good

agreement with experimental results¹⁻³; these simulations also predict the formation of radicals and ions involved in DNA damage¹⁻³. For **(c)**, our simulations provide a unique insight into electron-induced DNA SSBs¹. Our END simulations of proton- and electron-induced SSBs in nucleotides are the first ever performed on those large biomolecules with an *ab initio*, non-adiabatic method¹.

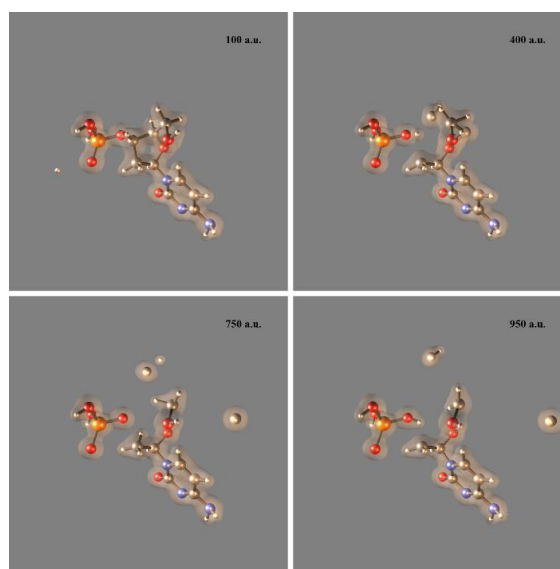


Figure 1: SLEND simulation of a proton-induced SSB in the cytosine nucleotide at 1 keV¹.

REFERENCES

1. E. Teixeira, K. Uppulury, A. Privett, C. Stopera, P. M. McLaurin and J. A. Morales, *Cancers*, 2018, **10**, 136.
2. C. Stopera, T. V. Grimes, P. M. McLaurin, A. Privett and J. A. Morales, *Adv. Quantum Chem.*, 2013, **Vol. 66**, Chapter 3, 113-149.
3. A. Privett, E. S. Teixeira, C. Stopera and J. A. Morales, *PLoS One*, 2017, **12**, e0174456.

ACKNOWLEDGMENTS

JAM performed part of this research as a Visiting Professor in the Department of Fundamental Chemistry at the Federal University of Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brazil, during June-December of 2018. This material is based upon work partially supported by the grant RP140478 from the Cancer Prevention and Research Institute of Texas (CPRIT).



Structure and dipolar cycloaddition of dimethylene sulfide (CH₂SCH₂) with ethylene. Comparison with (valence) isoelectronic O₃ and SO₂

Oscar N. Ventura (PQ)^{1*}, Zoi Salta², Jacopo Lupi² and Vincenzo Barone²

Oscar.N.Ventura@gmail.com

¹Computational Chemistry and Biology Group (CCBG), Detema, Facultad de Química, UdelaR, Montevideo, Uruguay; ² SMART Lab, Scuola Normale Superiore, Piazza dei Cavalieri, 7, 56126 Pisa, Italy

Keywords: Dimethyl sulfide, Cycloadditions, Ozone, Sulfur dioxide, DFT, CCSD(T)

INTRODUCTION

Dimethyl sulfide (DMS) is one of the most abundant sulfur contaminants in the atmosphere. In a recent work of our groups [1], we have studied the multigenerational abstraction of hydrogen atoms from the methyl group by a pair of hydroxyl radicals. One of the possible products turned out to be dimethylene sulfide (MSM), a closed shell molecule belonging to the same [C₂SH₄] potential energy surface (PES) on which one finds vinyl thiol (VTOL), thioacetaldehyde (TAL) and thiirane (THII).

MSM is a planar molecule that, to the extent of our knowledge, has not been characterized yet. It can deform and cyclize to give the cyclic thiirane species and its structure resembles SO₂, since the CH₂ group is isoelectronic with the oxygen atom. In turn, SO₂ is valence isoelectronic to O₃, but both molecules behave very differently. While ozone is one of the most reactive 1,3-dipoles, due to a large participation of the diradical valence structure, SO₂ is not so, due to the prevalence of zwitterionic and dritterionic valence structures with preference to the diradical one. This was explored by Lan, Wheeler and Houk [2] a while ago, studying the relative reactivity of both molecules in dipolar cycloadditions with ethylene and acetylene.

In this presentation we show the results of a study of the structure of MSM at different theoretical levels, as well as of the polar cycloaddition of MSM to ethylene in comparison to those of O₃ and SO₂.

METHODS

The structure and reactivity of MSM was studied using density functional methods (DFT), in particular ωB97X-D and M06-2X-D3 (in both cases including Grimme's dispersion correction), composite methods (CBS-QB3, G4 and W1BD) and post-Hartree-Fock methods (monoconfigurational CCSD(T), explicitly correlated CCSD(T)-F12, and multiconfigurational CASPT2). Basis sets employed ranged from the very small 6-31+G(d,p) to the extended aug-cc-pV5Z. Special basis, like jun-cc-pV(X+d)Z, X=T, Q, and pVYZ-f12, Y=D, T, Q, were also employed, as described in the study. Minima, transition states and reaction paths were identified as usual, employing

first and second analytical derivatives when available, or numerical otherwise. The relative stability of MSM with respect to VTOL, TAL and THII was also determined in this study.

RESULTS

The main result of this work is that MSM lies in an intermediate position with respect to O₃ and SO₂. While it has a smaller diradical character than the former, the weight of this valence structure is larger than in the latter, as indicated by the structure and the reactivity properties. MSM is much less stable than the other three isomers, and the energy difference is very sensitive to the accuracy of the methods and basis set employed. However, it is shown that MSM is accurately described by monoconfigurational methods and, in particular, that the geometrical structure predicted by DFT methods is very close to that obtained by high-accuracy post-HF methods. A general discussion both of methodology and properties is provided.

CONCLUSIONS

MSM is the least stable isomer on the [C₂SH₄] PES. Although it presents some multiconfigurational character, the structure and reactivity is intermediate to those of ozone and sulfur dioxide. DFT and monoconfigurational methods represent accurately both the geometrical and electronic properties of this species.

REFERENCES

- ¹Salta, Z.; Lupi, J.; Barone, V.; Ventura, O. N., *Computational Investigation of the H-Abstraction Reaction Mechanism of DMS with •OH Radicals in Excess. A Thermodynamical and Kinetic Study of an Alternative Pathway to DMSO*, 2019, to be published.
²Lan, Y.; Wheeler, S. E.; Houk, K. N., *Extraordinary Difference in Reactivity of Ozone (OOO) and Sulfur Dioxide (OSO): A Theoretical Study*, J. Chem. Theor. Comput. 2011, 7, 2104-2111.

ACKNOWLEDGMENTS

On-going support to our research by ANII, CSIC and Pedeciba (Uruguay) is gratefully acknowledged. Calculations included in this work were partially performed within the facilities of Cluster.Uy, the national supercomputing center of Uruguay.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

QSAR modeling: principles and application

Eugene Muratov*.

murik@mail.unc.edu

University of North Carolina, Chapel Hill, USA; Federal University of Paraíba, Joao Pessoa, PB, Brazil

ABSTRACT

Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) modeling is one of the major computational tools to predict biological activity from the knowledge of chemical structure. Despite of its popularity, QSAR saw both praise and criticism concerning its reliability, limitations, successes, and failures. In this presentation, we will discuss the current trends, unsolved problems, pressing challenges as well as several novel and emerging applications of QSAR modeling. We will describe our best practices for QSAR model development, validation, and application. These guidelines are primarily centered on the four following elements of our predictive QSAR workflow:

Careful curation of chemical data is critical for the success of any cheminformatics analysis. We will present the workflows for both chemical and biological data curation² developed in our group at UNC. Treatment of chemical data includes the removal of inorganics, organometallics, counterions, and mixtures, structural cleaning (e.g., detection of valence violations), ring aromatization, normalization of specific chemotypes, standardization of tautomeric forms, deletion of duplicates, and manual checking of complex cases. Furthermore, biological data curation encompasses the detection and verification of activity cliffs, analysis of experimental variability, calculation and tuning of dataset modelability index, and identification and correction of misannotated compounds based on predictions by QSAR.

The concept of dataset modelability has been proposed not only as a quantitative tool to quickly estimate whether predictive QSAR model(s) could be obtained for a given dataset but also as an attempt to answer the following questions: (i) how the number of activity cliffs correlates with the overall prediction performance of QSAR models for a given dataset; (ii) is such correlation conserved across different datasets; (iii) can one use the fraction of activity cliffs in a datasets to assess the overall possibility of success or failure for QSAR modeling; (iv) why some datasets are modelable whereas others are not; and (v) is it possible to find within a non-modelable dataset, a subset of compounds for which local QSAR models could be obtained.

QSAR modeling workflow has been developed in our lab with a particular attention to both internal and

external cross-validation, estimation of applicability domain of QSAR models, and the generation of consensus predictions. A brief overview of most popular molecular descriptors and machine learning-techniques will be given. Experimental validation is the ultimate indicator of the predictive abilities of any QSAR model. We will show several examples of experimentally-assisted computational drug design including the development of novel compounds with the desired polypharmacological profiles as well as more traditional application of QSAR to the optimization of novel antivirals and antimicrobials. We will also describe non-trivial applications and future trends of QSAR such as modeling of peptides and chemical mixtures, quantitative nanostructure-activity relationships (QNAR), and the use of QSAR models in materials informatics.

ACKNOWLEDGMENTS

The author gratefully acknowledges Federal University of Paraíba in Joao Pessoa for inviting him as visiting professor .



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Proposition of Structure and Understanding Properties of Materials Using DFT Calculations and Simulating DRX and NMR Experiments

Alexandre A. Leitão*

alexandre.leitao@ufjf.edu.br

Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora

Keywords: DFT, Solid State, NMR, DRX, Materials.

ABSTRACT

Important advances have been made on the methodologies based on Density Functional Theory (DFT) with periodic boundary conditions to predict and understand properties of materials applied to heterogeneous catalysis, molecular adsorption, ionic exchange, production of pigments and others. The most important advances are the Ultrasoft Pseudopotentials (US-PP), Projector Augmented Waves (PAW), nudged elastic band (NEB), phonon calculations from response functions, Hubbard corrections for unpaired electrons with high correlation and the functionals or empirical expressions that include Van der Waals interactions. These implementations allow, in principle, very good simulations for interesting properties for technological process on or in materials, as reaction energy barriers, adsorption enthalpy, thermodynamical stability.

On the other hand, simulations of applications are very dependent of the model used for the material. A very large part of the synthetic and natural materials can not have its structure described from a single technique or simple experiments. Because of that, one of the most important challenges for simulating molecular processes with materials is to have a good atomistic model. In this direction, the combination of X-ray diffraction from polycrystals (DRX), nuclear magnetic resonance (NMR) and DFT calculations has becoming a powerful strategy to propose and use the structure of materials in simulations of properties.

In this lecture, applications of DFT calculation to simulate adsorption and heterogeneous catalysis will be presented very fast and after that the discussion about the importance of the structure and some cases were recent models were proposed. Among the examples, results about aluminates, layered double hydroxides, hydroxysalts and montmorillonites will be presented. Some relevant properties will be discussed for each presented material.

REFERENCES

- 1) A. R. Ferreira, E. Küçülbenli, A. A. Leitão, S. De Gironcoli *PHYSICAL REVIEW B* 84 (2011) 235119.
- 2) A. R. Ferreira, E. Küçükbenli, S. De Gironcoli, W. F. Souza, S. S. X. Chiaro, E. Konstantinova, A. A. Leitão *Chemical Physics* 423 (2013) 62–72.
- 3) S. Maruyama, S. R. Tavares, A. A. Leitão, F. Wypych, *Dyes and Pigments* 128 (2016) 158 – 164.
- 4) I. M. Nangoi, V. S. Vaiss, W. F. Souza, S. S. X. Chiaro, A. A. Leitão, *Applied Clay Science* 107 (2015) 131–137
- 5) I. M. Nangoi, A. C. Faro Jr, W. F. Souza, S. S. X. Chiaro, A. A. Leitão, *Applied Clay Science* 151 (2018) 194–200.
- 6) C. G. Fonseca, V. S. Vaiss, F. Wypych, R. Diniz, A. A. Leitão, *Applied Clay Science* 165 (2018) 170–178

ACKNOWLEDGMENTS

CNPq, CAPES, FAPEMIG, PETROBRAS



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Avaliando candidatos à inibidores da proteína RTA da ricina através de dinâmica molecular SMD e cálculos quânticos semiempíricos

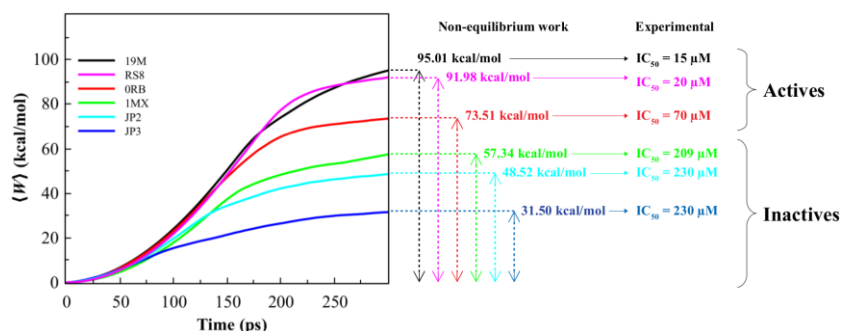
Gerd Bruno Rocha (PQ)

gbr@quimica.ufpb.br

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB;

Palavras Chave: Ricina, dinâmica molecular, cálculos quânticos, SMD, Afinidade de ligantes.

A ricina é uma proteína inativadora de ribossomos (RIP-type2) e é constituída por um heterodímero AB, denominado respectivamente de *Ricin Toxin A* (RTA) – uma N-glicosidase – e *Ricin Toxin B* (RTB) – uma Lectina –, unidas por uma única ligação dissulfeto. Devido à sua citotoxicidade, a ricina preocupa as autoridades mundiais por seu potencial uso como arma química; portanto, sua inibição é de grande interesse biotecnológico. A RTA é o alvo da síntese de inibidores e os derivados da pterina são candidatos promissores para inibi-la. Nessa apresentação, será mostrado um estudo em que usamos uma combinação de métodos clássicos (*docking molecular* e dinâmica molecular SMD) e quânticos (semiempíricos) a fim de avaliar a correlação entre energias de ligação inibidor-RTA e os dados experimentais de IC_{50} para inibidores da RTA. Os resultados mostraram que o Autodock Vina é uma ferramenta poderosa para prever uma boa pose bioativa dos inibidores de RTA e o $\langle W \rangle$ mostrou uma forte correlação com o IC_{50} de $R^2 = 0,961$. Esse perfil classificou os inibidores de RTA melhor do que a abordagem de *docking molecular* (ver figura a seguir).



Por fim, a partir das geometrias equilibradas das dinâmicas moleculares, foram calculadas as entalpias de ligação (ΔH_{bind}) para os complexos RTA-inibidor usando os métodos semiempíricos PM6, PM6-DH+, PM6-D3H4, PM7 e RM1. Os resultados apontaram que os métodos PM6-DH+, PM7 e PM6-D3H4 apresentaram ótimas correlações com dados experimentais de IC_{50} ($R^2 = 0,925$, $R^2 = 0,950$ e $R^2 = 0,969$ respectivamente). Em resumo, a combinação de *Docking Molecular*, simulação de SMD e cálculos quânticos de ΔH_{bind} mostrou ser uma estratégia promissora para distinguir inibidores ativos de RTA dos inativos, e poderia ser usada como abordagem de filtragem pós-encaixe.

¹ Chaves E.J.F., Padilha I.Q.M., Araújo D.A.M., Rocha G.B., J. Chem. Inf. Model. 2018 ;58(6):1205-1213. doi: 10.1021/acs.jcim.8b00036.

Agradecimentos: UFPB, CNPq, CAPES (processo AUXPE1375/2014), FACEPE, FAPESQ, CENAPAD/SP



Simulated Mass Spectra of Chemical Warfare Agents using Molecular Dynamics

Francisco C. dos S. Chernicharo (PG)¹, Lucas M. da Costa (PQ)², Itamar Borges Jr (PQ)¹.

francisco.carbono@gmail.com; itamar@ime.eb.br

¹ Department of Chemistry, Military Institute of Engineering, Rio de Janeiro-RJ; ² Federal University of Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG.

Keywords: Chemical Defense, Mass Spectrometry, Chemical Warfare Agents, QCEIMS, Molecular Dynamics

INTRODUCTION

Electron ionization mass spectrometry (EI/MS) is one of the most widely analytical techniques employed for identification and detection of chemical warfare agents due to its efficiency and high sensitivity. However, its practical effectiveness relies heavily on comparisons with libraries of experimental spectra of compounds using a scoring system or similarity measurements.

Molecular Dynamics (MD) simulation of EI/MS spectra enables the prediction of mass spectra with no need for synthesis or manipulation of compounds. Therefore, it can be used to create libraries of spectra for potential chemical agents never employed before in addition to elucidate fragmentation mechanisms of molecules, often a challenging task.

In this work, EI/MS simulations using MD were carried out for the molecules of the chemical warfare agents VX and Sarin.

METHODS

The MD simulations were performed using the QCEIMS² (Quantum Chemistry Electron Ionization Mass Spectra) software, which is based on stochastic elements and the modeling of the molecular fragmentation process through Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD).

The simulation process occurs in three steps: generation of an ensemble for sampling geometries and velocities of neutral conformers of the initial molecule; stochastic assignment through a Poisson variable of an excess energy value, representative of the electron impact to the molecule, and simulation of the fragmentation possibilities for each of the ions formed, with probability-based weighting for the possible fragments.

The quantum method used for computing the interaction energies of the atoms was the GFN-xTB, a semi-empirical model based on the method DFTB3 and optimized for the calculation of molecular geometries.

RESULTS

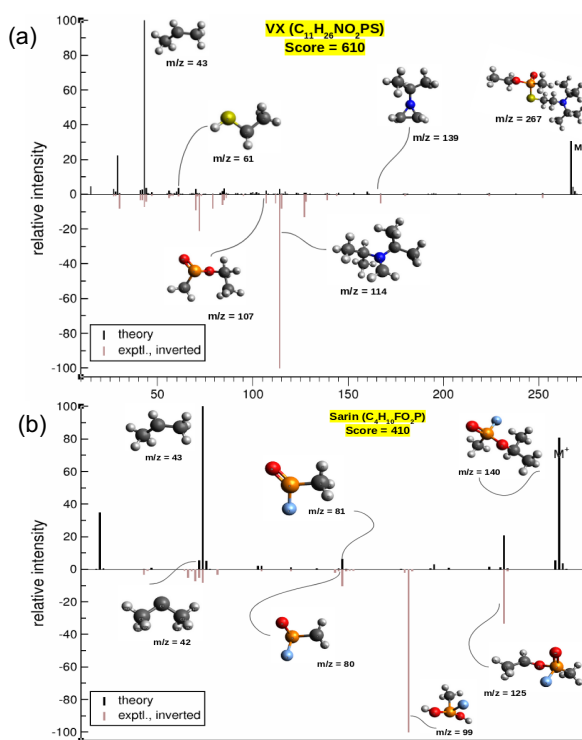


Figure 1 – Simulated and experimental EI/MS spectra for the chemical warfare agents VX (a) and Sarin (b).¹

CONCLUSIONS

The accuracy of the simulated spectra was satisfactory despite some discrepant peaks. Due to the randomness degree of the fragmentation process, a full agreement is not expected. The computed score values show that the simulated spectra have a good agreement with the experimental ones. The next step will be the use of DFT methods and different energy distribution parameters to study the other molecules.

REFERENCES AND ACKNOWLEDGMENTS

- ¹ NIST Standard Reference Database v.69 (2019).
² BAUER, Christoph Alexander; GRIMME, Stefan. *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 3755-376
CNPq, Brazilian Army



Theoretical Insights into the Phenomena of Exciton Creation and Charge Separation in Organic Solar Cells

Demétrio Antônio da Silva Filho (PQ)

dasf@unb.br

Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, DF

Keywords: *Exciton Creation, Charge Separation, Charge Recombination, Organic Solar Cells.*

INTRODUCTION

One of today's big challenges to Material Scientists is how to make cheaper and more efficient photovoltaic panels. Solar Cells that use organic molecules as active materials, known as Organic Solar Cells (OSCs), are promising candidates as they can be made lighter, cheaper, and semitransparent comparing to silicon-based cells. However, the Achilles heel of the OSCs is the efficiency, that is struggling to cross the barrier of 10% in practical applications.

Here, we discuss two theoretical models that can be applied to investigate the central problems of the OSCs: one deals with how excitons are created, from a molecular point of view; the other, shed light on how charges separate or recombine, from a phenomenological simulation.

METHODOLOGY

Our first approach is based on a methodology, developed by Yi and coworkers,² to compute rates of exciton creation and recombination in dimers formed by two organic molecules.

Instead of using model dimers, we used Molecular Dynamics to simulate an interface of donor (squaraine)-acceptor(C₆₀) molecules (see Figures 1 and 2) and computed the electronic couplings that describe the charge recombination and exciton dissociation³ at a donor-acceptor interface.

Couplings are computed by extracting dimers randomly selected at the interface from different snapshots of the Dynamics, after thermalization has been reached.

The second approach uses Kinetic Monte Carlo simulations to study the charge separation and charge recombination in a bilayer organic solar cell.

In this later case, there are no molecules, as they are represented as a grid of points in which parameters, coming from Quantum Chemical calculations or from the experiment, are assigned.

These parameters can consider important mesoscopic aspects of the device, such as the existence of an energy gradient at the donor-acceptor interface, energy disorder, and morphology.

RESULTS

The two models presented here provide complementary information. While Quantum Chemical calculations can consider molecular properties to estimate rates of exciton creation and charge recombination, it is still not possible to simulate the aftermath of the exciton creation.

At this point, KMC simulations are then useful to carry on the simulation of the fate of excitons after charges separate, considering important aspects of the device, such as the morphology, energy disorder, and interface energy gradients.

Quantum Chemical calculations show that large electronic couplings related to exciton creation can be found, but small couplings dominate the landscape. KMC simulation shows that energy disorder can prevent charge recombination, but an energy gradient at the donor-acceptor interface is more efficient to promote charge separation in the bulk of an Organic Solar Cell.

CONCLUSION

Using a combination of Quantum Chemical calculations with Molecular Dynamics in one approach and a combination of experimental or theoretical data with a Kinetic Monte Carlo (KMC) model, we will show how theoretical modeling can be useful to guide Material Scientists in the design of more efficient Organic Solar Cells.

REFERENCES

- ¹ G. J. Hedley, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, *Chem. Rev.*, 2017, 117, 796.
- ² Y. Yi, V. Coropceanu, J.L. Bredas, *JACS*, 2009, 131, 15777.
- ³ Y. T. Fu, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 3653.

ACKNOWLEDGMENTS

The author gratefully acknowledges the financial support from CNPq (grants 304020/2016-8 and 420836/2018-7), FAP-DF (grants 193.001.596/2017 and 193.001.284/2016), the University of Brasília (DPG) and FINATEC (Edital 01/2019). Also, the author thanks Prof. Gjergji Sini (University of Cergy-Pontoise – France) and Dr. Leonardo Sousa (Universidade Estadual de Goiás – Anápolis) for the fruitful collaboration about Kinetic Monte Carlo simulations.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Embracing Maxwell's Demon: Or How Chiral Information Can Be Used to Boost the Development of Functional Materials and their Applications

André F. de Moura (PQ)^{1*} and Nicholas A. Kotov (PQ)²

moura@ufscar.br, kotov@umich.edu

¹Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP, Brazil

²Chemical Engineering Department, University of Michigan, Ann Arbor, MI, USA

Keywords: *Functional materials, Maxwell's demon, Information content, Symmetry break, Chirality*

ABSTRACT

Maxwell's demon haunted physicists for over a century as a possible drawback of the second law of thermodynamics, until information theory provided the necessary framework to reconcile the apparent contradiction of producing a liquid amount of work without spending energy. Shannon's formulation for the entropy demonstrated that the missing link is the change in information content that can be ascribed to any system evolving through any process, which introduces a further entropic term into the thermodynamics reasoning, and has become the standard approach in fields as diverse as computer sciences and evolutionary biology. As we see it, these ideas have not been applied to chemistry and materials sciences to the full extent that they should have been, and we shall discuss the dire need to bring these ideas to the front of the stage.

Most materials which have been synthesized to date were expected to be functional, meaning that some of the materials properties should render them useful to solve actual social problems and maybe even to lay the basis for new technological frontiers. As became evident over the years, the synthesis conditions and the post-synthetic processing of any material always affected the outcome and not necessarily in the directions aimed for the potential applications. The detailed prescription of the synthesis and all posterior processing should be viewed as more than just a tuning of regular thermodynamics variables, e.g., activities, temperature and pressure, being more correct to acknowledge the information content in those empirical choices as a thermodynamic driving force similar to the Maxwell's demon role in the classical *gedankenexperiment* (experimental realizations of the Maxwell's demon thought experiment have been achieved, so it might be regarded now as being an actual physical experiment rather than a pure *gedanken*).

Although any such choices can be viewed as pushing the synthesis and processing in desirable directions by including extra information to the otherwise random mixture of substances, some distinction must be made between these different

variables, especially regarding their ability to break symmetry within the systems of interest. Turning on external fields and creating interfaces within the systems provide this symmetry-breaking that cannot be achieved with isotropic thermodynamic potentials, but we consider adding chiral fields as potentially having a bigger role.

Chiral fields can be introduced either by adding chiral substances during the synthesis and post-synthetic processing or by using circularly polarized light or preferably by combining both. These strategies are tunable, allowing fine control of the type and the degree of handedness that is imparted to the system. Further control can be achieved by coupling the system to external electric and magnetic fields as well as the other typical variable (pH, ionic strength, temperature, etc.).

Besides providing experimental evidences for the efficient usage of chiral information as the means to drive the synthesis and the post-synthetic processing of material towards tailored functions, we shall discuss the major role played by computer simulations in the joint experimental-theoretical-computational development of functional materials.

Unlike the expectations laid on computer simulations a couple of decades ago, simulations are not meant to perform the preliminary screening, since although high-performance computing has become efficient it has also become very expensive, sometimes more expensive than the experimental screening. So computer simulations should have the role of explaining how the hierarchical information has rendered the materials functional, thus boosting their development by increasing our understanding of the underlying physics. In short, simulations are meant to switch the focus from pure empiricism towards more theory/evidence-based inductive approaches.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to the Brazilian funding agencies CAPES, CNPq and FAPESP (process 2012/15147-4, 2013/07296-2 and 2017/12063-8) for financial support. AFM is also grateful to MEC/PET for a fellowship. The authors acknowledge the National Laboratory for Scientific Computing (LNCC/MCTI, Brazil) for providing HPC resources of the SDumont supercomputer (<http://sdumont.lncc.br>), which have contributed to the research results reported here.

Probing the electron response in quasi-one-dimensional systems from direct and indirect interactions

Roberto Rivelino (PQ),^{1*} Renato B. dos Santos (PQ),¹ Fernando de B. Mota (PQ),¹ João P.C. Oliveira (PQ)²

rivelino@ufba.br

¹Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA; ²Centro de Ciência e Tecnologia em Energia e Sustentabilidade, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Feira de Santana-BA.

Keywords: Spin polarization, Electron transport; J-coupling alternation; Metal-insulator transition

INTRODUCTION

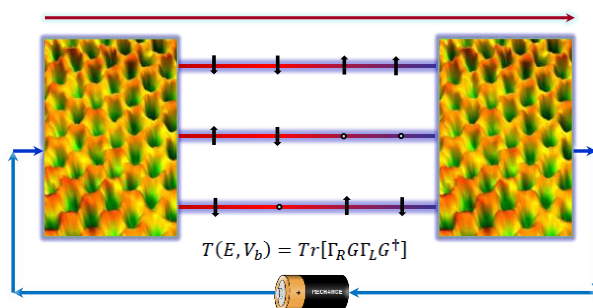
Low-dimensional materials have provided theorists with new perspectives to exploit the electronic structure under direct and indirect interactions. For example, the electron response to static electric field, bias voltage, or even nuclear spin couplings may lead to the discovery of new phenomena as well as interesting relationships with electronic properties [1-4] at low dimensions. As is well known, conduction properties are sensitive to the material extension and can be controlled by an external electric field [2]. Furthermore, electron transport properties can be tuned as a function of the size for a characteristic dimension of the material [5]. Recently, we have demonstrated that indirect nuclear spin-spin coupling also exhibits close relationships with several electronic properties in different carbon chains [3]. In this communication, we report the electronic properties in quasi-one-dimensional (Q1D) carbon-based materials subjected to these interactions.

METHODS

The studied systems range from one-dimensional (1D) carbon chains, such as polyynes and cumulenes, to Q1D organic polymers, such as polyacetylene and polythiophene, as well as nanoribbons. The electronic properties subjected to the specific couplings were computationally investigated within density functional theory. Different levels of approximations have been considered in order to reach the best compromise between accuracy and computational feasibility.

RESULTS

We firstly discuss important results related to the behavior of 1D and Q1D materials under an external electric field (EF) and bias voltage (see schematic figure).



Additionally, we define the J-coupling alternation (JCA) quantity [3] and report its behavior as a function of different electronic properties of 1D carbon chains and finite-size polymers. In this sense, we establish a close relationship between energy gap and JCA for different families of carbon chains.

CONCLUSIONS

Our results indicate that an external EF, in the limit of restoring structural changes in the system, may dramatically affect energy gap and spin-polarization of carbon chains. Moreover, these effects depends on the doping of the terminal contacts of the systems. In the case of Q1D tracks carved in hydrogenated graphene, the electron transport exhibits a threshold voltage and linear regime for the I-V characteristic curve. Our results about JCA indicate an alternative way to characterize different chains, from close relationships obtained between the indirect nuclear spin-spin coupling and electronic properties.

REFERENCES

- ¹ F. de B Mota, *et al.*, Mater. Res. Express, 2019, **6** 085618.
- ² R. B dos Santos, *et al.*, J. Phys. Chem. C, 2017, **121** 26125.
- ³ J. P.C Oliveira, R. Rivelino, JCTC, 2019, **15** 1605.
- ⁴ A. Hansson et al., Chem. Phys. Lett., 2017, **679** 127.
- ⁵ J. Yun, et al., J. Phys. Chem. Lett., 2016, **13** 2478.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank UFBA, CNPq, CAPES, and FAPESB.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

π -Stacking in Imidazolium Based Ionic Liquids

Hubert Stassen

gullit@iq.ufrgs.br

Grupo de Química Teórica, Instituto de Química – UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, 91540-180 Porto Alegre – RS, Brazil

Keywords: Ionic Liquids, Liquid Structure, Molecular Dynamics Simulations.

ABSTRACT

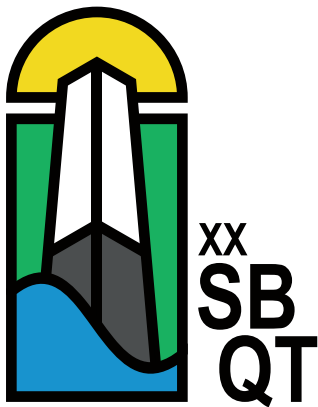
The superposition of electrostatic interactions, hydrogen bonding, and dispersive forces in ionic liquids (ILs) is responsible for the rather complex structural organization of cations and anions forming polar and non-polar domains in these fluids. In the case of ILs based on the planar imidazolium cation, π - π stackings between cations represent additional short-range structural elements revealed in the gas, liquid, and solid phases [1]. Here, we discuss results from molecular dynamics simulations on ionic liquids composed by small imidazolium cations and the planar aromatic imidazolate anion. Simulation studies on these cation/anion ion pairs in diluted solutions reveal preferential π - π stacking between cations and anions [2], corroborated by experimental studies (NMR, X-ray) and quantum mechanical calculations [3]. However, in the bulk IL, hydrogen bonded cages are formed and π - π stacking is only observed between cations.

REFERENCES

- [1] R.P. . Matthews, T. Welton, P.A. Hunt, Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 3238 (2014).
- [2] C. Valsecchi, J.G. Neumann, H. Stassen, J. Mol. Liquids 245, 103 (2017).
- [3] M.Zanatta, A.L. Girard, G. Marin, G. Ebeling, F.P. dos Santos, C. Valsecchi, H. Stassen, P.R. Livotto, W. Lewis, J. Dupont, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 18297 (2016).

ACKNOWLEDGMENTS

CNPq, CAPES, INCT-FCx



RESUMOS DAS COMUNICAÇÕES ORAIS
ORAL COMMUNICATION ABSTRACTS



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Abertura do Anel Mesoioônico: Isomerização dos Oxazóis (C_3H_2NO-RY) e Tiazóis (C_3H_2NS-RY) com o Método MR-CISD, $R = H$ ou CH_3 e $Y = O$ ou S

Antonio J. Silva Filho (PG),^{1*} Elizete Ventura (PQ),² Silmar A. do Monte,³ Otávio L. Santana (PQ).⁴

antonio.sjf@gmail.com

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba CEP 58051-970, Brasil.

Palavras Chave: Mesoioônico, Energia Livre, Espontaneidade da Reação, Método MR-CISD.

INTRODUÇÃO

Os heterocíclicos nitrogenados de cinco membros que contém heteroátomos adicionais de oxigênio e/ou enxofre, como as betaínas, pertencem a uma classe de compostos orgânicos denominada *azol*.^{1,2} Os compostos azoicos podem ser descritos por estruturas de ressonância envolvendo apenas estruturas de Lewis cíclicas. No entanto, estudos relativamente recentes sugerem a ocorrência de tautomerização via reações térmicas ou fotoquímicas de abertura de anel nos heterocíclicos mesoioônicos da classe das *sydnonas* e *munchnonas*. Esta cisão homolítica para a abertura do anel ocorre geralmente na ligação com o átomo de oxigênio.³⁻⁵

MÉTODOS

Este trabalho busca elucidar a estabilidade de anéis mesoioônicos de oxazóis e tiazóis (1,3-oxazol-5-ona, 1,3-oxazol-5-tiona, 1,3-tiazol-5-ona e 1,3-tiazol-5-ona) e sistemas derivados no estado fundamental. Todos os cálculos foram realizados no programa *Columbus-7.0*,⁶ usando critérios padrão de convergência e condições normais de temperatura e pressão. Os métodos empregados foram o CASSCF e o MR-CISD, com a função de base aug-cc-pVDZ. A estabilidade estrutural dos mesoioônicos foi investigada a partir de *scans* referentes à abertura do anel na coordenada entre o átomo de carbono e o heteroátomo endocíclico Y (O ou S), com subsequente otimização das estruturas e cálculo de frequências para a caracterização dos pontos estacionários.

RESULTADOS

Os resultados obtidos com o método MR-CISD mostram que os oxazóis substituídos com $R = H$ (1,3-oxazol-5-ona e 1,3-oxazol-5-tiona) se abrem espontaneamente na coordenada C-O, sem impedimento cinético. Por outro lado, a presença do átomo de enxofre endocíclico estabiliza fortemente o anel mesoioônico. Não foram caracterizados todos os três pontos estacionários no caso da

isomerização do mesoioônico 1,3-tiazol-5-ona. No entanto, foi construída uma curva de energia potencial nos níveis MR-CISD e MR-CISD+Q referente ao processo de isomerização. No heterocíclico 1,3-tiazol-5-tiona foram caracterizados os pontos estacionários referentes à reação de abertura do anel e os resultados mostram uma barreira muito pequena ($\sim 1,0$ kcal·mol⁻¹). Embora a monossustituição dos heterocíclicos oxazóis com metil, preferencialmente nas posições três e quatro, promova a sua estabilização, as estruturas acíclicas correspondentes permaneçam ligeiramente mais estáveis. Dos três isômeros da molécula 1,3-tiazol-5-tiona, monossustituídos com metil, apenas para o da posição dois não foi possível caracterizar os três pontos estacionários e a reação ocorre espontaneamente no sentido da estrutura cíclica.

CONCLUSÕES

O método MCSCF não descreve corretamente os parâmetros estruturais e eletrônicos dos sistemas investigados. A caracterização dos pontos estacionários das estruturas 1,3-tiazol-5-tiona e 4-metil-1,3-tiazol-5-tiona com o método MR-CISD indica que (i) o enxofre endocíclico é bem mais efetivo na estabilização do anel, quando comparado ao oxigênio endocíclico e ao substituinte metil, e (ii) o processo de ciclização destes sistemas pode ocorrer espontaneamente, sem impedimento cinético.

REFERÊNCIAS

- 1 J. Sweta, A. S Bisht and D. Juyal, PIJ, 2017, vol. 6. pg.109-117.
- 2 J. A. Joule and K. Mills, John Wiley, 2013, 2ª edition pg. 4-8.
- 3 R. N. Veedu, D. Kvaskoff and C. Wentrup, AJC, 2014, vol. 67. pg.457-468.
- 4 W. Fraser, Elsevier, 2008, n. 5, pg.1-15.
- 5 A. Mukhopadhyay, L. Jacob and S. Venkataramani, PCCP, 2016, vol. 19. pg.394-407.
- 6 H. Lischka et al, Columbus, an ab-initio electronic structure program, release 7.0 (2012).

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq, CESUP (UFRGS), UFPB e LMMRQ.



Density-Functional-Based Tight-Binding for the Periodic Table

Augusto F. Oliveira (PQ),^{1,2} Mohammad Wahiduzzaman (PG),² Pier Philipson (PQ),³ Patrick Melix (PG),¹ Robert Rüger (PQ),³ Henryk Witek (PQ),⁴ Thomas Heine (PQ).^{1*}

augusto.faria_oliveira@tu-dresden.de; thomas.heine@tu-dresden.de

¹Theoretical Chemistry, TU Dresden, Dresden, Germany; ²Dpt. of Physics & Earth Sciences, Jacobs University, Bremen, Germany; ³Software for Chemistry & Materials (SCM), Amsterdam, The Netherlands; ⁴National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan.

Palavras Chave: DFTB, QUASINANO, Parameterization.

INTRODUCTION

The Density-Functional-Based Tight-Binding (DFTB) method has become an important tool in computational chemistry, biology, and materials science. It offers a fast quantum-mechanical approach to both geometric and electronic structures with a performance that is typically three or more orders of magnitude faster than conventional DFT methods. However, the lack of suitable parameters imposes a major limitation to DFTB's application. Although several parameter sets are available, they usually cover a small number of chemical elements and are often fine-tuned for specific applications, resulting in reduced transferability between systems and even target properties.

In this work, we present our approach towards a general DFTB parameter set for the periodic table, as well as the overall performance of the parameters obtained so far.

METHODS

DFTB parameters comprise two main parts: one related to the electronic structure and another related to the repulsion energy.

In this work, the electronic parameters were optimized with a brute-force algorithm with respect to reference electronic band structures calculated with PBE/TZP for single-element crystal structures.

For the repulsion energy part, the usual approach of fitting a polynomial function to reference energy curves was substituted with a new expression, which uses the electron density of confined atoms. In this approach, the actual parameters to be optimized are the atomic confinements themselves. The main advantage is that the repulsion energy can be parameterized in terms of individual elements, as opposite to element pairs, thus reducing the number of parameters considerably.

The optimization of the repulsion parameters was achieved using the Nelder-Mead simplex method, using PBE/TZP-optimized geometries of single-element crystals as target properties.

The parameters were validated against the G2/97 and G3/05 test sets (geometries) and subsets of the GMTKN30 test set (spin polarization).

RESULTS

A general set of electronic parameters for element H to Ra (with exception of f elements) was obtained and showed, within the accuracy of DFTB, very good performance in describing electronic band structures. For elements H to Ca, the repulsion energy parameters were also obtained. In most cases, the error in bond lengths and angles were below 10%, comparable to the error of available DFTB parameters – although errors as high as 20% were also obtained. Considering that the parameterization was based on single-element references, so bonding between different elements were not explicitly considered, these results are quite satisfactory.

CONCLUSIONS

A systematic parameterization scheme was developed for both the electronic and repulsion energy parts of DFTB. Electronic parameters for all non-f elements up to Ra and repulsion energy parameters up to Ca were obtained and validated, significantly extending the applicability of the DFTB method.

REFERENCES

- ¹ M. Wahiduzzaman et al., JCTC, 2013, 9, 4006. DOI: 10.1021/ct4004959.
- ² A.F. Oliveira, P. Philipson, T. Heine, JCTC, 2015, 11, 5209. DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00702.
- ³ P. Melix, A. F. Oliveira, R. Rüger, T. Heine, TCA, 2016, 135, 232. DOI: 10.1007/s00214-016-1991-9.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank SCM for the ongoing and fruitful cooperation, the Center for Information Services and High Performance Computing (ZIH) at TU Dresden for allocation of computer time. We thank the European Union Seventh Framework Programme (FP7-PEOPLE-2012-ITN) under Project PROPAGATE (GA 316897) and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for their financial support. We also thank Marcus Elstner, Gotthard Seifert, Stephan Irle, Chien-Pin Chou, Yoshifumi Nishimura, Stefano Borini, and Agnieszka Kuc for enlightening and inspiring discussions.

CASPT2, CASSCF and Non-Adiabatic Molecular Dynamics (NAMD) studies on the low-lying electronic states of 1H-1,2,3-Triazoles Photolysis

Bruno B. de Araújo (PG),^{1*} Eduarda S. Gil (PG),¹ Paulo F. B. Gonçalves (PQ).¹

bruno.bercini@gmail.com*

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS

Key words: Triazoles, Photochemistry, Photolysis, Conical Intersection, Multiconfigurational, SHARC dynamics.

INTRODUCTION

1H-1,2,3-triazoles are cyclic molecules with three adjacent nitrogen atoms, very sensitive to light, which decomposes when irradiated by UV light, with the release of nitrogen.¹ In addition, these compounds are found in many technological areas, for example, in pharmaceutical products.² Furthermore, some 1H-1,2,3-triazoles, e.g., 1H-1,2,3-benzotriazole and its derivatives, are considered emerging pollutants.³

Thus, the objective of this work was to employ high level electronic structure methodologies such as CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field), CASPT2 (Complete Active Space Second-order Perturbation Theory) and non-adiabatic dynamics in order to investigate 1H-1,2,3-benzotriazole and 1H-1,2,3-triazole photolysis.

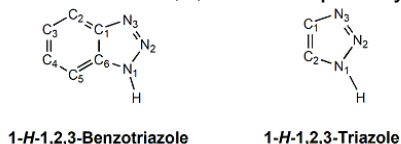


Figure 1. Studied 1H-1,2,3-triazoles.

METHODOLOGY

Molcas packaged was employed in the static study.⁴ For 1H-1,2,3-benzotriazole geometric optimizations were made at SA4-CASSCF(14,12)/ANO-S-VDZP level with energy corrections at MS4-CASPT2(14,12)/ANO-S-VDZP level. For 1H-1,2,3-triazole, geometric optimizations were made at MS5-CASPT2(10,8)/ANO-S-VDZP level.

Two reactions coordinates were built, the first along N2-N1H bond and the second along C1-N3 bond. Trajectories were propagated with SHARC packaged.⁵ 1000 initial conditions were considered with 472 active trajectories which 91 were propagated (10 in S₁, 35 in S₂ and 46 in S₃).

RESULTS

After photon absorption, the N2-N1H bond length increases until the ConIn (Conical Intersection) point is reached with no energy barrier. As the systems returns to the ground state, a ring-opened configuration is assumed, which are highly unstable, and in a further step, a thermic reaction with the N₂ extrusion and a Hetero-Wolff rearrangement takes place. In Figure 2 photochemical path of 1H-1,2,3-

triazole is shown. The dynamic study of 1H-1,2,3-triazole was found that the ConIn point was reached in less than 100 fs and in all propagated trajectories the N₂ extrusion was in the ground state. In 65 of 91 trajectories C2's hydrogen atom migration to C1 after N₂ extrusion was observed and in 18 of these 65 trajectories the migration was concerted. A time pattern was not observed in N₂ extrusion.

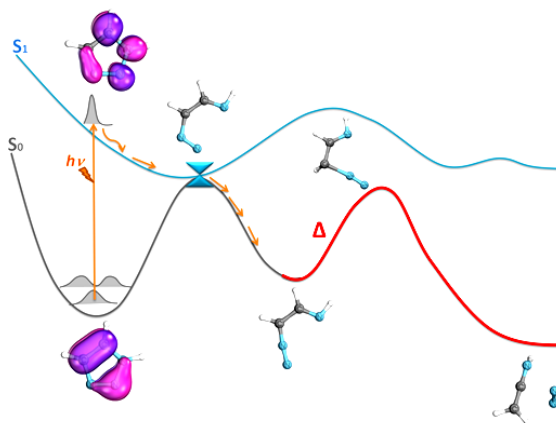


Figure 2. Photodegradation path of 1H-1,2,3-triazole.

CONCLUSION

With CASSCF, CASPT2 and non-adiabatic dynamics this photochemical reaction was completely elucidated. For both molecules, the photolytic mechanism found were quite similar. This work opened the scenario for the photochemical and photophysical study of other reactions involving the organic azides.

REFERENCES

- ¹E. M. Burguess, R Carithers, L. Mccullagh, *JACS*, 1968, vol. 90, pg.1923-1924.
- ²E. Bonandi et al. *DDT*, 2017, vol. 22, pg.1572-1581.
- ³S. D. Richardson, T. A. Ternes, *AC*, 2014, vol. 86, pg.2813-2848.
- ⁴F. Aquilante et al, *JCC*, 2016, vol. 37, pg.506-541.
- ⁵S. Mai et al., *sharc-md.org*, 2018.

ACKNOWLEDGMENT

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001 and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnologia (CNPq). Special thanks to the Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Variational Transition State Theory Rate Constants and H/D Kinetic Isotope Effects for $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{COH}$ Reactions

Edson F. V. de Carvalho (PQ),¹ Guilherme D. Vicentini (PG),² Tiago V. Alves (PQ),³ Orlando Roberto-Neto (PQ)^{2*}

edson.carvalho@ufma.br; orlando@ieav.cta.br

¹Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA; ²Divisão de Aerodinâmica e Hipersônica, Instituto de Estudos Avançados, São José dos Campos-SP; ³Departamento de Físico-Química, Instituto Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA

Keywords: methyl formate, methyl abstractor, CBS, variational transition state theory, rate constants, kinetic isotope effect

INTRODUCTION

Methyl esters are components of biodiesels that have been increasingly used as an alternative liquid fuels for terrestrial and aeronautical applications since they reduce the production of greenhouse gases.¹ Consequently, there is a growing interest to better understand and characterize the combustion chemistry contributing to intermediates formation, ignition delay, and mechanistic of larger carboxylic acids and methyl esters.^[4] In this work, the hydrogen and deuterium hydrogen abstraction reactions from the methyl formate involving methyl radical as abstractor are studied at the formyl and at the methyl position.

METHODS

The M06-2X functional¹ was employed with the correlation-consistent aug-cc-pVnZ ($n = 2-4$) and the minimally augmented maug-pVxZ ($x = T, Q$; or $T + d$ and $Q + d$) basis sets. The MP2 theory was also used in the characterization of the stationary states (i.e., reactants, products, and saddle points of first-order) with the cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ, and aug-cc-pVTZ basis sets. The energetic properties calculated are the classical barrier height (V^\ddagger), the adiabatic barrier height ($\Delta V_{a,v}^\ddagger$), the electronic energy of the reaction (ΔE), and the enthalpy of the reaction at 0 K. In order to improve the values of the energies, CCSD(T) single-point calculations were carried out using the M06-2X geometries with various combinations of basis sets followed by extrapolation to the complete basis set limit.

The thermal rate constants were calculated using the VTST method which locates the dividing surface along the reaction coordinate (s) at the maximum of the free energy of activation.

RESULTS

The values of classical barrier height, electronic energy and enthalpy of reaction at 0 K of R1 and R2 paths with the M06-2X, BB1K, MP2,

CCSD(T), and CBS methods predict, in general, that the classical barrier height and values of benchmark calculations of ΔE are in good agreement (~ 1.0 kcal/mol) with the calculations computed² and experimental values.

Analyzing the calculated global (overall) rate constants experimental^{3,4} and previous theoretical studies^{2,5} and calculations performed with the *Chemkin* code for the temperature range of 250-2000 K. At the temperature of 450 K the CVT/SCT rate constant in excellent agreement with the experimental value. Comparison of CVT/SCT rate constants with the results of Good and Francisco⁵ show values of the $k^{\text{CVT/SCT}}/k^{\text{TST/W}}$ ratios varying from 1.2 to 0.5 from low to high temperatures, while calculations of Tan et al.² are underestimated.

CONCLUSIONS

- At the CBS_{D,T} level of calculations the enthalpy of reaction at 0 K for R1 (-4.5 kcal/mol) and R2 (-4.2 kcal/mol) are in good agreement with the experimental results;
- Rate constants calculated with the CVT/SCT for the temperature range of 250-2000 K are also in good agreement with previous theoretical results and with experiment;
- The isotopomer reaction the value of KIE is 6.7 (T = 450 K) which is good agreement with the experimental value.

REFERENCES

- ¹ Brazilian National Program of Biodiesel, available at <https://www.biodieselbr.com>.
- ² T. Tan, M. Pavone, D. B. Krisiloff, E. A. Carter, JPC A, 2012, 116, 8431.
- ³ N. L. Arthur, P. Gray, TFS, 1969, 65, 424.
- ⁴ T. R. Donovan, W. Dorko, A. G. Harrison, CJC. 1970, 49, 828.
- ⁵ D. A. Good, J. S. Francisco, JPC A, 2002, 106, 1733

ACKNOWLEDGMENTS

FAPEMA, CNPq

Reactivity of olefins with metal-carbenes of 3d(V,Fe,Mn) and 4d(Ru,Mo) metals: Olefin metathesis vs Cyclopropanation

Adenilson Felipe Sousa Silva (PG),¹ Jose Milton Elias de Matos (PQ),² Égil de Brito Sá (PQ).^{1,2*}

egil.sa@ufpi.edu.br

¹LIMAV, Centro de Ciências da Natureza, 64049-505, Ininga, Teresina-PI, Brasil. ²Universidade Federal do Piauí, 64202-020, Parnaíba – PI, Brasil.

Keywords: Olefin Metathesis, Cyclopropanation, DFT, Multiple-states reactivity.

INTRODUCTION

One of the current tasks for organometallic chemistry is to translate the chemistry of hard and precious metals to metals of the first row of the transition metals, because they are more abundant, cheap, eco-friendly and usually less toxic if compared with central transition metals of periodic table.¹ In the case of olefin metathesis, Fe-carbene appears to be a good alternative to replace ruthenium, once they are in the same group. However, the synthesized $[Fe]=CR_2$ drive to the side reaction cyclopropanation.² On the other hand, V-carbenes, with Schrock catalysts motifs have been reported to successfully catalyse ROMP of norbornene.³

METHODS

We use a DFT approach based on the B3LYP functional and People's basis set. The non-covalent interactions were considered by means of Empirical Dispersion (GD3) methods. Also, the solvent was considered through SMD.

RESULTS

We perform a comparative analyse of the potential reactivity pathways (Fig. 1) of olefins catalysed by $[M]=CR_2$ of 3d (V, Mn and Fe) and 4d (Mo and Ru) metals, in multiple spin-states, to address which electronic and mechanistic issues affect the tendency to cyclopropanation or olefin metathesis in each case. The influence of different spin states on the mechanisms is considered as well.⁴

For Grubbs' catalysts ($[Ru]=R_2$) and Schrock catalysts ($[Mo]=R_2$), the singlet surface is the most stable, since metals in the fourth row or below are usually favors the singlet solution. Therefore, olefin metathesis is preferable, since it is a two-electron reaction, unlike cyclopropanation, where open-shell solution is favored, since formation of radicals takes place.

Regarding $[Fe]=R_2$ and $[Mn]=R_2$, that belongs to third row, *open-shell* solutions are more likely, and, indeed cyclopropanation pathways are more favorable.⁴ OM the other hand, in the case $[V]=R_2$, despite it belongs to the third row, the singlet state surfaces show lower energies, resulting in the mechanism for olefin metathesis to be more favorable.

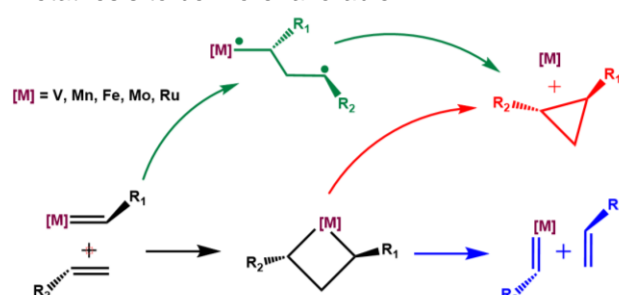


Fig. 1 Potential pathways for the reactivity of olefin with $[M]=R_2$. Black (cycloaddition) and blue (cycloreversion) corresponds to the olefin metathesis reaction. Red lines regard to cyclopropanation reaction from the metallacyclobutane, and green lines are cyclopropanation trough a radical intermediate.

CONCLUSIONS

The spin state of the carbene play a central role in the overall reactivity. For the cases where the singlet state surfaces are more favorable olefin metathesis is the preferred reaction, whereas for the cases of open-shell surfaces more stable, cyclopropanation takes place.

REFERENCES

- P. Chirik, R. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2495.
- G. Du, B. Andrioletti, E. Rose, L. Woo, *Organometallics* **2002**, 21, 4490.
- K. Nomura, X. Hou, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 12.
- É. de Brito Sá, L. Rodríguez-Santiago, M. Sodupe, X. Solans-Monfort, *JPCA* **2018**, 122, 1702.

ACKNOWLEDGEMENTS

A. F. Sousa Silva is indebted with CAPES for the scholarship.



Proton transfer analysis at water-tricalcium silicate interface: an ab initio molecular dynamics investigation

Jérôme Claverie(PG)^{1,2*}, Fabrice Bernard(PQ)¹, João M. M. Cordeiro(PQ)², Siham Kamali-Bernard(PQ)¹

Joao.cordeiro@unesp.br; jclaverie.insa@gmail.com

¹Laboratory of Civil Engineering and Mechanical Engineering (LGCGM), INSA Rennes, Rennes-France; ²Department of Physics and Chemistry, São Paulo State University (UNESP), Ilha Solteira-SP.

Keywords: Tricalcium silicate, ab initio Molecular Dynamics, Proton transfer

INTRODUCTION

In a context of durable design, considerable efforts are being made for a better understanding of original Portland cement (OPC) hydration. Most of the time, the tricalcium silicate (C_3S in cement chemistry) received a particular attention, due to its predominance in original Portland cement clinker (about 50% to 70% by mass) and its great role in strength development. Proton transfer frequency strongly depends on hydrogen bonds (HB) fluctuation due to thermal motion [1,2], and thus cannot be described by a 0 K, DFT investigation. Furthermore, such a phenomenon cannot be captured considering single water adsorption or a water monolayer. Towards a better understanding of proton transfer at the C_3S water interface, we performed an ab initio MD (AIMD), considering a water film thick enough to account for fluctuation of the HB network. In particular, proton transfer dynamics and energy.

METHODS

The system simulated here is a C_3S slab of size $12.28 \times 25.59 \times 21.28 \text{ \AA}^3$ in contact with a 15 \AA water layer, with a 15 \AA vacuum region. A 10 ps AIMD run was performed within the Born-Oppenheimer approximation, in the canonical ensemble, with a Nose-Hoover thermostat, integrating the equation of motion with a 0.5 fs time step. The PBE functional, and a combination of Gaussian and plane wave basis functions (GPW) was used with a Grimme D2 correction to account for vdW interactions. A slightly higher temperature of 360 K (compared to standard conditions) was used to balance the low diffusivity of water using the PBE functional. Deuterium masses were used for hydrogen atoms to lower the vibrational frequency of nuclei, and satisfy the adiabaticity condition with the adopted time step. Before the runs, the water molecules were allowed to relax on the surface during a 2 ns classical MD run in NVT ensemble at 300 K, using the INTERFACE FF parameters for the C_3S [3] and a SPC model for water.

RESULTS

We found that hydration of 1/3 of the oxides occurs firstly on equivalent sites and that the hydroxide formed are very stable, so that no proton transfer occurs between them and interfacial water. On the contrary, proton transfers occur between water and oxygen from silicates (Os), as well as oxygen in hydroxides resulting from water dissociation (Oh). The orientational probability distribution of water molecules in contact with the surface depicts two type of orientation depending on the region of the surface. One where the water dipole is oriented upward and H coordinate with Os, and a second where the water dipole is oriented downward and oxygen from water (Ow) coordinate with calcium cations. Proton transfer between Ow-Os and Ow-Oh pairs occurs mostly within the same time scale ($< 100 \text{ fs}$) as Eigen-Zendel structure interchanging in bulk water, obtained by femtosecond vibrational spectroscopy [4].

CONCLUSIONS

For the first time, an AIMD simulation of water/ C_3S interface was performed. Our simulations gave insights on the water structure, but also on the protonation state of the surface, and to finish, on proton transfer frequency and energy. A better understanding of processes occurring during surface wetting and hydration at the molecular scale could be used in upscale modeling, with focus on a more sustainable design of clinker.

REFERENCES

- ¹ Kreuer, K.-D., Chem. Mat., 1996, 8. 610-641.
- ² Tocci, G., Michaelides, A., J. Phys. Chem. Lett., 2014, 5. 474-480.
- ³ Mishra, R. K., Flatt, R. J., Heinz, H., Phys. Chem. C, 2013, 117. 10417-10432.
- ⁴ Woutersen, S., Bakker, H. J., Phys. Rev. Lett., 2006, 96. 138305.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge Brazilian agencies CAPES (PDSE process n°88881.188619/2018-01) and CNPq for financial support.

Nanothermometry based on intra-configurational intensities of excitation spectra using lanthanide materials

Keyla M. N. de Souza (PG),¹ Juliana A. B. da Silva (PQ),² Rodolfo R. N. da Silva (PG),^{3,4} Rute F. André (PQ),³ Luís D. Carlos (PQ),³ Ricardo L. Longo (PQ),^{4*}

keyla.mirelly@gmail.com; longo@ufpe.br

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE; ²Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru-PE; ³Department of Physics, University of Aveiro, Aveiro, Portugal; ⁴Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Keywords: nanothermometry, lanthanide materials, excitation spectra, luminescence.

INTRODUCTION

Thermometry at the nanoscale has become commercially relevant and has attracted intense research. Due to their peculiar photophysical properties, materials and compounds based on lanthanide ions are being employed in developing nanothermometers that attempt to fulfill properties like, well-established state equation (primary thermometer), self-calibration, high relative sensibility, high spatial and temporal resolutions. We propose, for the first time, the application of the excitation spectra of complex: **1** [Eu(hfa)₃bpyO₂]^[1], novel **2** [Eu(bpyO₂)(Cl)₂(H₂O)₄]⁺ [2], and **3** [Eu(bpyO₂)₄]³⁺ [2], to obtain thermometric parameters (Δ) with those properties and to elaborate new thermometers in the nanoscale with high relative sensibility.

METHODS

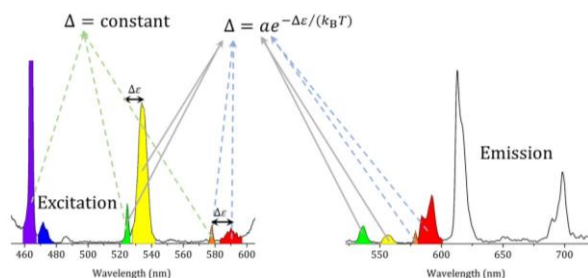


Figure 1. Typical excitation (left panel) and emission (right panel) spectra of Eu³⁺ based compounds and materials. The excitation spectrum is monitored at the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition (ca. 615 nm) and the emission spectrum is obtained by exciting at the ⁷F₀ → ⁵L₆ transition (ca. 395 nm). The shaded areas refer to the integration of the excitation and the emission bands used as thermometric parameter and calibration, respectively.

The methodology proposed allows to predict the temperature (primary thermometer) and a thermometric parameter that is constant with temperature (self-reference), as depicted in Fig. 1.

RESULTS

By solving the rate equations, it is shown that the thermometric parameter Δ obtained by the ratio of

intensities (areas) in the excitation spectra can be expressed, for instance, the ⁷F₁ → ⁵D₁ and ⁷F₀ → ⁵D₁ transitions, as

$$\Delta_{01} = \frac{S_{7F_1 \rightarrow 5D_1}^{ex}}{S_{7F_0 \rightarrow 5D_1}^{ex}} = a_{01} e^{-\Delta \epsilon_{01} / (k_B T)} \quad (1)$$

where $\Delta \epsilon_{01} = E(^7F_1) - E(^7F_0)$, and the pre-exponential factor a_{01} can be determined from the areas in the emission spectra. From Eq. (1), the predicted temperatures for complex **1** are in excellent agreement with the measured temperature (thermocouple) in the range of 100 to 350 K. The ⁷F₁ → ⁵D₀ and ⁷F₀ → ⁵D₀ transitions can also be used and should predict the same temperature, thus allowing for an improve accuracy. The relative sensibility is also known and depends $\Delta \epsilon$. Other transitions, such as the ⁷F₀ → ⁵D₂ and ⁷F₀ → ⁵D₁, define thermometric parameters that are constant in this temperature range, allowing for self-calibration.

CONCLUSIONS

This primary nanothermometer employs an excitation source that does not affect the temperature of the sample and could become an important alternative to ratiometric luminescent methods based on upconversion processes by laser excitation in the NIR spectral range. It is based on simple principles and simple experimental setup. Different systems are being employed, especially nanocrystals and nanoparticles, where emissions from high-lying Eu³⁺ excited states (e.g., ⁵D₁ and ⁵D₂) are observed.

REFERENCES

- S. V. Eliseeva, D. N. Pleshkov, K. A. Lyssenko, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bünzli, N. P. Kuzmina, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 5137–5144.
- O. L. Malta, J. Legendziewicz, E. Huskowska, I. Turowska-Tyrk, R. Q. Albuquerque, C. de M. Donegá, F. R. G. e Silva, *J. Alloys Compd.*, 2001, 323–324, 654–660.
- K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2009, 4283–4374.

ACKNOWLEDGEMENTS

UFPE, CAPES, PDSE/CAPES, CNPq, FACEPE.

A thermodynamic study of INHHQ as chelating agent of Zn on the amyloid beta protein structure: MD and QM calculations.

Júlio A. F. Arvellos (PG),^{1*} Luiz Antônio S. Costa (PQ)¹

jarvellos@outlook.com; luiz.costa@ufjf.edu.br

¹NEQC – Núcleo de Estudos em Química Computacional, Department of Chemistry, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora - MG; 36036-900, Brazil.

Keywords: Alzheimer's disease, metallic hypothesis, hydroxyquinoline derivatives, mechanism.

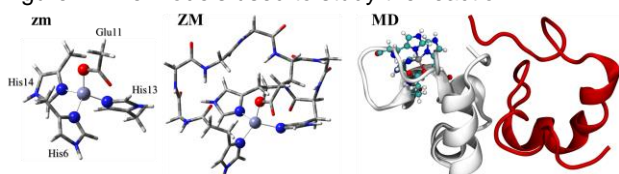
INTRODUCTION

Alzheimer's disease (AD) is a neurodegenerative disease characterized by progressive loss of cognitive abilities and other capacities related to the brain. On the molecular view, it is observed large deposits of extracellular senile plaques formed by amyloid beta protein (Ab) and intracellular neurofibrillary tangles formed by tau protein. The metals iron, zinc and copper are also found in high concentrations in the plaques.¹ The metallic hypothesis is based on the role of these metals, which enhance proteins precipitation *in vitro* experiments, and on the redox activity of iron and copper, which can form reactive oxygen species (ROS). In this work, we proposed a mechanism of reaction of INHHQ (isonicotinoyl hydrazone of 8-hydroxyquinoline-2-carboxaldehyde)² as a chelating agent for zinc on the structure of the metallated Ab protein. We evaluate this process thermodynamically with Quantum Mechanical (QM) calculations and Molecular Dynamics (MD) simulations, aiming a better description of structural fluctuation of metal-Ab before and after chelation.

METHODS

Two QM models were used to calculate accurate energies of the proposed mechanism: a minimalist model (**zm**) containing only the amino acids bound to zinc and a bigger model (**ZM**) which also includes the part of the protein backbone (Figure 1). The structures of **zm** were optimized and harmonic frequencies calculated using B3LYP functional with 6-31+G(d,p) basis set for C, N, H, O atoms and the ECP SDD for Zn. For **ZM** the basis set for light elements were set to 6-31G(d) due to the system's size.

Figure 1. The models used to study the reaction.



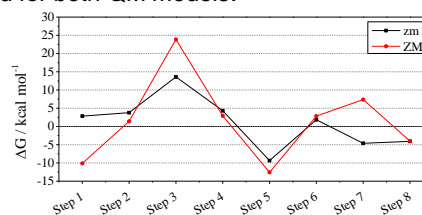
For the atomistic MD simulations, we create a system with the metallated protein (Zn-Ab) and a dimer with

two interacting proteins (Figure 1). For both systems, the ligand was included in different steps of the reaction and the simulations were carried out with explicit solvent. We ran the simulations for at least 250 ns using Amber16 package and 10 individual simulations were analyzed.

RESULTS

The simulations with INHHQ and the protein clearly point towards weak interactions between the species, which maintain both interacting through hydrophobic and π -stacking interactions. Hydrogen bonds were formed between the ligand and the protein only for a short time of simulation. After protein dimer formation, we did not observe the protein dissolution that could be possibly induced by INHHQ. For both QM models the adduct formation is the thermodynamically less favorable step with $\Delta G = +23.8$ kcal mol⁻¹ for **ZM** (Graphic 1), while chelation and protein releasing were both spontaneous processes.

Graphic 1. Gibbs free energy calculated for the reaction proposed for both QM models.



CONCLUSIONS

The proposed mechanism was shown to be feasible under biological conditions with a global energy of $\Delta G = +11.7$ kcal mol⁻¹ for **ZM** model.² Although we did not observe protein disaggregation, the inclusion and further coordination of INHHQ to Zn direct influences the structural behavior of the protein monomer and dimer.

REFERENCE

- ¹ Kasper P. Kepp, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, 351, 127
- ² Hauser-Davis, R. *et al.*, *Metallomics*, 2015, 5, 743

ACKNOWLEDGEMENT

UFJF, CNPq, CAPES.

Using steered molecular dynamics simulations for building models of dendrimer-drug complexes

Mayk Caldas Ramos (PG),¹ Bruno Araujo Cautiero Horta (PQ).^{1*}

maykcaldas@gmail.com; bruno@iq.ufrj.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ

Palavras Chave: Dendrimers, Molecular dynamics, Steered dynamics, Drug delivery

INTRODUCTION

The effectiveness of a drug molecule is indicated based on its adequacy, toxicity, solubility, biocompatibility, and bioavailability.

However, the lack of one of these properties may cause the drug to present reasonable activity when *in vitro* but low *in vivo* efficiency.¹

The use of nanocarriers can be appropriate to improve those properties in molecules in which the bioavailability makes the treatment unfeasible.²

Aiming to optimize the use of dendrimers as nanocarriers, the understanding of the behavior of the complexation, stability and controlled release of the complexes is necessary.

METHODS

Steered molecular dynamics (SMD) was used to insert the drug molecules into the dendritic structure. The software dendriDocker was developed to manage the inputs and carry out the preparing of the systems.

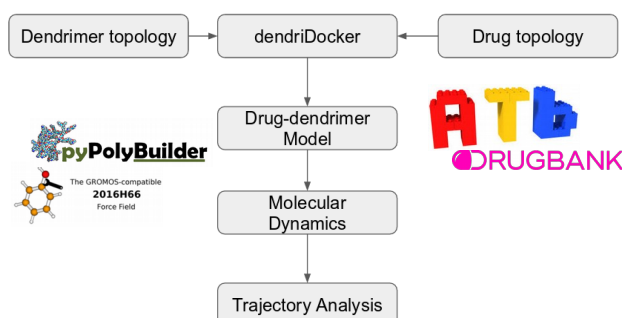


Figure 1: Flow chart of the proposed methodology

The Figure 1 illustrates the steps of the study. Molecular dynamics (MD) was used to evaluate the stability of the complexes generated by the dendriDocker. The MD simulations were carried out using the 2016H66³ force field. Whose parameterization based on thermodynamical properties was of great value for the simulation of

biosystems and was already validated to the simulation of dendrimers⁴.

The trajectories were used to evaluate the radius of gyration, asphericity, radial distribution function between the dendrimer and the drug molecules and the number of drugs within the dendrimer.

RESULTS

It was noticed that the force constant of the SMD plays an important role in the process of the generation of the initial coordinates. “Docking” procedures using the force constant as 100 and 500 Kcal/mol/nm were carried out.

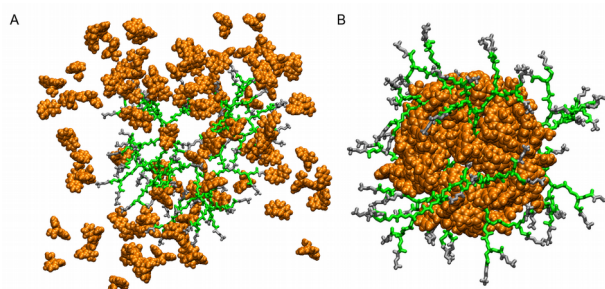


Figure 2: Initial coordinates of the dendrimer filled with Carbamazepine molecules using a force constant of A) 100 Kcal/mol/nm B) 500Kcal/mol/nm.

The results suggest that the arbitrary selection of 100 Kcal/mol/nm is a reasonable force to the set of molecules chosen in the current study.

CONCLUSIONS

The preliminary results suggest that the use of SMD to dock molecules into the dendrimers was satisfactory.

REFERENCES

- D. Farmanzadeh, M. Ghaderi, J Mol. Graph. Model, 2018, 80, 1-6.
- C. Diing, Z. Li. Mater. Sci. Eng., 2017, 76, 1440-1453.
- B. Horta, et al., J. Chem. Theory Comput., 2016, 12, 3825-3850.
- M. Ramos, et al., J. Chem. Inf. Model., 2019, 59, 1444-1457.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the CNPq for the scholarship and the FAPERJ for the project financing.

Combining relativistic density functional theory calculations of ^{195}Pt NMR parameters with *ab initio* molecular dynamics

Patrick R. Batista (PG),¹ Alex Marchenko (PQ),² Lucas C. Ducati (PQ),^{1*} Jochen Autschbach (PQ)²

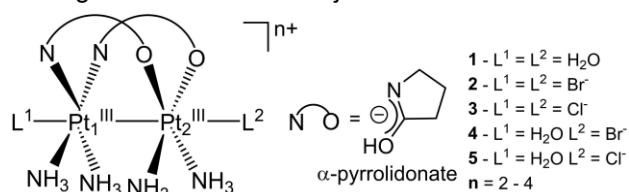
patrick@iq.usp.br; ducati@iq.usp.br

¹Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo, Brazil; ²Department of Chemistry, University at Buffalo, State University of New York, Buffalo, New York, United States.

Keywords: NMR, Coupling constants, Molecular dynamics, DFT

INTRODUCTION

Platinum complexes (Scheme 1)¹ and their derivatives have been investigated for potential applications as antitumor drugs and technological applications. They can be efficiently probed using NMR spectroscopy by means of the indirect spin-spin coupling constant (J) and chemical shifts (δ), although the experimental data mechanism sometimes are not well understood. Despite this, the computation of heavy-metal nucleus NMR parameters poses challenges for quantum chemistry, in order to obtain and predict accurate J and δ of complexes in solution. Therefore, it is necessary to go beyond static calculations to determine dynamically averaged NMR parameters, specially when solvent effect plays an important role in NMR data. The aim of this work is computed $^1J_{\text{PtPt}}$ with hybrid DFT calculations as averages over the AIMD trajectories.



Scheme 1: Platinum(III) complexes.

METHODS

Car-Parrinello *ab initio* molecular dynamics (CPMD) were carried out with the Quantum ESPRESSO package. Simulation trajectories were obtained using the PBE GGA functional in NVT (equilibration step) and NVE (production step) ensembles by 3 ps and 30 ps, respectively. NMR calculations were performed with relativistic Hamiltonian ZORA-SO, PBE0 hybrid functional, and triple zeta STO basis set for all atoms, using ADF package. $^1J_{\text{PtPt}}$ were obtained, with and without solvent effect (water), averaging out over the 256 CPMD configurations,² statistically spaced from the production step. The solvent effect on $^1J_{\text{PtPt}}$ was analyzed by the natural localized molecular orbitals (NLMO) calculations.³

RESULTS

The $^1J_{\text{PtPt}}$ for **1** from static unsolvated optimized geometry (model A) overestimates the experimental

value by 135%, while its averaged value from CPMD trajectories (model D) shows only 6% of deviation (Table 1). Ten explicit nearest neighbouring solvent molecules along implicit solvent model for bulk solvent effects are needed to improve the $^1J_{\text{PtPt}}$ accuracy. For **2-5** the model A showed the best accuracy with an average relative error of 6%.

Table 1. $^1J_{\text{PtPt}}$ spin-spin coupling constants (Hz) at ZORA-SO/PBE0/jcpl level theory for α -pyrrolidonate complexes **1-5** in different solvation models.

Model	1	2	3	4	5
A ^a	22245	7267	6566	7208	6731
B ^b	15644	10917	9721	12353	11701
C ^c	6619	5329	5883	6866	7657
D ^d	10026	9629	10334	11373	11829
Exptl ^e	9482	6682	7132	7940	8096

^aOptimized geometry, no solvent. ^bModel A + implicit solvation (COSMO). ^cAverage on CPMD configurations, no solvent. ^dModel C + 10 explicit solvent molecules and implicit solvation. ^eExperimental values¹.

Overall the $^1J_{\text{PtPt}}$ value is described by one contribution from Pt-Pt bonding NLMO. The s character decreases for both Pt atomic hybrid contributions and Pt-Pt bonding NLMO becomes more localized under solvation, decreasing the $^1J_{\text{PtPt}}$ value for **1** via Fermi contact mechanism. In the other hand, for **2-5** complexes the s character increase, raising the $^1J_{\text{PtPt}}$ coupling.

CONCLUSION

The $^1J_{\text{PtPt}}$ of Pt-Pt bonded complexes show a strong dependence on the explicit solvent effect. NMR calculations averaged over the CPMD trajectories provide good accuracy reproducing the experimental trend in $^1J_{\text{PtPt}}$.

REFERENCES

- S. Iwatsuki, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 2484.
- L. C. Ducati, A. Marchenko, J. Autschbach. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 12011.
- J. Autschbach. *J. Chem. Phys.* 2007, 127, 124106.

ACKNOWLEDGMENTS

FAPESP (grant #2018/07308-4; #2017/17750-3), LNCC (Santos Dumont), IQUSP, CCR (Univ. at Buffalo)



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Quantitative Assessment of 3c-4e Bonding in Hypervalent C, N, O and F Compounds Utilizing Vibrational Spectroscopy

Vytor P. Oliveira (PQ),¹ Elfi Kraka (PQ),² Francisco B. C. Machado (PQ).^{1*}

vytor3@gmail.com; fmachado@ita.br

¹Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) São José dos Campos-SP; ²Department of Chemistry, Southern Methodist University (SMU), Dallas-TX EUA.

Palavras Chave: Hypervalent first row, Local modes, Intrinsic strength, Bond strength order.

INTRODUCTION

Different from 2nd row and heavier main elements, the 1st row elements (F, O, N, C, and B) are rarely found to form stable hypervalent compounds. Several explanations for this odd behavior have been given¹ (mostly based on the small size and low polarizability of these atoms). However, these explanations do not conciliate with the fact that hypervalent NF₅ and NF₆⁻ molecules are minima in their potential energy surfaces² and possibly experimentally observable³. Therefore, to better understand the major factor responsible for the (in)stability of hypervalent bond in 1st row atoms, we investigated for the first time the nature and intrinsic strength of the bonds in a series of 28 systems composed of F, O, N, C and B anionic, cationic, and neutral molecules held together by covalent, hypervalent and non-covalent bonds.

METHODS

Molecular geometries, frequencies, atomic charges, electrostatic potentials, energy and electron densities, Mayer bond orders, local stretching force constants, and bond strength orders⁴ (BSOs) of the 28 systems were derived from high accuracy CCSD(T)/aug-cc-pVTZ calculations and utilized to compare the strength and nature of hypervalent bonds with covalent, ionic, and non-covalent bonds

RESULTS

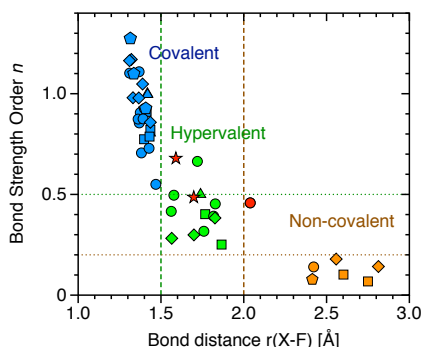


Figure 1: Relationship between relative bond strength order and bond distances.

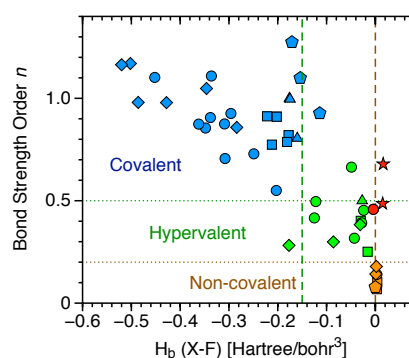


Figure 2: Relationship between bond strength order and the energy density at the bond critical point (H_b).

CONCLUSIONS

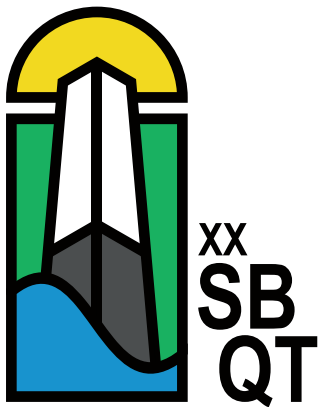
- 1st row hypervalent bonds have **intermediate strength and length compared to covalent and non-covalent bonds**. Ionic bonds are similar in strength but different in nature.
- **F substituents** withdraw density from the center atom allowing **shorter hypervalent bonds to be formed**. However, exchange repulsion between adjacent ligands **weakens these bonds**.
- Addition of F⁻ to NF₅ leading to NF₆⁻ has a **stabilizing effect**. The weakening of NF bonds is smaller than the stabilization brought by the additional bond.
- Most 1st row hypervalent molecules studied are unstable to dissociation but might be observable under special conditions, such as at high pressure or at a confined space of a supramolecular structure.

REFERENCES

- ¹ H. Pierrefixe, F. Guerra, M. Bickelhaupt, Chem. - A Eur. J. 2008, 14, 819-828.
- ² F. Bettinger, H. F., P. Schleyer, H. Schaefer, JACS 1998, 120, 11439-11448.
- ³ D. Kurzydowski, P. Zaleski-Ejgierd, Sci. Rep. 2016, 6, 36049.
- ⁴ E. Kraka, E., D. Cremer, Int. J. Quantum Chem. 2019, 119, e25849.

ACKNOWLEDGMENT

We thank FAPESP grants 2017/07707-3 and 2018/13673-7, CNPq grants 307052/2016-8 and 404337/2016-3, NSF grant CHE146906



RESUMOS DAS COMUNICAÇÕES FLASH
FLASH ORAL COMMUNICATION ABSTRACTS

Análise do enovelamento da proteína α 3D através de dinâmica molecular e modelo de estado de Markov

Acassio R. Santos (PG),^{1*} Gabriel A. U. Carvalho (PQ),² Gerd B. Rocha (PQ).¹

acassioroch@gmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB; ²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Palavras Chave: Enovelamento de Proteínas, Dinâmica Molecular, Modelos de Estado de Markov, Proteína α 3D

INTRODUÇÃO

O enovelamento de proteínas tem sido tema de pesquisa há mais de cinco décadas, contudo, existem dificuldades na construção de um modelo teórico que englobe todas as suas características. Atualmente, um método bem sucedido para a construção desses modelos, consiste na aplicação da dinâmica molecular (DM)[1]. Os desafios da DM nesse caso têm sido no tratamento da trajetória, devido ao longo tempo de simulação. Uma ferramenta que tem apresentando bons resultados são os modelos de estado de Markov (MSMs)[2]. Os MSMs são representados por uma cinética de primeira ordem, através de um grupo de estados discretos em que a análise das trajetórias são simplificadas, descartando-se eventos muito rápidos, abaixo do chamado tempo de latência (*lagtime*)[3]. Nesse estudo utilizamos um modelo de estado de Markov para analisar a dinâmica do enovelamento da proteína α 3D (pdb: 2a3d) [1].

MÉTODOS

Inicialmente alinhamos a trajetória de 346 μ s da α 3D com o programa MDtraj[3]. Após isso, construímos o MSM bayesiano com o programa pyEMMA[4]. Para a construção do MSM, geramos uma matriz de dimensões com as seguintes *features*: todos os ângulos de torção do *backbone*, ângulos χ_1 das cadeias laterais e o RMSD mínimo entre os *frames* da trajetória. Em seguida, aplicamos a técnica de análise de componentes independentes do tempo (TICA) para redução da dimensionalidade do sistema. Após, realizamos a clusterização das conformações com o método *k-means* e pegamos o centroide de cada um dos 550 grupos representativos. O *lag time* escolhido foi de 10ns, sendo validado com o teste de Chapman-Kolmogorov. Após a validação do MSM com 550 microestados, usamos a técnica PCCA+[1] para obter 5 macroestados representativos do sistema. Após esse procedimento, aplicamos a teoria do caminho de transição (TPT)[3] para gerarmos a matriz de transição entre os macroestados e obtermos o grafo com os possíveis caminhos entre os macroestados desenovelado e enovelado.

RESULTADOS

Na figura 1 é apresentado o grafo com 5 macroestados obtidos a partir da matriz de transição, saindo do macroestado **A** (desenovelado) para o macroestado **B** (estrutura nativa).

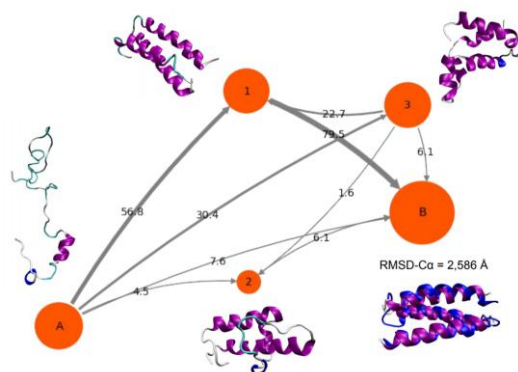


Figura 1: Grafo com probabilidades de transição entre os macroestados para a proteína α 3D (pdb: 2a3d).

Verificamos que o caminho de maior fluxo, apresenta 56,8% de probabilidade de sair de (**A**), para o estado de transição (**1**) e 79,5% de chance de estando no estado (**1**) seguir para o estado enovelado em (**B**). Logo a α 3D apresenta uma dinâmica de três estados, estando de acordo com dados da referência [2].

CONCLUSÕES

Observamos que o MSM apresentou dados detalhados sobre o enovelamento da α 3D. Essas informações contribuíram para a análise dos possíveis caminhos do enovelamento possibilitando a inferência do tipo de mecanismo que a α 3D assume durante esse processo.

REFERÊNCIAS

- ¹Lindorff-Larsen, K. *et al. Science* **2011**, 334 (6055), 464–465.
- ²Beauchamp, K. A. *et al. PNAS* **2012**, 109, 17807–17813.
- ³McGibbon, R. T. *et al. Biophysical J.* **2015**, 109, 1528–1532.
- ⁴Scherer, M. K. *et al. JCTC* **2015**, 11 (11), 5525–5542.
- ⁵Sborgi, L. *et al. JACS* **2015**, 137(20), 6506–6516.

AGRADECIMENTOS

CAPES/FAPESQ, CNPq, CENAPAD-SP, NPAD-UFRN, FACEPE

Multiconfigurational Insights on the Enhanced Fluorescence of Guanine by Zn²⁺

Adalberto V. S. Araújo (PG)*, Antonio Carlos Borin (PQ).

adalberto.araujo@usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

Keywords: Multiconfigurational, CASPT2//CASSCF, Metal-DNA, Photophysics.

INTRODUCTION

It is well known that the five canonical nucleobases that form the DNA/RNA strands have very short excited state lifetimes ($\tau < 1$ ps) due to fast internal conversion processes and that this characteristic is one of the most crucial for maintaining the genetic code unmodified¹. Nevertheless, it also restrains the use of fluorescence spectroscopy in studies of DNA and its nucleobases. The addition of zinc ions to the DNA or the isolated bases enhances the fluorescence of nucleobases. Guanine presents the greatest fluorescence intensity augmentation on metalation (about 1000 times the natural fluorescence yield)².

Considering the possible application of fluorescence spectroscopy on the canonical nucleosides as well as to the development of new Metal-DNA materials, we understand that is of paramount importance to study the changes on the photophysical behavior of the bases in the presence of the zinc ion.

This contribution reports our initial efforts to understand the photophysics and fluorescence properties of the guanine in the presence of the zinc ion, employing the CASPT2//CASSCF protocol to search for excited state minima structures and conical intersections connecting the main bright state to the ground state.

METHODS

Ground and first excited states geometries, as well as two conical intersections (CIs), were optimized at the SA(4)-CASSCF(12,10)/ANO-RCC-VDZP level, with an active space containing π and π^* orbitals.

At the optimized structures, MS(6)-CASPT2(14,12) calculation were done to include the dynamical correlation effects (IPEA = 0.00 and Imaginary Shift = 0.20 a.u.) with the active space containing a non-bonding orbital at guanine and the $4s^*$ orbital of Zn²⁺. Linear interpolations in internal coordinates were done to connect the important geometries in order to approximate the potential energy surfaces for the S1 excited state and evaluate for energy barriers.

RESULTS

The lowest excited state of Zn-Guanine is a S1 ¹($\pi\pi^*$) state, 4.00 eV ($f = 0.108$) vertically above the GS minimum, corresponding to a red shift of about 0.9 eV

FAPESP 2018/19454-5 in relation to the observed value for the canonical 9H-Guanine³. A shallow minimum was found for the S1 excited, with a slight C6-puckering, 3.26 eV vertically above the GS surface, in agreement with the experimental results (2.92 eV)².

Two CIs were located for the system with puckering at atoms C2 and C6 of the 6-membered ring, respectively. Both CIs are not accessible because they are too high energetically or due to the presence of a high energetic barrier on the path (Figure 1). Therefore, the excess of energy is released by fluorescence. A qualitative resume is displayed at Figure 1.

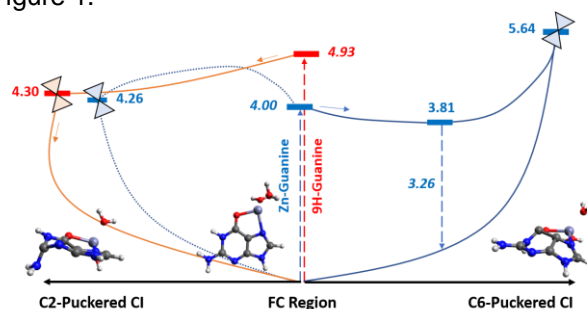


Figure 1: Schematic resume of the photophysics of Zn-Guanine (blue) and canonical 9H-Guanine (red). 9H-Guanine results were taken from ref [3].

CONCLUSIONS

The metalation of guanine by Zn²⁺ at position N7 causes a significant red shift of the S1 $\pi\pi^*$ energy at FC region. It also blocks the access to the CI, mainly responsible for the non-radiative deactivation of the canonical nucleobase, explaining the fluorescence enhancement. The metalated base presents an excited state minimum from where it is expected to fluorescence.

REFERENCES

- B. Kohler, J. Phys. Chem. Lett., 2010, 113, 2047-2053.
- A. Omerzu, I. Turel, New J. Chem, 2018, 42, 8145-8150.
- L. Serrano-Andrés, M. Merchán, A. C. Borin, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 2473-2484.

ACKNOWLEDGEMENTS

CNPq, CAPES, FAPESP 2018/19454-5.

Novel europium β -diketonate complexes with amides as ancillary ligands: photophysical and theoretical structural modeling

Amauri F. da Silva (PG),¹ **Geórgia B. V. Lima** (PG),¹ **Jacqueline C. Bueno** (PG),¹ **Albano N. Carneiro Neto** (PQ),² **Renaldo T. Moura Jr.** (PQ),³ **Ercules E. S. Teotonio** (PQ),¹ **Oscar L. Malta** (PQ),⁴ **Wagner M. Faustino** (PQ)^{1*}

amauriquimica@gmail.com; wmfaustino@yahoo.com.br

¹Department of Chemistry, Federal University of Paraíba, João Pessoa, Brazil; ²Physics Department and CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal; ³Department of Chemistry and Physics, Federal University of Paraíba, Areia, Brazil; ⁴Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Recife, Brazil

Keywords: Europium, β -diketonates, Intensity Parameters, Photophysical, Theoretical Studies.

INTRODUCTION

The lanthanides tris-diketonate complexes are part of a highly exploited class of compounds.¹ It can be associated with one, two or three additional neutral ancillary ligands (Lewis bases) in addition to three β -diketonates, depending in general on steric factors. In this work, we have determined the so-called 4f-4f intensity parameters (Ω_λ) for 18 new trivalent europium complexes at 77 and 300 K. The focus of this study was ancillary ligands of class N-(pyridine-2-yl)amides and N-(pyrimidine-2-yl)amides. The theoretical values only match the experimental ones when some thermal effects are taken into account in structural changes. In this sense, specific changes in the first coordination sphere were associated with temperature variations.

METHODOLOGY

The theoretical intensity parameters (Ω_λ^{theo}) are composed by two main contributions: the Forced Electric Dipole (FED) and Dynamic Coupling (DC) mechanisms, that are well described in the literature.²⁻⁴ All the structures were optimized using B3LYP/(Eu³⁺)MWB52/6-311++G** level of theory in Gaussian03 program. The ligands effective polarizabilities were obtained (B3LYP/6-311++G**) for isolated ligands at complex geometries. The spectroscopic properties were obtained using the JOYSpectra program,⁵ that can be used in order to make controlled structural changes (Fig. 1) simulating thermal effects.

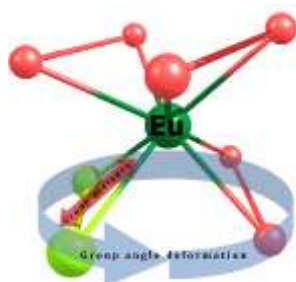


Figure 1. Structural variation in the first coordination sphere. Red atoms: main ligands; yellow atoms: ancillary ligands.

RESULTS

Analyzing the results depicted in Fig. 2, it is possible to observe three trends about the deformations on the coordination polyhedron

structures: **i)** at low temperatures, when the intensity parameter Ω_4 (77 K) is greater than Ω_4 (300 K) for the same complex, the ancillary ligands are closer (short group distance) to the Eu³⁺ ion. This behavior is explained by the more sensitivity of the Ω_4 to the ligand distance than the Ω_2 parameter.⁴ **ii)** the angular variations affect more Ω_2 than Ω_4 , being this trend supported when the Ω_2 have a large variation on ϕ ($\Delta\phi = \phi_{300\text{K}} - \phi_{77\text{K}} \geq 75^\circ$). **iii)** the complexes without a huge variation in both Ω_2 and Ω_4 present similar variations in ϕ and G.D. (ancillary group distance), as can be noted in [Eu(BTFA)₃NTF2APM].

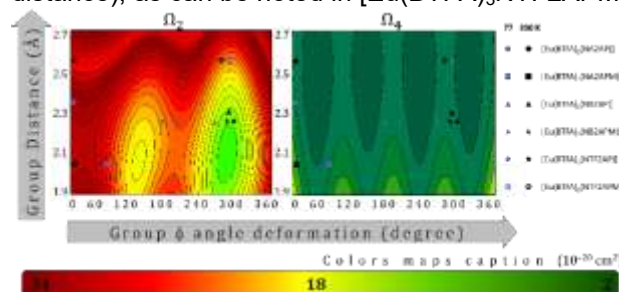


Figure 2. Theoretical $\Omega_{\lambda=2,4}$ (10^{-20} cm^2) as a function of angular deformation ϕ (degree) and ancillary group distance (\AA) variations for BTFA as main ligand. The different ancillary ligands are represented by different markers for compounds at 77 K (blue color) and 300 K (black color).

The results for DBM and TTA as main ligands will be presented in the Poster Section.

CONCLUSIONS

Geometric variations are attributed to thermal effects and as a consequence of variation in the intensity parameters (Ω_2 and Ω_4). The analysis showed that Ω_λ are sensitive to thermally induced structural variations.

REFERENCES

- K. Binnemans, in: J. K.A. Gschneidner, J.-C.G. Bünzli, V.K. Pecharsky (Eds.), *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, Elsevier, 2005, pp. 107–272.
- O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 353–356.
- O.L. Malta, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 27–29.
- R.T. Moura Jr, A.N. Carneiro Neto, R.L. Longo, O.L. Malta, *J. Lumin.* 170 (2016) 420–430.
- JOYSpectra - V2019. <http://www.cca.ufpb.br/gpqt/joyspectra>.

Computational study of asphaltene aggregation using molecular docking and density functional theory

Angèle Aja-Fowé (PG), Michele Salvador (PQ), Gabriela Dias (PQ), Caetano Rodrigues Miranda (PQ).*
afowe@if.usp.br; cmiranda@if.usp.br

Department of Materials Physics and Mechanics, Institute of Physics-University of São Paulo, São Paulo-SP;
Keywords: Asphaltene, Aggregation, Docking, First principles calculations.

INTRODUCTION

Asphaltenes and resins are among the most polar and heaviest components of the crude oil and hence are prone to aggregation. They are known to initiate wellbore plugging and pipeline deposition in the oil reservoir. The understanding of the molecular interactions in asphaltene aggregation has an important impact in oil industry. Using computational tools based on Molecular Docking and Density Functional Theory (DFT), we have studied the aggregation of model asphaltene (A), resin (R)¹ (shown in Fig 1) and their respective combination.

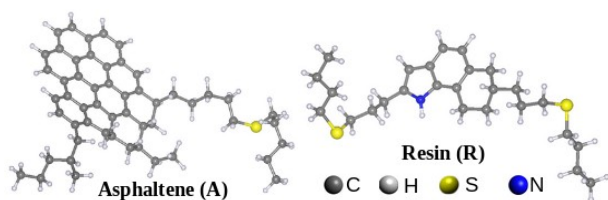


Figure 1: Structures of resin-R $C_{26}H_{41}S_2N$ (left) and asphaltene-A $C_{53}H_{58}S$ (right).

METHODOLOGY

In a first step, we have used AutoDock software to perform rigid docking with Lamarckian Genetic Algorithm to explore their possible conformations, and obtained the optimized structures. Then, we have characterized the electronic and structural properties using first principles based as implemented on Quantum Espresso. We have used Vanderbilt ultrasoft pseudopotential and the exchange correlation functional revised by Perdew, Burke and Ernzerhof (revPBE) modified with vdW dispersion (vdW-DF).

RESULTS

AA dimers presented a strong interaction when compared to AR and RR dimers as we can see in Fig 2, mainly due to the interactions between the larger aromatic moiety in the asphaltene molecules. The intermolecular distance has shown an agreement with experimental results² taking values between 3.21 Å and 3.77 Å. Similarly, we have obtained the optimized structures of combinations up to six molecules.

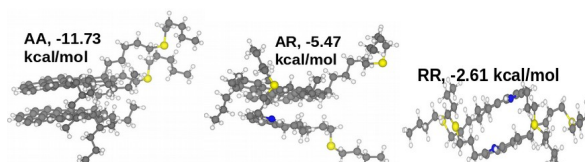


Figure 2: structure of the dimers asphaltene-asphaltene (AA), Asphaltene-resin (AR), and resin-resin (RR) from the molecular docking.

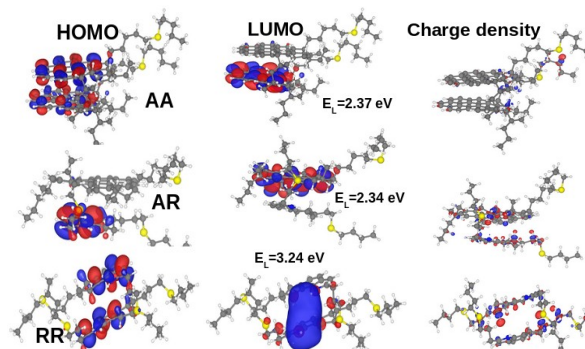


Figure 3: HOMO, LUMO, and charge density of the dimer AA, AR, and RR from the DFT calculations.

The frontier Kohn–Sham orbitals and the charge density (Fig 3) are well distributed and centralized around the aromatic part of the compounds, whereas the aliphatic chain contributed in the aggregates stabilization.

CONCLUSION

The combined Docking and DFT methods unveiled details on the asphaltene and resin nanoaggregation. A decrease on the aggregates binding energy is observed for systems up to 4 molecules. Above 5, it aggregates and the binding energy increases, showing a possible disaggregation.

REFERENCES

- T. Headen, E. Boek, G. Jackson, T. Totton, E. Müller, Energy Fuels, 2017, 31. 1108–1125.
- E. Rogel, Colloids Surf., A, 1995, 104. 85-93.

ACKNOWLEDGMENT

USP, CNPq, CAPES, PETROBRAS.

Study of the Chemical Model for the Pyrolysis of 2,5-Dimethylfuran

Arnaldo Carlos Lucas (PG),¹ Glauco Favilla Bauerfeldt (PQ).^{1*}

arnaldo.carlos.lucas@gmail.com; bauerfeldt@ufrj.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 23890-000, Seropédica, RJ, Brazil

Keywords: 2,5-Dimethylfuran, Pyrolysis, DFT, Transition State Theory

INTRODUCTION

Pyrolysis of 2,5-dimethylfuran (DMF) has been experimentally studied by Lifshitz and co-workers, suggesting that DMF decays with a first order rate coefficient given by $k(T) = 10^{16.22} \exp(-77.5/RT)$, where the parameters are expressed in s^{-1} and $kcal.mol^{-1}$, over the temperature range 1070 – 1370 K.¹ The pyrolysis mechanism has been investigated by Sirjean and Fournet at the CBS-QB3 level, suggesting that the 3,2-hydrogen transfer in DMF is the most important path for the initiation of the mechanism.² Unfortunately, their results do not lead to the experimental first order rate coefficients. In this work, the pyrolysis mechanism for DMF is revisited.

METHODS

Theoretical calculations were performed at the DFT level, with the M06-2x functional and the aug-cc-pVTZ basis set. Canonical variational rate coefficients were also calculated.

RESULTS

In this work, 4 unimolecular initiation paths were considered: H-3,2-migration (1), CH₃-2,3-migration (2), H-3,4-migration (3) and C-O bond fission (4). The first path leads, through a barrier of 68.51 $kcal.mol^{-1}$, to the β -carbene intermediate, which forms hexa-3,4-dien-2-one, through a barrier of 61.14 $kcal.mol^{-1}$. The latter undergoes isomerization, with energy barrier of 33.93 $kcal.mol^{-1}$, and further H-migration with simultaneous C-C dissociation, leading to ketene and 1-butyne with reaction barrier of 96.64 $kcal.mol^{-1}$. The CH₃-2-3-migration shows an energy barrier of 80.12 $kcal.mol^{-1}$ leading to α -carbene intermediate, which undergoes dissociation forming methylketene and propyne, with a reaction barrier of 95.95 $kcal.mol^{-1}$. These results are in agreement with the literature.² Attempts to find new routes were done and the H-3,4-migration with simultaneous C-O dissociation, was proposed. This reaction passes through a barrier of 85.94 $kcal.mol^{-1}$ forming the hexa-4-en-2-one intermediate, which undergoes a H-migration with simultaneous C-C dissociation leading to 2-butyne and ketene through an energy barrier of 113.45 $kcal.mol^{-1}$. Moreover, the fourth path is a fission of the C-O bond followed by ring opening forming hexa-3,4-dien-2-one, with an

energy barrier of 83.50 $kcal.mol^{-1}$. Hydrogen atom dissociation from the CH₃- group was also investigated.

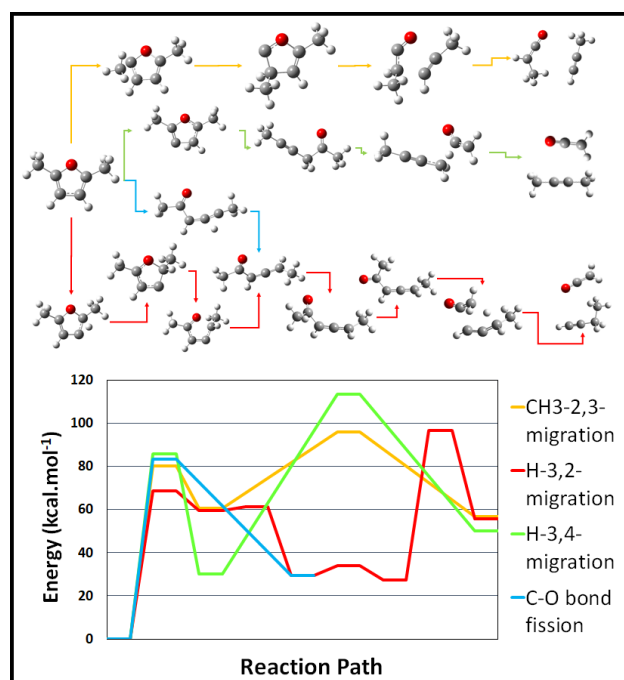


Figure 1: Geometries and reaction paths.

Rate coefficients were calculated showing that paths 1, 4 and the H dissociation are the most important reaction paths. The overall decomposition rate coefficient was predicted in good agreement with the experimental data.

CONCLUSIONS

The CO bond fission (path 4), proposed in this work, shows important contribution to the initiation of the pyrolysis mechanism.

REFERENCES

- ¹ A. Lifshitz; C. Tamburu; R. Shashua, J. Phys. Chem. A, 1998, 102, 10666-10670.
- ² B. Sirjean, R. Fournet, PCCP, 2013, 15, 596-611.

ACKNOWLEDGEMENT

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

Temperature dependence of rate constants for the H(D) + CH₄ reaction in gas and aqueous phase: deformed Transition-State Theory study including quantum tunneling and diffusion

Flávio O. Sanches-Neto (PG),^{1,2*} Nayara D. Coutinho (PQ),³ Federico Palazzetti (PQ),³ Valter H. Carvalho-Silva (PQ).^{1*}

flavio_olimpio@outlook.com; fatioleg@gmail.com

¹Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Brazil; ²Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil; ³Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotechnologie, Università di Perugia, Perugia, Italy.

Keywords: *d*-TST, diffusion limit, tunneling correction, hydrocarbons, DFT.

INTRODUCTION

In recent years, the understanding and control of the mechanism involving radical attacks to hydrocarbons has been highlighted in a variety of fields, especially in combustion reactions and energy resource technology. The H(D)+CH₄→CH₃+H₂ (HD) reactions are prototype reactions with hydrocarbons and have been extensively investigated both experimentally and theoretically in gas-phase.¹

METHODS

Ab initio quantum chemistry calculations were executed using the Gaussian 09 software². Gas-phase reaction rate constants (*k*) were calculated by *deformed*-Transition State Theory (*d*-TST)³. The reaction rate properties in aqueous solution were also calculated using the *d*-TST approach combined with the Collins-Kimball theory⁴. All kinetic and associated parameters were calculated with the Transitivity Code-version 1.0.1: details of the computational program can be found on the www.vhcsgroup.com/transitivity web page.

RESULTS

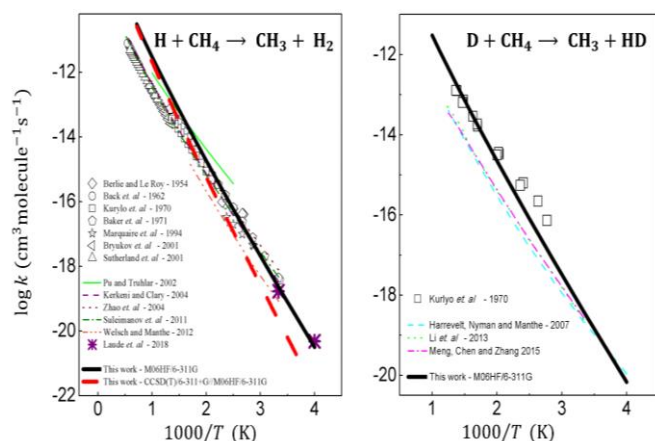


Figure 1: Arrhenius plot for CH₄ + H and CH₄ + D reactions and comparison between *d*-TST rate constants computed at the M06HF/6-311G level with experimental and theoretical values available in the literature.

Neta and coworkers⁵ presented an ample experimental study of the reaction constants for the hydrogen abstraction of organic compounds by atomic hydrogen in aqueous-phase – for methane reported an qualitative

rate constant smaller than 1.66E-16 cm³ s⁻¹ at 288.15 K. To the extent of our knowledge, these are the first calculations of the temperature dependence of the rate constant of these reactions in the aqueous environment. The results of the *d*-TST calculation for the H/D + CH₄ reactions in aqueous solution are summarized in Table 1.

Table 1: Reaction rate and diffusion rate constants for H(D) + CH₄ → CH₃ + H₂ (HD) reactions calculated with the application of the continuum solvation model density for mimicking the water ambience at B2PLYP/6-311G with SMD model. Units in Kelvin and cm³.s⁻¹.

Temperature	H + CH ₄			D + CH ₄		
	<i>k_D</i>	<i>k</i>	<i>k_{obs}</i>	<i>k_D</i>	<i>k</i>	<i>k_{obs}</i>
273.15	3.27E-12	1.13E-17	1.13E-17	3.37E-12	1.69E-19	1.69E-19
298.15	7.32E-12	5.08E-17	5.08E-17	7.56E-12	1.04E-18	1.04E-18
300.0	7.69E-12	5.63E-17	5.63E-17	7.92E-12	1.18E-18	1.18E-18

CONCLUSIONS

Since *d*-TST is found accurate for absolute values and temperature dependence of the reaction rate constant in the gas phase, especially with regard to the excellent agreement with experimental data for the isotopic variant when compared with previous formulations. For the first time, theoretical rate constants in aqueous solution for the title reaction is presented reproducing the experimental data at 288.15 K. Consensus that light-atomic abstraction in chemical reactions usually operate under tunneling regime, make our prescription an alternative option to tackle hydrocarbon kinetics in liquid environment.

REFERENCES

- Li, J.; Chen, J.; Zhao, Z.; Xie, D.; Zhang, D. H.; Guo, H. JCP. 2015, 142 (20)
- Sanches-Neto, F. O.; Coutinho, N. D.; Carvalho-Silva, V. H. PCCP. 2017, 19, 24467–24477.
- Carvalho-Silva, V. H.; Aquilanti, V.; de Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C. JCC. 2017, 38 (3), 178–188.
- Collins, F. C.; Kimball, G. E. Ind. Eng. Chem. 1949, 41, 2551–2553.
- Schuler, R. H.; Neta, P.; Fessenden, R. W. JPC. 1971, 75 (11), 1654.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful for the support given by the following entities: CAPES, CNPq, PrP/UEG and the Italian Minister of Education. This research was also supported by the High-Performance Computing Center at the Universidade Estadual de Goiás, Brazil.

A theoretical study of the electronic states of the iodocarbene cation CI^+

Gabriel F. de Melo (PG)¹, Antônio R. Belinassi (PG)¹, Maiara O. Passos (PG)², Tiago V. Alves (PQ)², Fernando R. Ornellas (PQ)^{1*}

gabrielmelo@usp.br; frornell@usp.br ¹Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP; ²Departamento de Físico-Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, Brasil.

Key-words: (*ab initio*, MRCI, spectroscopy, halocarbynes, carbon, iodine).

INTRODUCTION

Halocarbene species have attracted a great interest in the last decades due to their role in atmospheric reactions and plasmas^{1,2}. Since excited halocarbene ions can be present in plasmas, it is important to describe correctly their electronic states. Although studies about CF^+ , CCl^+ and CBr^+ ^{3,4,5} are found in the literature, there is a lack of information about the specie CI^+ . Hence, the aim of this work is to extend the spectroscopic knowledge of halocarbene cations and perform a high-level *ab initio* calculation for the CI^+ molecule.

METHODS

The lowest-lying states of CI^+ were investigated at the SA-CASSCF/MRCI+Q level of theory with the aug-cc-pV5Z-PP basis sets. Eight electrons were excited into the active space (4,2,2,0), which included the 2s, 2p and 3s orbitals of carbon and the 5p orbital of iodine. This procedure involved: 9 states for singlets, A_1 (3), B_1/B_2 (2), A_2 (2); 7 states for triplets, A_1 (3), B_1/B_2 (2), A_2 (2) and 9 states for quintets, A_1 (3), B_1/B_2 (2), A_2 (2). The spin-orbit coupling was calculated by the state interacting approach as implemented in Molpro-2010 suite of programs⁶.

RESULTS

Table 1 - Spectroscopic constants for the $\Lambda + S$ and Ω states of the CI^+ species.

$\Lambda + S$ states	T_e (cm ⁻¹)	R_e (a ₀)	D_e (kcal.mol ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	B_e	$10^2 \alpha_e$
X ¹ Σ ⁺	0	1.924	120.13	811.2 (9)	4.029	0.4152	0.2800
A ¹ Π	19283	3.640	64.97	765.5 (13)	4.785	0.4146	0.3621
B ³ Σ ⁺	21124	4.168	59.71	483.1 (11)	3.090	0.3160	0.2894
C ³ Δ	23411	4.265	53.16	444.0 (14)	2.297	0.3019	0.2661
D ¹ Δ	24559	2.319	49.95	411.3 (13)	2.367	0.2862	0.2500
E ³ Σ ⁻	24669	2.336	49.57	412.8 (13)	2.058	0.2823	0.2200
F ³ Σ ⁻	24784	4.350	49.24	419.7 (11)	1.935	0.2903	0.2386
G ³ Π	32043	1.960	28.55	598.3 (12)	13.453	0.4023	0.7600
H ³ Σ ⁻	36126	2.442	16.88	367.0 (8)	1.760	0.2582	0.2400
I ³ Π	36504	3.957	15.77	546.9 (8)	7.218	0.3487	0.4269
Ω states	T_e (cm ⁻¹)	R_e (a ₀)	D_e (kcal.mol ⁻¹)	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	B_e	$10^2 \alpha_e$
X ⁰	0	3.640	113.20	809.6 (16)	4.131	0.4144	0.2645
A ⁰	17965	3.654	61.83	695.5	6.523	0.3884	-4.9400
B ⁰	18300	3.641	60.89	770.8	25.15	0.4067	-1.2370
C ¹	18893	3.660	59.19	758.1	60.58	0.4065	0.0050
D ²	20027	3.662	55.95	823.6	73.77	0.3768	-8.1200

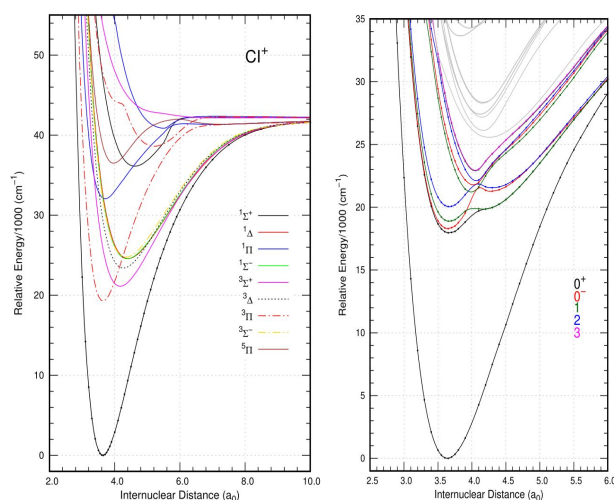


Fig 1 - Potential energy curves (PECs) for the lowest-lying $\Lambda + S$ (left) and Ω (right) states of CI^+ .

CONCLUSIONS

For the first time a reliable spectroscopic characterization of the CI^+ species is presented. PECs for both $\Lambda + S$ and the relativistic Ω states, and accurate spectroscopic parameters are obtained. Comparisons with other halocarbene cations show the properties trends among these systems.

REFERENCES

- J. W. Coburn et al., J. Vac. Sci. Technol 1979, 16, 391.
- K. M. A. Refaey et al. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1976, 20, 19.
- I. D. Petsalakis et al. Chem Phys 2000, 254, 181.
- X. Zhang et al. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf, 2013, 119, 23.
- D. Shi, et al. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2014, 133, 526.
- H.-J. Werner, P. J. Knowles et al., MOLPRO, version 2010.1.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank CNPq and FAPESP for all the support in this work.



An analysis of exchange-correlation functionals in the description of electron density descriptors of transition states

Gabriel K. Macedo (PG),¹ Roberto L.A. Haiduke (PQ),^{1*}

kossaka.iqsc@usp.br; haiduke@iqsc.usp.br

¹São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Carlos-SP.

Key words: DFT; Transition States; QTAIM; Electron Density.

INTRODUCTION

Reaction mechanisms, reaction rates, intermediate and transition state (TS) structures, activation energies and catalysts are among the main study interests in chemical kinetics. Therefore, the understanding of chemical kinetic details allows us to propose ways of accelerating specific reactions, minimize parallel or concurrent reactions, for example. Among the theories proposed to obtain reaction rates, we can cite the Transition State Theory, which allows us to define quantities such as the classical reaction barriers. In addition, descriptors obtained via the electron density analysis at the Bond Critical Points (BCP), which are points exhibiting null electron density gradients and lying along the internuclear axis, can also provide ways of assessing the covalence of a given bond along the reaction coordinate. In particular, it is possible to cite parameters such as atomic charges (q), along with the electron density (ρ) and its Laplacian ($\nabla^2\rho$) at BCPs, as examples of such descriptors.¹ In this work we compare the results of some electronic density descriptors, obtained by using several exchange-correlation functionals for some well-known TSs, in order to evaluate their performance describing these properties.

METHODS

We selected some simple TSs presenting well-known structures.²⁻⁴ Therefore, we obtained the electron densities using Gaussian 09⁵ along with the studied DFT/aug-cc-pVTZ levels, and the AIMAll program furnished the descriptors of the electron density. The reference values are obtained from electron densities given by the CCSD/aug-cc-pVTZ level.

RESULTS

As one can see in the next figure, the results that are in the closest agreement with the reference were those obtained with the functional BB1K.

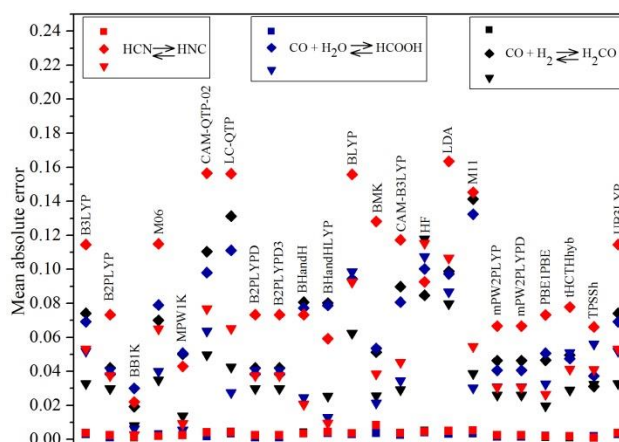


Figure 1. Mean absolute error of deviations obtained with atomic charges (triangles), the electron density (squares) and its Laplacian (rhombi) at the BCPs with respect to the reference.

CONCLUSIONS

We conclude that the best exchange-correlation functional among the ones considered here for providing electron density parameters for TSs is BB1K.

REFERENCES

- Matta, C. F., The Quantum Theory of Atoms in Molecules, 2007, 527 p.
- Vichiatti, R. M., MNRAS, 2013, v.437(3), p.2351-2360.
- Vichiatti, R. M. *et al.*, AJSS, 2016, v.225(1), p.1-2.
- Vichiatti, R. M.; *et al.*, EPTC, 2017, v.2(24), p.7267-7272.
- Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch *et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

ACKNOWLEDGMENTS

Special thanks to the institutions that provided the infrastructure and funding for this project: IQSC-USP, CNPq and FAPESP (2014/23714-1 and 2018/12675-6).

Estudo eletrônico e estrutural da rede metalorgânica URJC-1

Gustavo Henrique Cassemiro de Souza (IC),^{1*} Renata Diniz (PQ),¹ Heitor A. Abreu (PQ).¹

gustacassemiro@gmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG.

Palavras Chave: MOF, DFT, Catalisadores, Estado Sólido, URJC-1

INTRODUÇÃO

Com o surgimento de novas estruturas metalorgânicas com propriedades físico-químicas promissoras, sejam elas, estocagem de gases, sensores, magnetos e catalisadores, fazem das MOF's (do inglês: *Metal-Organic Frameworks*) materiais de grande interesse na pesquisa de estado sólido. Este estudo destaca a importância da elucidação estrutural e eletrônica da MOF URJC-1 (Figura 1) que, por exibir centros metálicos insaturados de cobre distribuídos por toda estrutura e um ligante que favorece a presença de sítios ácidos e básicos de Lewis acessíveis, tornam esse material um ótimo candidato a aplicações na catálise.^[1]

Portanto, o objetivo deste estudo se encontra no uso de métodos computacionais empregando-se a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês: *Density Functional Theory* – DFT) de modo a compreender as propriedades físico-químicas deste material, uma vez que, auxiliará no desenvolvimento de novas substâncias com propriedades semelhantes e aprimoradas.

MÉTODOS

Os cálculos foram realizados utilizando o pacote Quantum Espresso^[2] que implementa a DFT nas aproximações LDA e GGA sob condições de contorno periódicas utilizando funções de base ondas planas. Os cálculos empregados na rede metalorgânica URJC-1 utilizaram os funcionais de troca e correlação do tipo PBE/PBE-SOL e LDA/LDA-PZ do banco de dados Garrity-Bennett-Rabe-Vanderbilt (GBRV) Pseudopotential Library.^[3] A determinação do protocolo de cálculo que melhor descreve a rede metalorgânica foi feito utilizando-se a célula unitária primitiva da MOF URJC-1 para o funcional do tipo PBE/US. Os melhores parâmetros observados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Melhores parâmetros de cálculos.

Parâmetro*	Ecutvfc (Ry)	Ecutrho (Ry)	Malha de pontos k	Degauss (Ry)
Valor escolhido	40.0	320.0	111	0.02

* Que garante convergência da energia eletrônica do sistema de pelo menos 1 mRy.

RESULTADOS

Os testes de magnetização total (TM) mostraram que a configuração de menor energia se dá onde todos os elétrons dos íons Cu(II) estão emparelhados,

isto é, TM igual a zero. Na Figura 2, pode-se observar a energia eletrônica do sistema em função dos 16 estados possíveis para os funcionais avaliados (PBE/PBE-SOL e LDA/LDA-PZ). A Figura 3 traz a configuração eletrônica mais estável distribuída na estrutura do material. Foram realizadas otimizações das posições atômicas e dos parâmetros de rede da célula unitária, nenhum dos parâmetros de rede obtidos para os diferentes funcionais diferiu mais do que 3% do valor de referência^[1]. A determinação do funcional de troca e correlação que melhor descreve a MOF URJC-1 será avaliada frente ao seu comportamento nos cálculos de pós processamento, sejam eles, a determinação do *band gap* teórico^[4], DOS/PDOS/ILDOS e ELF.

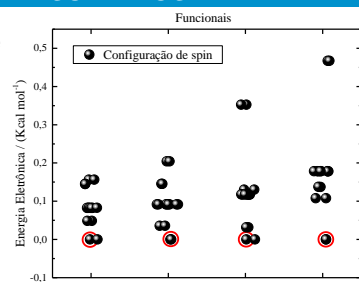


Figura 2. Energia eletrônica associada as configurações.

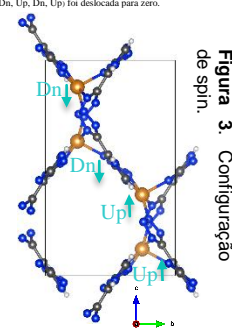


Figura 3. Configuração de spin.

CONCLUSÕES

A elucidação de toda a parte eletrônica e estrutural da MOF URJC-1, irá possibilitar posteriores estudos mais aprofundados e precisos dos mecanismos de adsorção e catálise associados ao material.

REFERÊNCIAS

- [1]. Leo, P. et al., *Polymers* (Basel), 2016, vol. 8 pg. 1-12.
- [2]. Paolo, G.; et al, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21 pg. 1-20.
- [3]. Garrity, K. F., et al., *Comput. Mater. Sci.*, 2014, vol. 81 pg. 446–452.
- [4]. Harrison, N. M. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, vol. 342, pg. 397–401.

AGRADECIMENTOS

FAPEMIG, CNPq, CAPES, INTC-Acqua.



Propriedades de Recobrimento das Ligações Químicas em Adutos de Lewis

Isabella D. M. S. Rosado (PG),^{1*} Juliana A. B. Silva (PQ),² Renaldo T. Moura Jr. (PQ),³ Ricardo L. Longo (PQ).¹

isabella.msrosado2@ufpe.br; longo@ufpe.br.

¹Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental, Recife, PE, Brazil; ²Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico do Agreste, Caruaru, PE, Brazil; ³Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química e Física, Areia, PB, Brazil.

Palavras Chave: *Reatividade, Seletividade, Recobrimento, Orbitais Atômicos, Ligações Covalentes.*

INTRODUÇÃO

A ligação química é um conceito fundamental em Química, pois racionaliza e auxilia na compreensão e previsão de inúmeras propriedades químicas, tais como, estrutura molecular e cristalina, reatividade e seletividade. Entretanto, a definição, natureza e classificação das ligações químicas não são únicas e diversos métodos e modelos foram propostos para seu estudo teórico-computacional e experimental. Nesse contexto, as propriedades do recobrimento (ou *overlap*) entre os orbitais atômicos que compõem uma ligação covalente são relevantes para a sua caracterização. Por exemplo, a polarizabilidade do recobrimento está relacionada ao grau de covalência da ligação, enquanto a valência iônica específica à polaridade da ligação.¹ Esse modelo diatômico foi generalizado para moléculas poliatômicas utilizando orbitais moleculares localizados (LMOs), que permite a determinação de várias propriedades do recobrimento. Portanto, o objetivo deste trabalho é investigar as propriedades de recobrimento de adutos de Lewis e correlacioná-las com as propriedades dos constituintes dos adutos e das reações, para descrever as ligações químicas e suas relações com a reatividade e seletividade de reações ácido-base de Lewis.

MÉTODOS

O programa GaussView 5.0 foi utilizado para criar e visualizar as estruturas moleculares, enquanto o programa Gaussian09 foi utilizado nos estudos das estruturas eletrônicas, moleculares e termoquímicas das reações ácido-base de Lewis. Foram utilizados métodos da teoria do funcional da densidade (DFT) e diferentes conjuntos de funções de base. Todas as estruturas otimizadas foram caracterizadas como de equilíbrio, pois apresentaram todas as constantes de força positivas. Essas estruturas otimizadas foram utilizadas na obtenção dos LMOs via o procedimento Pipek-Mezey com o programa GAMESS, e o programa ChemBOS foi utilizado na determinação das propriedades de recobrimento.

RESULTADOS

O conceito de ácido-base duros e macios (HSAB) pode ser quantificado pela equação:² $-\Delta_r H = C_A C_B + E_A E_B$, em que $\Delta_r H$ é a entalpia da reação entre o ácido A e a base B, C_A (C_B) e E_A (E_B) são os parâmetros covalente e eletrostático do ácido (base). Logo, essa equação separa as contribuições covalentes e eletrostáticas e, portanto, espera-se que as propriedades de recobrimento da ligação A–B estejam correlacionadas aos parâmetros C e E do ácido A e da base B, em que os primeiros são as polarizabilidades do recobrimento e os segundos são as valências iônicas específicas. Foram obtidas as estruturas dos adutos A–B, com A = I₂, BF₃ e SbCl₅; B = C₂H₃N (acetonitrila) e NH₃, pois os valores dos parâmetros E e C estão disponíveis e são bem distintos. Foram testados os funcionais: B3LYP, M062X e PBE1PBE, sendo realizadas comparações das estruturas e das entalpias dos adutos. As propriedades de recobrimento desses adutos estão sendo determinadas.

CONCLUSÕES

Espera-se obter um modelo quantitativo baseado nas propriedades de recobrimento para a descrição das ligações químicas em adutos de Lewis e, assim, da reatividade e da seletividade de reações químicas. As comparações com resultados quantitativos termoquímicos servirão para validar o modelo e a metodologia para a determinação das propriedades de recobrimento de moléculas poliatômicas. Esse modelo poderá ainda auxiliar na compreensão teórica de equações empíricas que separam as contribuições covalentes e eletrostáticas.

REFERÊNCIAS

- 1 R. T. Moura, O. L. Malta, R. L. Longo, *Inter. J. Quantum Chem.*, 111 (2011) 1626.
- 2 R. S. Drago, G. C. Vogel, T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6014.

AGRADECIMENTOS

UFPE, dqf, FACEPE, CNPq, CAPES, PRONEX



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

PROPRIEDADES DE RECOBRIMENTO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM MECANISMOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS S_N2 .

José Gutemberg de Mendonça (PG),^{1*}Ezequiel Fragoso Vieira Leitão (PQ),² Renaldo Tenório de Moura Júnior (PQ),^{3*}

gutembergue.13@gmail.com; renaldo.mourajr@cca.ufpb.br

¹Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB; ²Unidade Acadêmica de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Campina Grande; ³Departamento de Química e Física, Universidade Federal da Paraíba, Areia-PB.

Palavras-Chave: Mecanismos de Reações, S_N2 , Ligação Química, Propriedades de Recobrimento.

INTRODUÇÃO

O estudo da ligação química é uns dos conteúdos centrais na química. Por não serem observáveis físico, as ligações químicas podem apresentar diferentes tendências ao serem avaliadas sob o ponto de vista de diferentes metodologias. Além disso, avaliar como variam as propriedades de ligações químicas sendo formadas e quebradas em reações pode revelar aspectos chave sobre os mecanismos dessas reações. Nesse sentido, o modelo de recobrimento^[1] permite a obtenção das propriedades: polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}), carga de recobrimento (q_{OP}), repulsão intra-recobrimento (J_{op}^{intra}).

Para avaliar a aplicabilidade do modelo de recobrimento em reações químicas, é necessário inicialmente o estudo de sistemas simples, juntamente com comparações com metodologias bem estabelecidas de análise de ligações químicas. Assim, as reações orgânicas S_N2 , que são a base para a síntese orgânica e processos bioquímicos,² representam um bom sistema modelo para a comparação entre o modelo de recobrimento e a teoria quântica de átomos em moléculas (QAIM). Portanto, esse trabalho tem como objetivo principal a aplicação dos modelos de recobrimento e QAIM para o estudo da ligação química em reações S_N2 .

MÉTODOS

Os sistemas abordados foram $X\cdots CH_3Cl$ em que $X=F, Cl$ e Br . As geometrias de equilíbrio, estados de transição e coordenadas intrínsecas foram obtidas no nível de cálculo $\omega B97X-D/aug-cc-pVDZ$ (utilizando-se o programa GAMESS). Foram tomadas várias geometrias da coordenada de reação intrínseca relativa à troca dos halogenetos para o estudo das ligações químicas. As propriedades de recobrimento e QAIM foram com os programas ChemBOS e Multiwfn.

RESULTADOS

Observa-se, na Figura 1, que tanto as propriedades de recobrimento quanto as QAIM sofrem variações ao longo da coordenada de reação,

tendendo a zero com o aumento da distância de ligação. Observa-se que, conforme a ligação está sendo formada, tem-se um aumento de ρ_{BCP} e q_{OP} . Observa-se também uma relação entre α_{OP} e o laplaciano da densidade no ponto crítico $\nabla^2\rho_{BCP}$. Como se observa na Figura 1, valores mais altos de $\nabla^2\rho_{BCP}$ são acompanhados de valores mais baixos de α_{OP} . Essa relação é importante, pois valores mais positivos do laplaciano indicam uma depleção de carga no ponto crítico, consequência de menos densidade eletrônica compartilhada na ligação. Da mesma forma, valores baixos de α_{OP} indicam uma densidade compartilhada mais compacta. Salienta-se que as variações do modelo de recobrimento são mais sensíveis que as QAIM. Essas mesmas tendências foram observadas para os sistemas $X\cdots CH_3Cl$ em que $X=F$ e Br .

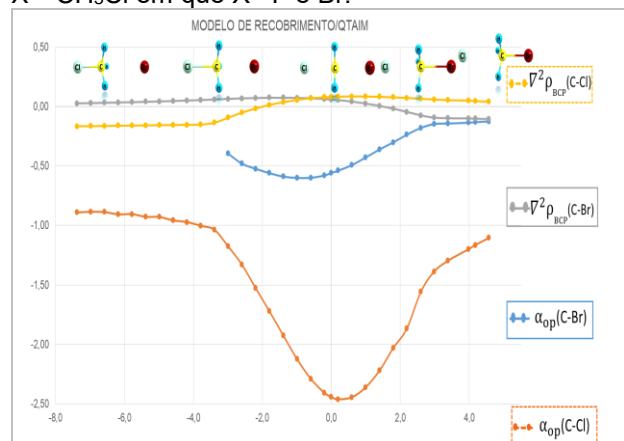


Figura 1. Propriedades de recobrimento e QAIM das ligações C-Br e C-Cl no IRC do mecanismo S_N2 do $Br\cdots CH_3Cl$.

CONCLUSÕES

O modelo de recobrimento é aplicável ao estudo de mecanismos de reações S_N2 , apresentando tendências similares (e mais sensíveis) à QAIM.

REFERÊNCIAS

- 1 MOURA JR, R.T. Tese de doutorado – UFPE p. 173. 2013.
- 2 CAREY, Francis A. Química Orgânica. Volume 1, AMGH, 2011.

AGRADECIMENTOS

UFPB, CNPq, UEPB, FAPESQ, GPQTC, FINEP (CENAPAD)

DFTB study of the CO₂ influence on aggregation of an asphaltene model

Kelly F.P. Laeber (PG),^{1*} Leticia M. Prates (PG),² Maurício T. M. Cruz (PQ),²
Alexandre N.M. Carauta (PQ),³ Peter R. Seidl (PQ).¹

kellylaeber@eq.ufrj.br

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ; ²Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ; ³Fundação Técnico Educacional Souza Marques, Rio de Janeiro-RJ.

Palavras Chave: Asphaltene, Aggregation, Carbon Dioxide, DFTB.

INTRODUCTION

Asphaltenes have a strong tendency to aggregate and precipitate, which causes serious problems in oil industry, like flow decreasing due the clogging of pipes and reduction of permeability and porosity of the reservoir.¹ The driving force in the aggregation process is pointed as electrostatic and dispersive in nature, being π - π stacking interaction the main contribution.² Precipitation is directly influenced by changes in thermodynamic conditions and in composition during oil extraction. Many reservoirs have a large amount of CO₂, which promotes destabilization of the asphaltenes, favoring their aggregation and precipitation.¹ However, the effect of CO₂ on the stability of asphaltenes is still little known.

METHODS

An asphaltenic monomer model was proposed³ and optimized. Dimeric, trimeric and tetrameric aggregates were constructed, starting from lower energy structure of the considered monomer. These aggregates were optimized, considering initial distance of 5 Å between the unities. In order to evaluate the influence of CO₂ on aggregation, these molecules were approximated at surroundings of dimer (from 2 to 10 molecules). All structures were optimized using the SCC-DFTB method, implemented at DFTB+ program. The 3ob Slater-Koster parameters for Tight-Binding model and the Lennard-Jones dispersion correction (OPLS-AA force field) were employed. The nature of the changes in the aggregation energy due to presence of CO₂ have been analyzed by the PIEDA fragmentation energy method, however, this step will be concluded soon. Simultaneously, the DFTB3/XP-PCM method have been also employed, but it is still in initial stage.

RESULTS

As a first step, the SCC-DFTB with Lennard-Jones dispersion correction method was tested for a smaller aromatic monomer, the coronene. The interplanar distance for the optimized coronene aggregate is 3.54 Å. This value is in good agreement with the coronene crystal structure

determination result (3.46 Å).⁴ After the validation step, a study with a larger structure, representing an asphaltene model (C₅₃H₅₅),³ was started. The lower energy structures for aggregates, containing two, three and four C₅₃H₅₅ monomers, assume face-to-face configuration. Their respective calculated aggregation energy are -51.0, -54.4 and -69.4 kcal mol⁻¹. The optimization of a single CO₂ molecule on the monomer provides a parallel mode of adsorption for CO₂, with energy of 6.1 kcal mol⁻¹. This energy is within the range of experimental desorption energies for CO₂ on graphene (7.2-6.0 ± 0.4 kcal mol⁻¹).⁵ When the CO₂ molecule is optimized on the dimeric aggregate, it is verified an increase in aggregation energy from -51.2 to -67.1 kcal mol⁻¹, as the number of CO₂ increases from 2 to 10 molecules.

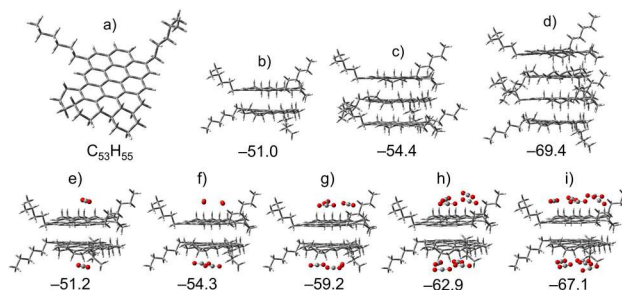


Fig. 1 – Optimized structure of monomer (a), dimer (isolated (b) and in the presence of CO₂ (e-i)), trimer (c) and tetramer (d) of the C₅₃H₅₅ asphaltene model and their respective aggregation energies (in kcal mol⁻¹).

CONCLUSIONS

The CO₂ molecules adsorb parallel on the aromatic part of asphaltene surface, preferentially. The saturation of CO₂ molecule on the surfaces of the C₅₃H₅₅ asphaltene model leads to an increase of the aggregation energy of the formed dimer.

REFERENCES

- A.A. Cruz et al, J. Supercrit. Fluids, 2019, 143. 24-31.
- L.M. Costa et al, Energy Fuels, 2012, 26. 2727-2735.
- A.N.M. Carauta et al, Energy Fuels, 2005, 19. 1245-1251.
- S. Gusarov et al. J. Computat. Chem., 2012, 33. 1478-1494.
- K. Takeuchi et al, J. Phys. Chem. C, 2017, 121. 2807-2814.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank CAPES and FAPERJ for the financial support.

Study of the metal–support interaction in Pd₄ cluster impregnated on (110C) and (110D) γ -alumina surfaces

Letícia M. Prates (PG),^{1*} Gustavo D.M. Santos (IC),¹ José W.M. Carneiro (PQ),² Mauricio T.M. Cruz (PQ).¹

leticiamaiapr@gmail.com

¹Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ;

²Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

Keywords: Metal–Support Interactions, γ -alumina, DFT, NBO.

INTRODUCTION

The competition between metal–support (MSI) and metal-metal interactions has a direct influence on the anchoring process of the adsorbate molecule.¹ Although γ -Al₂O₃ is a widely employed catalytic support, its structure has been subject of discussion over many years. The spinel is pointed as the thermodynamically most stable arrangement.² This one splits into two planes, (110D) and (110C), presenting distinct arrangements for tetrahedral (Al_t) and octahedral (Al_o) aluminum cations. In this work, a comparative study of the MSI effect on Pd₄/ γ -Al₂O₃ catalyst models, considering (110D) and (110C)³ surfaces, face to NO adsorption was realized.

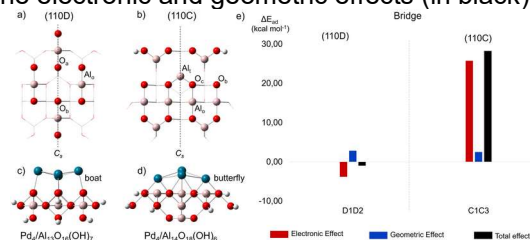
METHODS

Firstly, a model for γ -Al₂O₃ (Al₁₃O₁₆(OH)₇, Fig 1–a) was constructed in order to expose the (110D) surface. On this γ -Al₂O₃ model a Pd₄ cluster, starting from planar arrangement (*D*_{2h}, Pd–Pd = 2.751 Å), was optimized. After this step, a single NO molecule was approximated by different positions on supported Pd₄. The charge transfers were analyzed using NBO methodology. All calculation were performed in DFT level using B3LYP functional. The D95V basis set and LANL2DZ pseudopotential were used for Pd atoms, whereas 6-31G(d) and 6-311+G(d) basis sets, for γ -Al₂O₃ atoms and NO molecule, respectively.

RESULTS

After Pd₄ adsorbing on the (110D) surface, its geometry changes from planar to boat (Fig. 1-c). Pd–Pd distances undergoes shortening, raising the Pd₄ cohesion energy in 4.7 kcal mol⁻¹ in relation to planar arrangement (–80.7 against –76.0 kcal mol⁻¹). However, when the bare planar Pd₄ cluster is optimized, its geometry converges to tetrahedral conformation, with cohesion energy of –102.4 kcal mol⁻¹. In the presence of (110C) surface,[†] Pd₄ assumes butterfly arrangement (Fig. 1-d). The Pd–Pd bond lengths elongate, decreasing the cohesion energy to –58.2 kcal mol⁻¹. The NBO analysis points to γ -Al₂O₃→Pd₄ donation as the predominate effect in both alumina surfaces. Nevertheless, this effect is

much more intense on (110C) (160.7 against 79.9 kcal mol⁻¹). Additionally, electron transfers among Pd atoms suffers an increase in the presence of (110D), in opposition to the behavior observed on the (110C) surface. In general, NO adsorbs stronger on Pd₄ anchored to (110D) than to (110C) surface. Such fact is more pronounced when NO adsorbs on two Pd atoms (–29.8 against –14.5 kcal mol⁻¹). When the support is removed, maintaining the coordinates of NO/Pd₄ fixed, the calculated NO adsorption energy on Pd₄ butterfly increases in 25.8 kcal mol⁻¹. Curiously, a very small decrease on boat is verified (3.8 kcal mol⁻¹). This calculation device was performed in order to estimate the electronic effect presented in the metal–support interaction for the considered model (Fig 1-e, column in red). A posterior relaxation of NO promotes a slight increase of its adsorption energy in both Pd₄ geometries (2.7 kcal mol⁻¹). In this case, the alteration observed in the NO adsorption energy is only consequence of the arrangement of Pd₄ adopted on the γ -alumina surface, here considered as geometric effect (in blue). Thereby, the total variation on NO adsorption energy promoted by MSI was evaluated by the sum of the electronic and geometric effects (in black).



CONCLUSIONS

MSI is governed by electronic effect, which attenuates considerably the NO adsorption on Pd₄ supported by (110C) γ -alumina surface. Such effect practically vanishes when (110D) is involved.

REFERENCES

- J.C. Matsubu et al. Nat. Chem., 2017, 9, 120-27.
- A. Ferreira et al. J. Solid. State Chem., 2011, 184, 1102-11.
- L.M. Prates et al. J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 14147-55.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank CAPES and FAPERJ for the financial support.

[†]Reported previously in Ref. 3, Fig. 1-b.

Phenalenone-Type Compounds and Their Activity over *Mycosphaerella fijiensis*: a Theoretical Approach by Density Functional Theory (DFT) and Blind Docking Investigations

Lucas Gian Fachini (IC),^{1*} Eduardo Lemos de Sá (PQ).¹

lgfachini@ufpr.br

¹Departamento de Química, UFPR, Centro Politécnico, P. Box 19081, 81531-990-Curitiba/PR/Brasil

Phenalenone-Type Compounds, *Mycosphaerella fijiensis*, Yamgambi km 5, DFT, Blind Docking.

INTRODUCTION

Black leaf streak (Black Sigatoka), a disease caused by the fungal pathogen *M.fijiensis*, it's one of the most common and dangerous threats to the production of banana in the world¹. "Yangambi km 5", in turn, is a *Musa* variety that has shown great resistance to *M.fijiensis* and others fungal pathogens, where this resistance is attributed to its capacity to produce phenalenone-type compounds, as shown by Otálvaro *et al.*² Biological essays carried out by Luque-Ortega *et al.*³ indicate that these compounds act over the enzyme fumarate reductase (FRD). In their research, however, there is no clear explanation about why do phenalenone compounds have such effect over FRD. In this present work, five of the compounds tested by Otálvaro *et al.* were studied through DFT and Blind Docking methods, aiming to correlate molecular and metabolic properties.

METHODS

The compounds studied in this research are shown in Figure 1 and are labeled as phenalenone-type compounds 9, 10, 11, 12, and 13, respectively, following Otálvaro *et al.* in their study.

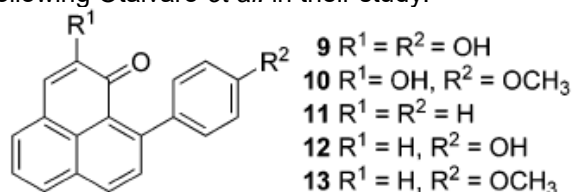


Figure 1: phenalenone-type compounds studied in this research. Source: Otálvaro *et al.* (2007)

The compounds shown in Figure 1 had their geometries optimized through DFT calculations, which were performed in Gaussian09⁴ using B3LYP and M062X as functionals with the basis set LANL2DZ⁵.

After that, each compound was blindly docked to FRD using Blind Docking Server⁶, running a customized version of Autodock Vina⁷.

RESULTS

The blind docking results indicate that every phenalenone-type compound studied tend to bind to the same tryptophan site (TRP295) in FRD, leading

to stable positions with binding energies between 8 and 10 kcal mol⁻¹. These energies are predominantly due to π - π stacking interactions, and the binding pose is exemplified in Figure 2.

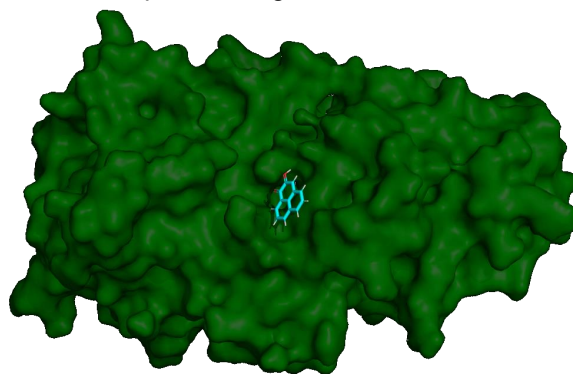


Figure 2: Most stable binding pose for Phenalenone-type compound 9.

The binding position assumed by phenalenone-type compounds, shown in Figure 2, partially covers the path throughout where the substrate passes to reach active sites in FRD, physically hindering the action of this enzyme. It's important to notice that FRD plays a major role in mitochondrial metabolism and therefore, its inhibition may lead to lethal impact over fungi like *Mycosphaerella fijiensis*.

CONCLUSIONS

Phenalenone-type compounds seem to act as physical barriers, preventing the substrate from reaching active sites, leading to a decrease in FRD metabolic action. This behavior can be attributed to a binding in the tryptophan site (TRP295) through π - π stacking interactions.

REFERENCES

- ¹R. bras Agrociência, v.11, n.2, p.135-141, 2005.
- ²J. Nat. Prod., v.70, n.5, p.887-890, 2007.
- ³Antimicrob. Agents Chemother., v. 48, n. 5, p. 1534–1540, 2004.
- ⁴Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch *et al.* Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- ⁵J. Chem. Phys., v. 82, n. 1, p. 299-310, 1985.
- ⁶Blind Docking Server, available at: <http://bio-hpc.eu/software/blind-docking-server/>
- ⁷J. Comput. Chem., v. 31, n. 2, p. 455-461, 2010.

Acknowledgments

UFMS – Dep. Química, CAPES, UFPR, Fundação Araucária.



All-electron non-relativistic and relativistic basis sets in the Prediction of Reactivity of Pt(II) Complexes with Antitumoral Potential

Mariana da S. Gomes (IC),^{1*} Diego Paschoal (PQ)¹

gomesmariana997@gmail.com; diegopaschoal01@gmail.com

¹Núcleo de Química Teórica e Computacional de Macaé, Polo Ajuda, Campus UFRJ-Macaé, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé-RJ, Brazil.

Keywords: Cancer, Pt(II) complexes, Basis Sets, Relativistic Effects.

INTRODUCTION

In 1965, Barnett Rosenberg et al. discovered the cytotoxic properties of cisplatin [*cis*-diaminodichloroplatinum(II)] and, after being approved by the FDA in 1978, have been widely used in chemotherapy treatments. However, this compound has high toxicity and low selectivity which ends up causing several side effects. Thereby, new Pt(II) complexes have been studied in search of new compounds that have the advantageous characteristics of cisplatin and can overcome it in relation to its undesirable effects. Therefore, the aquation reaction of the Pt(II) complexes that occurs when the drug enters the cell should be analyzed to find molecules that have better antitumor properties^{1,2}. In this context, the Computational Chemistry could help evaluating the geometries, electronic structures and the free energy of activation for these complexes³. So, in the present study, we will evaluate the influence of relativistic effects and the Pt basis sets on the prediction of free energy of activation of Pt(II) complexes.

METHODS

Initially, the aquation reaction of the *cis*-diaminodichloroplatinum(II), cisplatin (Figure 1), was studied using different Pt basis sets with non-relativistic and DKH2 relativistic approximations. The kinetic study was performed according to the Transition State Theory formalism. The free energy of activation of the reaction (ΔG_a) was calculated as $\Delta G_a = G(\text{TS}) - G(\text{I1})$ [3]. The calculations were performed at DFT B3LYP level, with DZP and DZP-DKH ligands basis sets for non- and relativistic calculations, respectively. Besides, the solvent effect was taken into account with the C-PCM approach. All calculations were performed using the ORCA 4.1.1 program.

RESULTS

Table 1 shows the main results obtained to date. From the results with P1 (non-relativistic) and P2 (relativistic) protocols, we can observe the importance of considering the relativistic effects when

we use an all-electron basis set for Pt atom, even when we study a valence property, such as reactivity. In general, the results obtained with the inclusion of relativistic effects presented an excellent agreement with the experimental data, except with the SARC-DKH Pt basis set. Besides, the results suggest that there were no significant differences between the double- and triple-zeta basis set, so the choice of the Sapporo-DKH3-DZP-2012 is indicated as being less computationally costly.

Table 1. Free energy of activation, kcal mol⁻¹, for [Pd(dien)Cl]⁺ at B3LYP/Pd basis set/DZP(ligands).

Pt basis set	<i>cis</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂]		<i>cis</i> -[Pt(en)Cl ₂]	
	ΔG_a	Error	ΔG_a	Error
jorge-DZP	13.99	40.0%	-	-
jorge-DZP-DKH	22.13	5.0%	23.23	1.4%
Sapporo-DKH3-DZP	23.60	1.3%	24.16	2.6%
Sapporo-DKH3-TZP	23.57	1.2%	23.38	0.7%
SARC-DKH	26.01	11.6%	23.44	0.5%
Experimental	23.30	-	23.55	-

Next, the best protocols were applied in the study of reactivity of *cis*-[Pt(en)Cl₂]. From the results, we can observe that deviations smaller than 3% were obtained for all protocols. Lastly, the protocols will be applied in the study of reactivity of other Pt(II) complexes.

CONCLUSIONS

We can see that the inclusion of relativistic effects is critical when all-electron Pt basis sets are used. In addition, the proposed protocols were reproducible in the study of other reactions.

REFERENCES

- ¹AHMAD, S. Polyhedron. v. 138, p. 109-124, 2017.
- ²COLEY, R. F.; MARTIN, D. S. Jr. Inorganica Chimica Acta. v. 7, p. 573-577, 1973.
- ³PASCHOAL, D. et al. Journal of Computational Chemistry. v. 33, p. 2292-2302, 2012.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the agency CAPES, CNPq and FAPERJ for financial support.



Accurate multi-reference study on the formation and destruction of SiS in the interstellar medium

Mateus A. M. Paiva (PG),¹ Bertrand Lefloch (PQ),² Breno R. L. Galvão (PQ).^{1*}

mts381@gmail.com; brenogalvao@gmail.com

¹Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Belo Horizonte-MG; ²Univ. Grenoble Alpes, CNRS, IPAG, F-38000 Grenoble, France

Key words: SiS, Astrochemistry, MRCI-F12, Interstellar medium.

INTRODUCTION

The SiS molecule was first detected in 1975 at CW Leonis, a well-studied carbon star, together with the SiO molecule¹. Since then it was detected multiple times with the SiO molecule where the results show that SiS is less abundant than SiO and must have different chemical origins². It is also suggested that SiS should be formed through slow gas-phase processes using part of the released silicon, instead of being released from grain cores².

Theoretical results show that SiS is readily destroyed in presence of atomic oxygen³, but the formation of SiS is not well understood. Other theoretical work showed that SiS can be formed from collisions of SiH with S and S₂⁴.

The main goal of this work is to predict the viability of gas phase reactions between H₂S+Si and HS+Si as a source of SiS in the interstellar medium, since these molecules have already been detected in the same regions as the SiS molecule⁵.

METHODS

The energies reported in this work were obtained by explicitly correlated multi-reference configuration interaction (MRCI-F12) calculations, using the cc-pVQZ-F12 (VQZ-F12) basis set. All energies were enhanced with the Davidson (+Q) correction.

The reference wave function was obtained from complete-active-space-self-consistent-field (CASSCF) calculations with 11 electrons in 9 orbitals for the Si+SH case, and 12 electrons in 10 orbitals for the Si+SH₂ one. Geometry optimizations, vibrational frequencies and zero-point energy (ZPE) corrections are also at the CASSCF level.

The probabilities of singlet-triplet transitions are discussed in terms of the magnitude of the spin-orbit coupling (SOC). The full spin-orbit matrix was calculated with the Breit-Pauli operator.

RESULTS

The result of an attack of atomic silicon to HS is shown to be largely favorable from the thermodynamic point of view, with an exothermicity of approximately 241 kJ mol⁻¹ for formation of SiS+H

without activation energy. It also occurs adiabatically in a single electronic state, without crossings with excited ones.

Another possible path found for formation of SiS is via isomerization of the SiSH molecule to HSiS before the exit of the hydrogen atom. The two reaction paths had their transition states estimated.

For the reaction between H₂S and Si, we have found that neither singlet nor triplet states are capable of forming the SiS molecule adiabatically. A singlet-triplet transition is needed for such formation, and we have found two minimum structures on the seam of crossing. Both structures lie close in energy to a bound SHSiH structure, and the magnitude of the spin-orbit coupling in each crossing point are 71cm⁻¹ and 46cm⁻¹ respectively.

Therefore, it is predicted that the formation of SiS through the H₂S+Si reaction may happen via two distinct paths. The reaction have an exothermicity of approximately 309 kJ mol⁻¹.

CONCLUSIONS

It is shown that the HS molecule is easily converted to SiS by collisions with atomic silicon in the gas phase. The reaction between Si and H₂S is also predicted to be possible despite its spin forbidden nature. The reaction pathways for several mechanisms were predicted and discussed.

REFERENCES

- ¹ Morris M., et al., AJ, 1975, 199, L47L;
- ² Podio L., et al., MNRAS Letters, 2017, 470, L16;
- ³ Paiva M., et al., MNRAS, 2018, 481, 1858;
- ⁴ Rosi M., et al., CP Letters, 2018, 695, 87;
- ⁵ Oba Y., et al., NA, 2018, 2, 228.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the financial support provided by CAPES, CNPq, FAPEMIG, Rede Mineira de Química (RQ-MG) and CEFET-MG.



Separação das entropias vibracional e configuracional em ligas metálicas formadoras de vidros: uma abordagem termodinâmica.

René Alvarez-Donado (PG),^{1*} Rodolfo Paula Leite (PG),¹ Alex Antonelli (PQ).¹

ralvarez@ifi.unicamp.br;

¹Instituto de Física Gleb Watagin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Palavras Chave: Entropia, Energia livre, Vidros metálicos, Paisagem de energia.

INTRODUÇÃO

Proposta originalmente por Goldstein¹ e formalizada tempo depois por Stillinger e Debenedetti², a teoria da paisagem de energia propõe a existência de duas contribuições para a entropia em vidros. Uma parte configuracional, que surge da exploração entre diferentes mínimos na superfície de energia (bacias) e outra parte vibracional, devido à excitação térmica entre mínimos.

Neste trabalho aplicamos uma metodologia baseada em simulações atomísticas fora do equilíbrio para separar a entropia vibracional e configuracional em uma liga binária de Cu₅₀Zr₅₀, usando o método de dinâmica molecular (MD). Nossos resultados estão em concordância com resultados experimentais recentemente obtidos para a mesma liga³.

MÉTODOS

A entropia, assim como a energia livre, são variáveis térmicas, isto é, dependem de todo o volume acessível no espaço de fase, requerendo métodos especiais para sua obtenção. Em particular, em simulações atomísticas, um método bastante utilizado é a chamada integração termodinâmica (TI), a qual permite obter o excesso de energia livre de um sistema de interesse em relação a um sistema de referência, cuja energia livre é conhecida.

A metodologia que utilizamos é baseada na aplicação de dois métodos, a ligação adiabática e o escalonamento reversível, ambos baseados na TI. As interações atômicas entre os átomos de Cu e Zr são descritas através do potencial EAM. O sistemas de referência com energia livre conhecida, utilizados para obter o excesso de energia livre, foram o cristal de Einstein e o modelo Ulhenbeck-Ford⁴, para as fases sólida e líquida, respectivamente.

RESULTADOS

A Figura 1a mostra a entropia total obtida através de um *quenching* da fase líquida, a contribuição vibracional obtida ao aquecer o vidro e, no *inset*, a contribuição configuracional definida como a diferença entre a entropia total e a contribuição vibracional. Para valores menores que T_g a entropia configuracional mantém-se constante como

consequência do sistema ficar preso em um mínimo local na energia potencial, *i.e.* vitrificou. A Figura 1b mostra o excesso de entropia, definido como a diferença de entropia entre o cristal e o líquido (vidro) para valores de temperatura menores que a temperatura de fusão, T_m.

Para valores inferiores a T_g, o excesso de entropia apresenta um decaimento linear conforme sugerido por Goldstein¹.

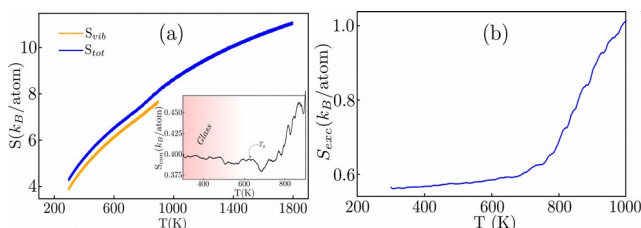


Figura 1: Separação das contribuições da entropia para a liga binária de Cu₅₀Zr₅₀. (a) contribuições vibracional e configuracional da liga. (b) Excesso de entropia, $S_{exc} = S_{tot} - S_{cris}$.

CONCLUSÕES

A metodologia aqui empregada possibilitou separar as contribuições da entropia em uma liga binária de Cu₅₀Zr₅₀. Na Tabela 1, comparamos nossos resultados com os reportados experimentalmente em [3].

	MD-simulação	Experimental
T _g (K)	623	652
S _{con} (K _B /atom)	0.38	0.27
S _{vib} (K _B /atom)	5.9	6.3

REFERÊNCIAS

- 1 M. Goldstein, J. Chem. Phys. 51, 3728 (1969).
- 2 P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, Nature 410, 259 (2001).
- 3 H. L. Smith, et.al, Nature Physics 13, 900 (2017).
- 4 R. Paula Leite and M. de Koning, Comp. Mat. Sci. 159, 316 (2019).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos as agências de fomento CNPq, CAPES, sob o projeto PROEX-0487, e a FAPESP com os projetos #2010/16970-0 e #2016/23891-6. Os cálculos foram realizados no CCJDR-IFGW-UNICAMP e no CENAPAD-SP.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Classical Force Field and Solvent Effect in the Light Absorption on Organic Photosensitizer: Dialkylaniline Dyes

Ricardo de Lima (PG),¹H. M. Cezar (PQ)¹, Kaline Coutinho(PQ).^{1*}

ricardo2.lima@usp.br; henrique.musseli@gmail.com; kaline@if.usp.br

¹Instituto de Física, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo-SP

Key Words: Photosensitive Dyes, Dialkylaniline Dyes, Monte Carlo Simulations, DFT.

In recent years, the search for alternative sources of energy has been increasingly highlighted, mainly due to the global concern about greenhouse gases and, in this context, dye-sensitized solar cells (DSCs) appear as a promising alternative [1]. In this work we are studying a photosensitive dye from the class of dialkylaniline. We performed the analysis of the OPLS classical force field parameterization for the NKX-2553 (2-cyano-5-(4-dimethylaminophenyl) penta-2,4-dienoic acid) [1], considering four different procedures to generate the parameters. Two of them are automatic procedures that can be found in the Internet: MKTOP [2] and LigParGen [3]. Another one is the manual selection in several paper published with the OPLS parameters and the last one is our protocol that is a reparameterization of the atomic charges and the torsion dihedral angles based in the quantum mechanical (QM) calculations using Density Functional Theory (DFT). Finally, using these new parameters, we performed classic simulations with Conformational Bias Monte Carlo method considering the flexible dye in acetonitrile solution. Hundred solute-solvent configurations were selected from the simulation and electronic properties were calculated with QM, such as excitation energies (showed as vertical lines in figure 1). Comparing the experimental absorption spectrum [4] with the calculated excitation energies, a very good agreement can be found. Therefore, it corroborates the well-done reparameterization procedure of the classical force field of the dye in solution.

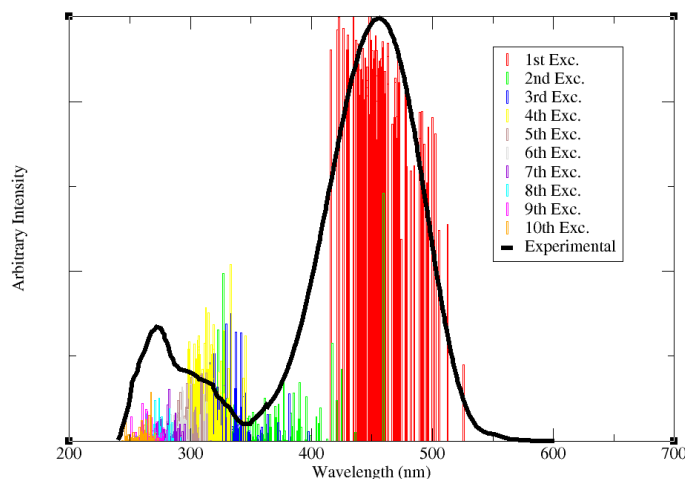


Figure 1: Experimental UV-visible absorption spectrum of the NKX-2553 in acetonitrile (black line) [4] and calculated excitation energies (vertical lines with different colors for each excitation) using TD-DFT (B3LYP/aug-cc-pVDZ).

Support: This study was financed in part by Brazilian funding agencies CAPES and CNPq. The authors gratefully acknowledge support from FAPESP (São Paulo Research Foundation) and Shell, Grant Number 2017/11631-2, and the strategic importance of the support given by ANP (Brazil's National Oil, Natural Gas and Biofuels Agency) through the R&D levy regulation.

References

- [1] Hagfeldt A.; Boschloo G.; Sun L.; Kloo L.; Pettersson H.; Chem. Rev. (2010), 110, 6595.
- [2] Ribeiro, A. A. S. T.; Horta, B.A.C.; de Alencastro, R.B. J. Braz. Chem. Soc., (2008) 19, 1433.
- [3] LigParGen web server: An automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands. Dodda L. S.; de Vaca, I. C.; Tirado-Rives J.; Jorgensen W. L. Nucleic Acids Research, (2017) 45, 331.
- [4] Hara K.; Sato T.; Katoh R.; Furube A.; Yoshihara T.; Murai M.; Kurashige M.; Ito S.; Shinpo A.; Suga S.; Arakawa H.; Adv. Funct. Mater. (2005), 15, 246.



Correlation between molecular charge densities and sensitivity of nitrogen-rich heterocyclic nitroazole derivative explosives

Roberta S. S. de Oliveira (PG),¹ Itamar Borges Jr (PQ).^{1*}

maropela@gmail.com; itamar@ime.eb.br

¹Departamento de Química, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro-RJ.

Keywords: Nitroazoles, Distributed Multipole Analysis (DMA), Impact Sensitivity.

INTRODUCTION

The sensitivity of an explosive is given by the value of h_{50} in cm, which is defined as the height from which a given mass dropped upon a sample of the compound will initiate the reaction 50% of the time. Five-membered heterocyclic rich nitrogen compounds nitroazoles, which have been widely used as low sensitivity/high performance explosives, in most cases do not have experimental h_{50} data and a sound chemical rationalization of their sensitivity.^{1,2}

Employing accurate quantum chemical methods to establish correlations between molecular properties and sensitivity given by h_{50} values have been successful when dealing with the same chemical family.^{3,4} In our group, the accurate distributed multipole analysis of Stone (DMA) partition of the molecular charge density was used to develop models that lead to good results for predicting h_{50} values for nitrobenzenic⁵ and non-aromatic nitramines.⁶ The employed DMA electric multipoles have a direct chemical interpretation.

In this work, we applied the DMA method to partition the molecular charge density of a set of 33 nitroazoles derivatives and to develop sound mathematical model to predict h_{50} values.

METHODS

The initial conformational analysis of the molecules was performed by applying the Monte Carlo and simulated annealing methods at the DFT//SVWN/DN* level employing the Spartan Pro software.⁷

The lower energy geometry and the vibrational frequency calculations of the 33 molecules were computed employing DFT⁸ with the B3LYP⁹ hybrid functional combined with the 6-311+G(d) base set using the Gaussian 09.

The molecular charge densities of the converged geometries were decomposed via DMA method using the GDMA2 program.¹⁰

RESULTS

We proposed 70 mathematical models to predict h_{50} values for the nitroazoles explosive family based on the DMA electric multipoles.

The best model included the charge (Q_0) of the nitro groups, the charge and the quadrupole (Q_2)

of the nitrogen atoms of the ring according to the following expression:

$$\Gamma_{(Q_0,M)} = \frac{\sum|Q_0(NO_2)| \cdot \sum|Q_0(N_{ring})| \cdot \sum|Q_2(N_{ring})|}{[\sum n(NO_2)]^2}$$
$$h_{50} = 2.883\Gamma_{(Q_0,M)} + 22.556$$

The results obtained with the model showed a good agreement with the experimental values and consistent predictions for unavailable h_{50} ones (Figure 1).

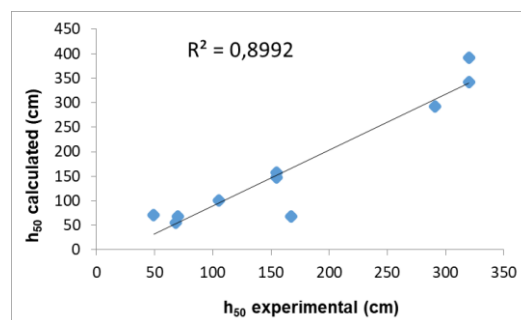


Figure 1 Relation between available h_{50} experimental values and h_{50} calculated ones for eleven nitroazoles.

CONCLUSIONS

Computed DMA multipole values of the 33 molecules were used to develop a mathematical model for predicting their impact sensitivity. The best model presented small deviations when compared to experimental data.

REFERENCES

- G.Z. Zhao, J.F. Jia, H.S. Wu, J Chem Sci, 2016, 128 (8).1223-1236.
- L. Turker, J Energ Mater, 2009, 27 (2).94-109.
- C.Y. Zhang, Y.J. Shu, Y.G. Huang, X.D. Zhao, H.S. Dong J Phys Chem B, 2005, 109 (18).8978-8982.
- J.S. Murray, M.C. Concha, P. Politzer, Mol Phys, 2009, 107 (1).89-97.
- G. Anders, I. Borges, J Phys Chem A, 2011, 115 (32).9055-9068.
- M.A.S. Oliveira, I. Borges, International Journal of Quantum Chemistry, 2019, 119 (8).14.
- Pro S. Wavefunction, Irvine, 1999.
- W. Kohn, L.J. Sham, Physical Review, 1965, 140 (4A).1133-1138.
- A.D. Becke J Chem Phys, 1993, 98 (2).1372-1377.
- A.J. Stone, J Chem Theory Comput 1, 2005, 6.1128-1132.

ACKNOWLEDGEMENTS

CNPq, CAPES, IME, Exército Brasileiro.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Estudo computacional da fluxionalidade estrutural e da labilidade da água em complexos com íons lantanídeos e EDTA.

Sarah E.P. Silva (PG),^{1*} Juliana A.B Silva (PQ),² Ricardo L. Longo (PQ).³

manu_sarinah@hotmail.com; longo@ufpe.br.

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE; ²Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru-PE; ³Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Palavras Chave: Lantanídeos, EDTA, Fluxionalidade estrutural, Labilidade da água, Modelagem computacional.

INTRODUÇÃO

Complexos com íons lantanídeos são amplamente utilizados em várias áreas, por exemplo, como materiais luminescentes, agentes de contraste, catalisadores e em dosimetria. O conhecimento de suas propriedades estruturais no estado sólido e em solução é relevante para compreender, aprimorar e viabilizar suas aplicações tecnológicas. Em particular, os mecanismos de interconversão estrutural apresentados por esses tipos de compostos podem auxiliar na compreensão da reatividade química (relevante em catálise), nas taxas de troca de água de coordenação (relevante em agentes de contraste), e na supressão da luminescência de sondas em solução (relevantes para diagnósticos). O ligante EDTA, em muitos casos, é facilmente acessível e forma complexos com todos os íons metálicos e, particularmente, complexos estáveis com íons lantanídeos, sendo, portanto, amplamente utilizado em química de coordenação. Logo, neste trabalho utilizou-se a modelagem molecular computacional na descrição dos mecanismos fluxionais envolvendo complexos de íons lantanídeos e o ligante EDTA, assim como a dissociação da água de coordenação desses complexos.

MÉTODOS

O Programa GaussView 5.0 foi utilizado para a criação e visualização das estruturas moleculares. Para obtenção das estruturas moleculares e propriedades energéticas foram utilizados os programas Gaussian09 e MOPAC2012. Foram utilizados métodos DFT e semiempíricos (Sparkle/AM1).

RESULTADOS

O funcional PBE1PBE foi o mais adequado para a obtenção da estrutura molecular do complexo, pois apresentou o menor desvio comparado à estrutura cristalográfica. Os resultados mostraram que as moléculas de água nos complexos $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ são bastante lábeis e que a inclusão de moléculas de água de hidratação e dos

efeitos do solvente são importantes e necessários para estabilizar os produtos e para uma modelagem apropriada do processo de dissociação da água. A estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ apresenta nitrogênios não equivalentes e um plano de simetria contendo o átomo de oxigênio da água, o íon Eu^{3+} e os dois átomos de nitrogênio, ou seja, é uma estrutura do tipo meso (aquiral), enquanto que a estrutura otimizada com vários funcionais DFT fornece uma estrutura quirial com simetria C_2 e os enantiômeros Δ e Λ . Foram realizadas várias tentativas para determinar o mecanismo de fluxionalidade estrutural do ligante EDTA nesses compostos, inclusive mecanismos dissociativos envolvendo a descoordenação da água e do carboxilato do EDTA. A partir dos resultados obtidos, foi proposto um novo mecanismo não-dissociativo para a isomerização Δ, Λ envolvendo a torção dos grupos do EDTA, através de um estado de transição em que há formação de uma estrutura quadrática plana com os oxigênios dos grupos acetatos.

CONCLUSÕES

O funcional PBE1PBE foi o mais adequado para descrever as estruturas dos complexos. Os resultados mostraram que as moléculas de água nos complexos $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ são bastante lábeis, o que é consistente com as observações experimentais em sistemas semelhantes. A fluxionalidade estrutural do EDTA em complexos $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ foi investigada, sendo proposto um novo mecanismo não-dissociativo envolvendo a linearização das ligações (acetato)O-Eu-O(acetato) formando uma estrutura quadrática plana com os oxigênios dos grupos acetatos do EDTA coordenados ao Eu^{3+} . A racemização Δ (ou Λ) para a estrutura meso continua sendo investigada.

REFERÊNCIAS

¹ GF. Sá, OL. Malta, CM. Donegá, AM. Simas, RL. Longo, PA. Santa-Cruz, EF. Silva JR, Coord. Chem. Rev, 2000, 196. 166.

AGRADECIMENTOS

UFPE, CNPq, FACEPE, CAPES.

Experimental and Theoretical characterization of Pb(II) complex with R-Xanthate ligands: A solid state analysis

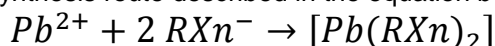
Victor Hugo Malamace da Silva* (IC),¹ **José Marcio Siqueira Junior** (PQ),¹ **Glaucio Braga Ferreira** (PQ)¹
victormalamace@gmail.com

¹Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, CEP: 24020-141 Niterói, RJ, Brazil

Palavras Chave: *Xanthate, Lead, Spectroscopy, Crystallography, Solid State*

INTRODUÇÃO

O-alkyldithiocarbonates, so-called xanthates (Xn), are a class of ligands that in metallic complexes derivatives have an extensively applications in the industrial with flotation removal of heavy metals, catalytic reactions and photovoltaic devices and also antimicrobial activities[1,2]. Xanthates have the propriety of decompose in broader temperature ranges and also it is easily synthesized in large scale. Literature has some studies of structural and spectroscopic characterization for some aryl xanthates[2], and only one known structure for the methyl xanthate of lead (II) [3]. This study presents a theoretical-experimental spectroscopy and crystallography analysis for the crystals obtained by the synthesis route described in the equation below:



MÉTODOS

The spectroscopy characterization of the polymorphs was performed in solid phase using FT-IR and UV-vis present in LAME-UFF. The X-ray data for mono and poly crystal, at room temperature were collected from a Bruker D8 Venture and Advance present in LDRX-UFF. The mixture of phases of these polymorphs was evaluated by the Topas academic program. Molecular theoretical analysis were conducted with the DFT method CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) for light elements (C, O, S and H) and the ECP-LANL2DZ basis set for Pb atom, using Gaussian 09 program. The study in periodic boundary condition (PBC) was performed with the program CP2K used DFT-XGGA (PBE-D3/MOLOPT).

RESULTADOS

The study emphasizes the solid-state calculation to simulate the crystallographic structure for methyl xanthate described before and to predict the one using ethyl, n-propyl, n-butyl and n-amyl xanthate as ligand. This investigation will collaborate with the experimental data to a better understanding of the complex (Figure 1), as well as the changes that occur with the alkyl chain enlargement by spectroscopy observations, as IR and UV-Vis.

The [Pb(MetXn)₂] synthesized by our group presented a IR spectra very similar with that made be solid-state calculation (Figure 2). In addition, the Rietveld analysis showed a high similarity with the already known structure. The others ligands presented some differences in the FAR region of IR spectra, as the values of Pb-S stretching mode wavenumber, in cm⁻¹, for methyl to amyl xanthates are, respectively: 367.07, 310.32, 293.09, 279.96, 244.80.

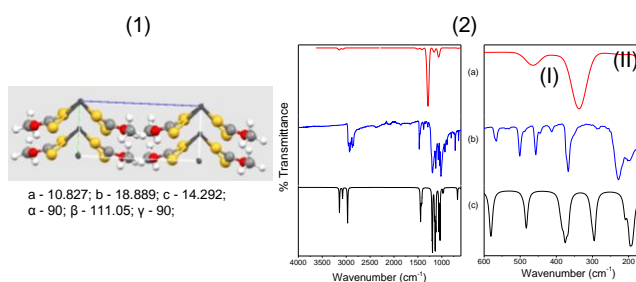


Figure 1: Experimental structure of lead methylxanthate;

Figure 2: IR spectra of (a) molecular calculation, (b) experimental analysis and (c) solid state calculation.

The solid state calculation presents a better correlation with the experimental data using the Green correction, D3, specially describing the FAR region.

CONCLUSÕES

In the way to characterize the xanthate complex with Pb²⁺, the ligand change already shows some tendency for the Pb-S stretching mode, that will be investigate. Furthermore, the CP2K confirms the structure expected for [Pb(MetXn)₂] and will be used to help find it for the others new complex polycrystal.

REFERÊNCIAS

- ¹M. Z. Aldin et al, Dalton Trans. 47 (2018) 13926;
- ²H. M. Torshizi et al, Iran. J. Chem. Chem. Eng. 36 (2017) 43;
- ³E. R. T. Teikink, Acta Cryst. C44 (1988) 250;

AGRADECIMENTOS

CNPq, FAPERJ, PIBIC, PROPPi UFF, LAME-UFF, LDRX-UFF and LMQC-UFF

Systematic study of interactions between pure and doped graphene surface and N-based greenhouse gases (NH₃, NO and NO₂)

Vinícius H. C. Nascimento (IC), Renaldo T.M. Júnior (PQ).*

viniciuscruz1998@gmail.com; renaldotmjr@gmail.com.

Departamento de Química e Física, Universidade Federal da Paraíba, Areia-PB;

Keywords: *graphene, boron, computational analysis, interactions, gases.*

INTRODUCTION

Graphene is a highly sensitive material which detects all the individual events when a gas molecule attaches to or detaches from its surface. Theoretical and experimental studies show that graphene sheets doped with B or N present modifications to its gas sensing efficiency and selectivity toward N-based greenhouse gases (NH₃, NO₂, NO, and N₂O).^[1]

It is very important for graphene to interact with the gas molecules, changing its electronic. However, graphene does not have any dangling bonds, making difficult a strong interaction with the gas molecules. Here the gases and dopants (group 13 elements) are chosen in such a way that they form a Lewis acid-base pair and thus improve the sensitivity and selectivity toward the gas molecules.

Once doped, the B@graphene sheet can act as a Lewis acid, interacting more effectively with Lewis bases. On the other hand, this interaction can be studied in the point of view of the chemical bond interaction. Here, the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) and Chemical Bond Overlap Model (OP model) are highlighted. These two chemical bond analysis methods can be used to elucidate the Lewis acid-base pair interaction.

The objective of this work is to study the interactions between the gases NH₃, NO and NO₂, and the doped and undoped graphene sheet through computational methods.

METHODOLOGY

All geometry and single point calculations were done at ω B97X-D/6-311++G(d,p), using the Gaussian09 program. The LMOs was obtained using the Pipek-Mezey method (GAMESS) and used to calculate the overlap properties: bond overlap polarizability (α_{OP}) and overlap charges (q_{OP}) were calculated using our ChemBOS software. Finally, The QTAIM analyses were done in Multiwfn software.

RESULTS

A cluster model was used to represent the graphene sheets, as it can be seen in Figure 1. The obtained results indicate an increase in QTAIM and overlap properties of interactions between gases and

B@graphene when compared with non-doped graphene, as it can be seen in Figure 2.

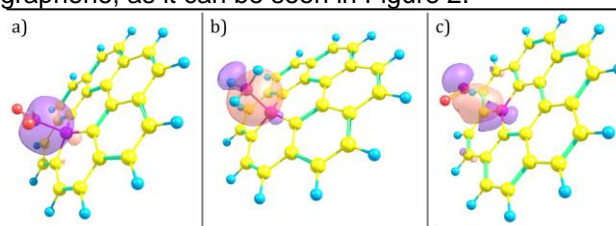


Figure 1. Greenhouse gases (NO₂, NH₃ and NO) interacting with B@graphene sheet, with highlight to interaction LMOs (isosurface 0.15 e/a₀³).

It is important to emphasize that the distances between the gas molecules and the B@graphene or graphene sheets are in close agreement with the literature values,^[1] indicating that the cluster model used is sufficient to mimic the local electronic structure at the interaction point.

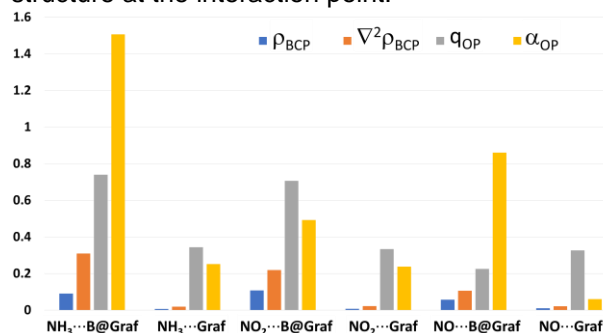


Figure 2. QTAIM and OP model results for the studied systems.

CONCLUSION

The cluster model (size) is in agreement with literature. The results of QTAIM (density and Laplacian of density in bond critical points) are similar to the ones obtained with de OP model (overlap charge and polarizability). These quantities increase with the dopant addition, indicating a stronger interaction that explains the improvement of sensitivity.

REFERENCES

¹I. Choudhuri, D. Sadhukhan, P. Garg, A. Mahata, B. Pathak, *ACS Sens.* **2016**, 1, 451.

ACKNOWLEDGMENT

UFPB, CNPq, CAPES, FAPESQ, CENAPAD



Estudo computacional da metilação de nitronatos $[R^1R^2CNO_2]^-$ em solução: mecanismo e seletividade

Vitocley B. de Moraes (PG),^{1*} Ayyaz Mahmood (PQ),² Ricardo L. Longo (PQ),² Juliana A. B. da Silva (PQ).^{3*}

vitocley84@gmail; ricardo.luiz.longo@gmail.com; juangeiras2@gmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE; ²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE; Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru-PE;

Palavras Chave: Nitronatos, S_N2 , Seletividade, DFT, SMD e PES.

INTRODUÇÃO

Nitronatos são nucleófilos ambidentados obtidos pela desprotonação de organonitratos e são importantes intermediários em síntese orgânica na formação de ligação C-C e C-O¹. Neste trabalho foi realizado um estudo computacional das reações de metilação de nitronatos $[R^1R^2CNO_2]^-$ com os agentes metilantes: CH_3Cl , CH_3I , $(CH_3)_3O^+$ e MeOBs (*p*-BrPhSO₃CH₃), em fase gás e em solução (DCM, THF, CCl₄ e DMF), com o objetivo de se investigar os fatores relevantes para a regioseletividade (O-metilação versus C-metilação) e da esteroseletividade (*E:Z*) na O-metilação, tanto para alquilnitronatos (em que $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$) quanto para arilnitronatos (em que $R^1 = H$, $R^2 = X-Ph$ com $X = H$, MeO e NO₂).

MÉTODOS

Foram utilizados métodos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT), em particular, o funcional M06-2X, e o efeito do solvente foi considerado com o modelo de solvatação SMD. Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 09.

RESULTADOS

O estudo revelou que a reação de alquilnitronatos com agentes metilantes cujo átomo de carbono central é um ácido mais macio, por exemplo, CH_3I , têm o caminho da C-metilação como preferencial tanto cinética quanto termodinamicamente, pois o átomo de carbono no nitronato é uma base mais macia que os átomos de oxigênio. Mudando-se a natureza do agente metilante para ácidos mais duros, muda-se a regioseletividade, em que o caminho da O-metilação passa a ser cineticamente preferencial. Também, os efeitos do solvente nas seletividades das reações não podem ser desprezados, uma vez que, para o sistema $[R^1R^2CNO_2]^- + CH_3Cl$, cresce a tendência para a O-metilação quando aumenta a polaridade do solvente aprótico, sendo este mecanismo cineticamente

preferencial. Também devido à estabilização dos produtos pelo efeito solvente, tanto os produtos da C-metilação, quanto os produtos da O-metilação são bastante exergônicos, de modo que a dependência da seletividade (determinada a partir das diferenças nas alturas das barreiras de ativação) nas reações, torna-se maior. Para os arilnitronatos em fase gás e em solução, a reação ocorre preferencialmente com ataque do carbono do agente metilante pelo oxigênio do nucleófilo, sendo as energias de ativação da O(*E*)-metilação menores. Isto pode ser atribuído à conjugação entre o anel aromático e o carbânion do nitronato, visto que a reatividade nucleofílica decresce com a delocalização de cargas, tornando o ataque pelo carbono menos reativo. No entanto, com o agente metilante CH_3I , a seletividade da reação continua tendo o canal da C-metilação como preferencial tanto cinética e termodinamicamente, como em fase gás. Isto mostra uma predominância do efeito do agente metilante sobre o efeito dos grupos R^1 e R^2 no nitronato. Grupo doador de elétrons ligado ao anel aromático na posição *para* estabiliza ainda mais o estado de transição da O-metilação em relação ao da C-metilação, em concordância com as observações experimentais.

CONCLUSÕES

A metodologia computacional utilizada foi capaz de reproduzir as tendências qualitativas e quantitativas observadas experimentalmente. Com isso, os vários fatores que determinam a regioseletividade (O-metilação versus C-metilação) foram determinados e separados, sendo o agente alquilante determinante, seguido do solvente e da natureza do nitronato (aquil versus aril).

REFERÊNCIAS

¹ SAKATA, T. et al. J. Org. Chem., 2012, v. 77, p. 10738–10744.

AGRADECIMENTOS

UFPE, UFRPE, CNPq, CAPES, LAQTEO, LQTC, CAA-UFPE



Estudo Computacional da influência do efeito solvente na atividade óptica de compostos orgânicos.

Lucas Chuman Santana (PG),^{1*} Nelson Henrique Morgon (PQ).¹

Lucas_chumansantana@hotmail.com; nhmorgon@unicamp.br

¹Departamento de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Palavras Chave: *Atividade Óptica, Solvente Explícito, Estado Excitado.*

INTRODUÇÃO

O procedimento de cálculo da atividade óptica é bem descrito na literatura, com diversos protocolos principalmente no estudo de compostos orgânicos¹. Entretanto, há grande dificuldade de avaliar o efeito solvente na estimativa de seus valores². Como modelo para estudar atividade óptica com efeito solvente, selecionou-se dez moléculas bem descritas na literatura: (R)-Óxido de Propileno, (R)-2-Butanol, (R)-2- Clorobutano, (R)-2- Bromobutano, (S)-CHBrClF, (1R)-(+)-Cânfora, (S)-(-)-Limoneno, L-Alanina, (S)-(+)-1-Aminoidano e (R)-1-Feniletanol. Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento da atividade óptica, de dez compostos orgânicos, descrita no estado fundamental e com inclusão do efeito solvente, implícito e explícito.

MÉTODOS

Todos os cálculos foram realizados com o software gaussian16 combinando os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X, ω B97XD com as funções de base 6-311++G(2d,p), 6-311++G(3df,2p), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, Def2-SVP, Def2-TZV sem e com a adição de dispersão empírica (B3LYP/GD3BJ, CAM-B3LYP/GD3BJ, M06-2X /GD3 e ω B97XD /GD2). Realizou-se a otimização da geometria, bem como fez-se análise vibracional dos compostos, caracterizando o mínimo correspondente. Em seguida, calculou-se a atividade óptica nos comprimentos de onda 300,00nm – 400,00nm – 500,00nm – 589,30nm – 600,00nm e 700,00nm. Os cálculos foram realizados incluindo o efeito solvente pelos modelos SMD e IEFPCM.

RESULTADOS

A partir dos dados da Tabela 1 observa-se que a menor diferença entre os resultados teórico e experimental ocorre para a metodologia M06-2X/6-311++G(3df,2p), com dispersão GD3 e modelo SMD.

Tabela 1 – Atividade óptica ($\text{deg.dm}^{-1}.\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) do óxido de propileno em 589,30nm na metodologia M06-2X/6-311++G(3df,2p).

Solvente	Sem Disp.	Disp. GD3	Exp. ³
Acetona	11,63	11,63	8,20
Acetonitrila	10,77	10,78	6,00
Água	-1,01	-1,00	-4,30
Anilina	9,15	9,16	11,90
Benzeno	18,60	18,60	30,60
Clorofórmio	13,80	13,81	9,50
Cicloexano	18,92	18,92	11,90
DMSO	11,90	11,90	12,90
Etanol	2,06	2,06	7,90
Metanol	-0,44	-0,44	7,20
Nitrobenzeno	12,96	12,97	16,40
Piridina	13,52	12,53	18,10
THF	13,92	13,92	13,70

Verifica-se que mesmo com a metodologia que oferece o menor erro teórico/experimental, não é suficiente para indicar o sinal correto da atividade óptica, isto porque em metanol a atividade óptica experimental é positiva (7,20), e os valores encontrados com e sem dispersão são negativos (-0,44). Isto indica que a inclusão do efeito solvente explícito e a obtenção da atividade óptica por metodologias no estado excitado com DFT devem ser abordadas, podendo melhorar a descrição da atividade óptica em função do solvente.

CONCLUSÕES

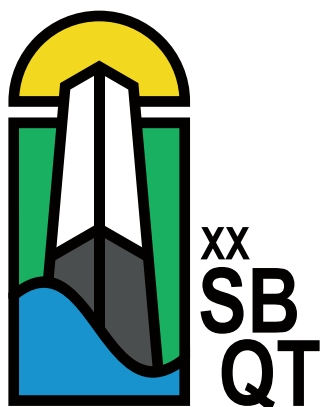
A metodologia M06-2X/6-311++G(3df,2p), com dispersão GD3 e modelo SMD apresenta maior concordância da atividade óptica teórica com o resultado experimental, para um grupo estudado de 10 moléculas orgânicas. Cálculos futuros serão feitos com inclusão de solvente explícito e tratando a atividade óptica com metodologias no estado excitado, via TD-DFT.

REFERÊNCIAS

- ¹ Jochen Autschbach, Chirality, 2009, 21. E116-E152.
- ² Ximenes et al. Chirality, 2018, 30. 1049-1053.
- ³ Yoshiyuki Kumata et al., Society of Japan, ano, 1970. 3920-3921.

AGRADECIMENTOS

UNICAMP, CNPq, CAPES, FAPESP (Projeto 2013/08293-7).



RESUMOS DOS PAINÉIS

POSTER ABSTRACTS



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Electronic excitation of ethanol molecules by electron impact

Alan G. Falkowski (PG)^{1*}, Marco A. P. Lima (PQ)¹, Fábris Kossoski (PQ)².

agf18@ifi.unicamp.br

¹Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brazil; ²Institut de Chimie Radicale, Aix-Marseille Université, Marseille, France.

Keywords: Schwinger Multichannel Method, Electronic Excitation, Ethanol, Low Energy Electron.

INTRODUCTION

The collision of electrons by molecular targets can induce processes such as electronic excitation, ionization and fragmentation. Since this process can transform permanent physicochemical properties, there is a great interest in studying the dynamics of the electronic collision in all environments where it occurs [1]. We cite motivations related to radiobiology, interstellar clouds, planetary atmospheres, materials and plasma processing. In particular, simulation of the discharge environment, as in combustion chambers, requires cross section data for collision of constituents, including free electrons. In order to improve combustion processes and allied to the current motivation to replace fossil fuels with renewable sources, there is an increasing interest in studies of collisions between electrons and ethanol molecules. In electron scattering by molecules is a great challenge open up many energy-allowed target electronic channels because is hard make these states accessible to the system. Using a new strategy for choice of hole-particle pairs, it is possible a densification the electronic states (in relation to full single configuration interaction electronic states energies) and well calculate the differential cross sections.

METHODS

Using the Schwinger Multichannel Method (SMC) [2,3], implemented with pseudopotentials [4], we calculated the scattering of low energy electrons (10 to 50 eV) by ethanol molecules and obtained differential cross sections for electronic excitation of the lower states of ethanol. We will compare our results with experimental results obtained by Hargreaves et al. [5].

RESULTS

The cross section calculations were performed to 11, 41, 183, 317 and 431 open channels for the $1^3A''$ and $1^1A''$ states. Here we show the results just for the $1^3A''$ state.

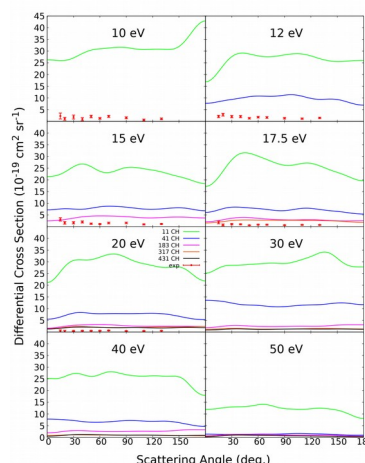


Figure 1: Differential cross sections of electronic excitation for the $1^3A''$ state.

CONCLUSIONS

We can see in the figure 1 that the inclusion of more open channels causes the magnitude of the cross sections to decrease, due to the increase of competition of probability flux among the channels. The largest decrease of magnitude occurs between the 11 and 41 open channels calculations. The results show the convergence of the results about the experimental results. In 30, 40 and 50 eV, comparing the results of 183, 317 and 431 channels, we can see that the decrease of the magnitude of the cross section by including more open channels is small, indicating that all states important for the energies are accessible.

REFERENCES

- 1 C. R. Arumainayagam, H.-L. Lee, R. B. Nelson, D. R. Haines, R. P. Gunawardane, Surf. Sci. Rep., 2010, 65, 1.
- 2 K. Takatsuka, V. McKoy. Phys. Rev. A, 1981, 24, 2473.
- 3 R. F. da Costa, M. T. Do N. Varela, M. H. F. Bettgega, M. A. P. Lima. Eur. Phys. J. D, 2015, 69, 159.
- 4 M. Bettgega, L. Ferreira, M. Lima. Phys. Rev. A, 1993, 47, 1111.
- 5 L. R. Hargreaves, M. A. Khakoo, C. Winstead, V. McKoy. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2016, 49, 185201.

ACKNOWLEDGEMENT

To CNPq for the financial support and CCJDR for the computational support.

Estudo Teórico da Fotoquímica do clorofluorometano (HCFC-31)

Albert J. F. W. H. de S. Silva (PG),¹ Elizete Ventura do Monte (PQ),^{1*} Silmar Andrade do Monte (PQ).^{1*}
albertwesleyhess@gmail.com; elizete.monte@uol.com.br; silmar.monte@uol.com.br.

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB.

Palavras Chave: Fotoquímica; HCFC-31; Estados excitados; Métodos correlacionados.

INTRODUÇÃO

As preocupações crescentes sobre os efeitos ambientais adversos dos hidrocarbonetos halogenados têm motivado as inúmeras investigações experimentais e computacionais realizadas nas últimas décadas visando sua caracterização. Alguns dos compostos que estão diretamente ligados à redução do ozônio atmosférico são os hidro-cloro-fluorocarbonetos (HCFCs) [1]. O radical cloro ($\text{Cl}\cdot$) proveniente de reações fotoquímicas dos HCFCs é um dos principais causadores da redução do O_3 [2]. Por se tratar de um HCFC, a liberação do H_2CFCl na atmosfera leva ao consumo de moléculas de ozônio. Este trabalho consiste em um estudo teórico da fotoquímica do 1-cloro-1-flúor-metano, utilizando métodos altamente correlacionados, MCSCF, MR-CISD e MR-CISD+Q.

MÉTODOS

O espaço ativo do radical $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ foi encontrado através da comparação com a literatura [3]. O H_2CFCl foi otimizado no estado fundamental, seguido de scans relaxados na coordenada C-Cl e cálculos *single-points* (19 estados; MCSCF, MR-CISD(+Q), d-aug-cc-pVDZ (C), aug-cc-pVDZ (F, Cl, H)) para a obtenção das CEPs. A caracterização do estado iônico se deu através de cálculos de otimização, frequência e momento de dipolo, (MR-CISD/aug-cc-pVTZ).

RESULTADOS

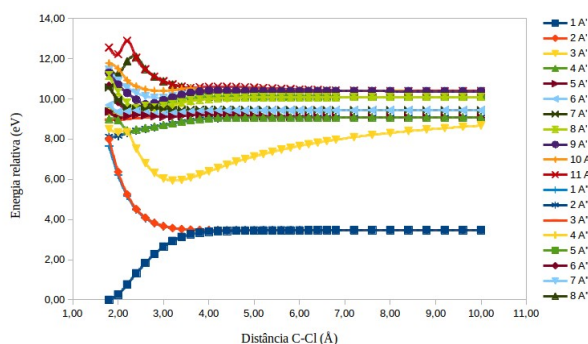


Figura 1 – Curvas de energia potencial do H_2CFCl a nível MR-CISD nas bases d-aug-cc-pVDZ (C)/aug-cc-pVDZ (F, Cl, H).

As curvas de energia potencial foram mapeadas (Figura 1). A análise da curva 3 A' sugere

a presença de um mínimo local próximo a 3,2 Å (estado iônico, EI). A formação deste estado leva à liberação de cloreto como fotoproduto com a dissociação da ligação C-Cl e é favorecida em relação aos outros devido à formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular $\text{H}\cdots\text{Cl}$ (Figura 2), com uma energia de ligação de 4,34 eV, que é apenas 0,20 eV maior que a do estado iônico do CH_3Cl , $\text{H}_2\text{C}^{+\delta}\text{H}\cdots\text{Cl}^{-\delta}$ [4]. Além disso, ele apresentou elevados momento de dipolo ($\mu = 9,63$ D) e separação de cargas de Mulliken ($\delta = 0,72$), correspondendo ao complexo iônico $\text{FH}_2\text{C}^{+\delta}\cdots\text{Cl}^{-\delta}$ e sua configuração principal foi $0,66(n_o)^2(n_1)^2(n_2)^2(2p_o)^0 + 0,20(n_o)^1(2p_o)^1$.

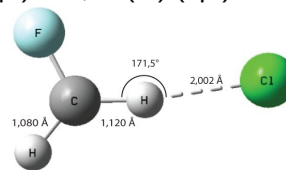


Figura 2 – Estrutura de mínimo do estado iônico do H_2CFCl obtida a nível MR-CISD na base aug-cc-pVTZ.

CONCLUSÕES

Os estudos iniciais do $\text{H}_2\text{CF}\cdot$ levaram a um espaço ativo adequado para os cálculos da fotoquímica do HCFC-31. Quanto ao EI, a estrutura de mínimo obtida está relacionada ao complexo iônico estabilizado por ligação de hidrogênio, $\text{HFC}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$. Esta estrutura apresentou similaridades com o par iônico do CH_3Cl , $\text{H}_2\text{C}^+\text{H}\cdots\text{Cl}^-$, tanto em geometria quanto em distribuição de cargas.

REFERÊNCIAS

- N. Abas, A. R. Kalair, N. Khan, A. Haider, Z. Saleem, M. S. Saleem, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 90, 557-569.
- M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature*, 1974, 249, 810-812.
- S. Levchenko, A. Krylov, *Journal of Chemical Physics*, 2001, 115, 7485-7494.
- V. C. de Medeiros, R. B. de Andrade, E. F. V. Leitão, E. Ventura, G. F. Bauerfeldt, M. Barbatti, S. A. do Monte, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138, 272-280.

AGRADECIMENTOS

UFPB, CNPq, CAPES, FAPESQPB e PPGQ-UFPB.



Técnicas Computacionais aplicadas a uma série de Antagonistas do Receptor 5-HT₆ – Potencial alvo para a Doença de Alzheimer

Aldineia P. da Silva (PG),¹ Albérico B. F. da Silva (PQ).^{1*}

aldineiapereira@hotmail.com; alberico@iqsc.usp.br

¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

Palavras-Chave: Alzheimer, QSAR, PLS, ANN.

INTRODUÇÃO

O Alzheimer é uma patologia neurodegenerativa e uma das principais causas de demência, cuja característica é a deterioração crônica das funções cognitivas. Estudos mostram que o receptor da serotonina, 5-HT₆, pode estar intrinsecamente envolvido nos processos de perda de memória. Sendo, portanto, um promissor alvo terapêutico. O bloqueio das funções bioquímicas desse receptor pode acarretar no melhoramento da cognição¹. Nesse sentido, é muito importante que estudos sejam desenvolvidos para que novas alternativas de terapias sejam disponibilizadas para os indivíduos acometidos por essa neuropatologia. Enveredando nessa linha, o objetivo da nossa pesquisa, ainda em andamento, é construir modelos de QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationships) aplicando os métodos Parcial Least Squares (PLS) e Artificial Neural Network (ANN) para uma série de antagonistas do receptor 5-HT₆ capazes de prever a atividade biológica de novos compostos.

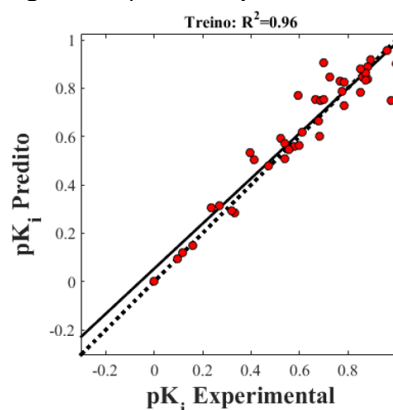
MÉTODOS

Para a construção do modelo, primeiramente os 58 compostos foram otimizados usando o método DFT, funcional B3LYP e função de base 6-31G (d,p) para que os descritores eletrônicos fossem extraídos. Posteriormente, os descritores topológicos, constitucionais e geométricos foram calculados por meio do software e-Dragon. Para selecionar aqueles mais correlacionados com a atividade biológica, a técnica de algoritmo genético foi implementada. Por fim, os modelos QSAR foram construídos por meio dos softwares Pirouette² e MatLab.³

RESULTADOS

Os modelos foram construídos com 40 compostos no conjunto treinamento e validados com 18 compostos no conjunto teste. O modelo PLS mostrou-se preditivo e robusto, apresentando $q^2=0.74$, $r^2=0.85$, e os menores erros de predição, SEV= 0.39 e SEP= 0.31. Em Relação ao modelo ANN, os resultados foram melhores com $r^2=0.96$, conforme vemos na Figura 1.

Figura 1-r² para o conjunto treinamento.



Uma vez construído o modelo, a equação de predição foi obtida:

$$pK_i = 0.242 (X5sol) + 0.125 (BELm3) + 0.069 (MATS6p) - 0.208 (MATS1v) - 0.294 (RDF140m) + 0.242 (GATS8e) - 0.159 (ELUMO)$$

Utilizando esse modelo, foram planejados 5 novos compostos, cujos valores de atividade biológica são melhores do que os valores dos compostos de partida.

CONCLUSÕES

Os modelos QSAR construídos com os métodos PLS e ANN possuem boa capacidade preditiva, podendo ser utilizados para prever a atividade biológica de novos antagonistas do receptor 5-HT₆, alvo terapêutico que segunda a literatura se mostra promissor no desenvolvimento de novas abordagens terapêuticas para o tratamento do mal de Alzheimer.

REFERÊNCIAS

- ¹ALZHEIMER, A. A Characteristic Disease of the Cerebral Cortex. *Psychiatrie und Psychischgerichtliche Medizin*. Vol.64, p. 146-197.
- ²MATHWORKS, INC. **MatLab**, versão R2011a.
- ³INFOMETRIX INC, **Pirouette 3.10**. Woodinville, 2002.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao Centro de Ciências Matemáticas Aplicadas à Indústria (CeMEAI) com recursos da FAPESP.



Theoretical Studies of Atmospheric CO₂ Capture Through Structured Nanoparticles

Alexsander C. Vendite (PG),^{1*} Kaline Coutinho (PQ).¹

alexsander.vendite@usp.br

¹ Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP

Keywords: CO₂ capture, Electronic structure, Monte Carlo method, Nanomaterials, Computational simulations.

INTRODUCTION

The objective is to perform theoretical studies with molecular simulations to study CO₂ capture in atmospheric conditions by MOFs, Metal-organic Frameworks.

METHODS

The studied MOF is named zinc-methylimidazolate framework-8 (ZIF-8). The simulations ran with the Monte Carlo method, using the software DICE¹. The simulated ZIF-8 was described as 1x1x1 unit cell. The force field parameters used were obtained by Hu et al.² for ZIF-8, Vujic et al.³ for the gases CO₂, N₂, O₂ and Argon, and Berendsen et al.⁴ for the water steam. The simulations were made with one ZIF-8 and a pristine gas under atmospheric pressure, changing the amount of molecules in the gas, the temperature and the boundary interface condition of the ZIF-8.

RESULTS

At first, it was detected that CO₂ interacts in two different ways with the boundary interface of ZIF-8, with one or two unsaturated Zn atoms. Varying the amount of CO₂ molecules between 100 and 2000 molecules, it was identified that the asymptotic behavior is achieved with 1000 molecules. Under the analyzed conditions, the O₂ and Argon gases have very weak interaction with the ZIF-8. The N₂ gas has a stronger interaction than the previous, although still weaker in comparison to the CO₂ gas. The orders of magnitude of the interaction energies between the ZIF-8 and the gases CO₂ and water steam are comparable. The interaction affinity depends on which region of the ZIF-8 is considered. In other simulations, we identified a diminished CO₂ capture when reducing the charge of the ZIF-8 nanoparticle. To do so, the number of unsaturated Zn atoms was reduced. Changing the temperature, there were indications showing that the CO₂ capture might be amplified under lower temperatures. Lastly, the ZIF-8 was simulated with CO₂ and water steam

simultaneously. Then, it was observed that the H₂O molecules disturb the interaction between CO₂ molecules and the ZIF-8.

CONCLUSIONS

In summary, the studied ZIF-8 has selectivity to capture CO₂ and a strong attraction towards water steam, among the most abundant atmosphere gases, under atmospheric pressure. The favored interaction between boundary interface of the ZIF-8, the unsaturated Zn atoms, appears to be with water steam. However the interaction with highest occurrence with the interior of ZIF-8 was observed with CO₂. Thus, CO₂ capture is possible in atmospheric environments, but it finds competition with the water steam. Also, the capture is dependent on the structure of the ZIF-8 and the environment temperature.

REFERENCES

- ¹ Cezar, H. M., Canuto, S., Coutinho, K. DICE version 3.0: A Monte Carlo program for molecular liquid simulation, University of São Paulo, Brazil (2018).
- ² Hu, Z., Zhang, L., Jiang, J. J. Chem. Phys., 2012, 136, 244703.
- ³ Vujic, B., Lyubartsev, A. P. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 2016, 24, 045002.
- ⁴ Berendsen, H.J.C., Grigera, J.R., Straatsma, T.P. J. Phys. Chem., 1987, 91, 6269-6271.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was financed by Brazilian funding agencies CAPES, FAPESP/SHELL and CNPq. Computational support was also provided by INCT and Biomol.



Estudo da interação entre um fragmento de anticorpo e uma proteína de membrana por Dinâmica Molecular Acelerada

Alison de S. Rebouças (PG)^{1,2*}, Rodrigo L. Silveira (PG)³, Munir S. Skaf (PQ)³, Marcos R. Lourenzoni (PQ)¹.

alisonreboucas@gmail.com

¹Grupo de Desenvolvimento de Fármacos e Biofármacos: Evolução, *in silico* e *in vitro*, de Biomoléculas, Fundação Oswaldo Cruz-CE, Fortaleza-CE; ²Departamento de Engenharia de Pesca, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE; ³Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

CD20, Rituximab, scFv, Dinâmica Molecular Acelerada

INTRODUÇÃO

A proteína CD20 transmembrana de linfócitos B contém 297 resíduos de aminoácidos, tem função biológica ainda incerta e sem estrutura 3D determinada. O anticorpo Rituximab, que reconhece o CD20, constitui um dos imunoterápicos mais antigos e utilizados no tratamento de linfomas, como o linfoma não-Hodgkin, apresentando alta afinidade dentre os anticorpos disponíveis. O fragmento variável de cadeia única (scFv) de anticorpo é formado pelos domínios V_H e V_L ligados por um polipeptídeo flexível (*linker*). O scFv retém a afinidade do anticorpo de origem e possui um menor custo computacional para simulação de Dinâmica Molecular (DM), permitindo acessar informações estruturais e energéticas que estão relacionadas com a afinidade entre anticorpo-antígeno. O objetivo deste trabalho foi explorar a amostragem conformacional do CD20 pela técnica de DM Acelerada (DMA)¹ para encontrar conformações biologicamente relevantes que expliquem a alta afinidade do Rituximab pelo CD20. A partir desse conhecimento, será possível propor variantes desse anticorpo para atuar em terapia celular (CAR-T Cell).

MÉTODOS

A estrutura secundária do CD20 foi modelada a partir de predições de estrutura depositadas no banco de dados Uniprot, e o scFv a partir das coordenadas de V_H e V_L do PDB 2OSL² e de um *linker* [G₄S]₃. O complexo scFv-CD20 foi inserido em modelo de membrana com constituição lipídica próxima a de linfócitos B, obtido a partir do CHARMM-GUI³. O sistema foi submetido à fase de equilíbrio estrutural usando campo de força CHARMM36m⁴ no programa NAMD⁵. O potencial médio da componente diedral do sistema foi determinado após 20ns e utilizado para os parâmetros de DMA que adicionam um potencial de impulso ao original, suavizando a paisagem de energia e aumentando a amostragem conformacional. A DMA seguiu por 1μs, sendo a trajetória coletada a cada 5000 passos.

Conformações importantes foram submetidas à DM clássica para observação da manutenção estrutural.

RESULTADOS

Observou-se que o modelo de CD20, inicialmente linear com as hélices emparelhadas, assume conformações tridimensionais distintas, sendo que algumas estão em concordância com evidências experimentais que explicam a afinidade realçada em relação a outros anticorpos para câncer. Da mesma forma, os potenciais de interação intermolecular (PII) entre CD20 e scFv estão em concordância com os dados experimentais de afinidade. Dentre algumas conformações coletadas durante a DMA, observam-se conformações que não são utilizadas para explicar a alta afinidade de Rituximab. O detalhamento estrutural dessas conformações mostra que o scFv interage não somente com a região descrita como epítipo, mas também com outra região do CD20. Mutações na nova região detectada foram propostas a partir desse estudo.

CONCLUSÕES

O uso de DMA possibilitou coletar estruturas de CD20 que ajudam a explicar a alta afinidade do Rituximab pelo CD20 ao evidenciar uma nova região de interação, que foi descrita somente para outros anticorpos anti-CD20.

REFERÊNCIAS

- ¹ Hamelberg D, Mongan J, McCammon JA. 2004, 120(24), 11919-29.
- ² Du J, Wang H, Zhong C, Peng B, Zhang M, et al. 2007, 282(20), 1573-80.
- ³ Jo S, Kim T, Iyer VG, Im W. 2008, 29, 1859-65.
- ⁴ Huang J, Rauscher S, Nawrocki G, Ran T, et al. 2017, 14(1), 71-73.
- ⁵ Phillips JC, Braun R, Wang W, Gumbart J, et al. 2005, 26, 1781-802.

AGRADECIMENTOS

FIOCRUZ, UFC, UNICAMP, FUNCAP.



ESTUDO DE TRANSIÇÕES VIBRÔNICAS DO COMPLEXO HEXACIANO COBALTATO EM SOLUÇÃO AQUOSA

Amanda Dornela Torres (IC),^{1*} Alexandre B. Rocha (PQ)¹

dornelaamanda@gmail.com; rocha@iq.ufrj.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ;

Palavras Chave: transição vibrônica, complexo, solução, força do oscilador óptico.

INTRODUÇÃO

Quando uma transição eletrônica ocorre em uma molécula, seu núcleo é submetido a mudanças em sua energia potencial. Como resposta, há intensificação de suas vibrações e o espectro de absorção mostra características dos níveis vibracionais. Essas transições simultaneamente eletrônicas e vibracionais são as transições vibrônicas.¹ As intensidades relativas das bandas de absorção são determinadas por regras de seleção baseadas no momento dipolo de transição entre dois estados. Uma forma de calcular essas intensidades é através da força do oscilador óptico (FOO).² No entanto, mesmo complexos com transições proibidas apresentam cores, o que pode ser explicado por mecanismos que relaxam essas regras. Um desses mecanismos se dá pela vibração das ligações capaz de, temporariamente, mudar a simetria da molécula, fenômeno conhecido como acoplamento vibrônico.¹ No presente trabalho é feita a avaliação de transições d-d no complexo hexaciano cobaltato(III) em solução aquosa.

MÉTODOS

Os cálculos de transições foram realizados pelo pacote Gaussian 09 utilizando os métodos TDDFT/B3LYP. A geometria foi otimizada e as frequências vibracionais foram obtidas no funcional B3LYP. Todos os cálculos foram realizados no conjunto base 6-311++G**. Para incluir efeitos de solvente foi usado o modelo contínuo polarizável (PCM). As forças do oscilador óptico são obtidas através da regressão polinomial no gráfico de $M^2(Q)$ pelos deslocamentos ao longo de cada modo vibracional.

RESULTADOS

O cálculo do estado fundamental do complexo apresenta força do oscilador nula para as 6 transições d-d, conforme esperado. A partir da avaliação da tabela de caracteres do grupo de pontos Oh, foi possível identificar que os modos de simetria T_{1u} e T_{2u} contribuem para o acoplamento vibrônico no complexo. Existem 18 modos com essas simetrias para o complexo do trabalho. Abaixo é apresentada

uma tabela mostrando as forças de oscilador e sua contribuição sobre a soma das forças em todos os modos para uma transição.

Modo	FOO	Contribuição (%)	Simetria
1	1,10E-03	4,54E+00	T2u
2	6,57E-04	2,70E+00	T2u
3	6,57E-04	2,70E+00	T2u
4	4,00E-03	1,64E+01	T1u
5	1,32E-03	5,42E+00	T1u
6	6,99E-03	2,87E+01	T1u
7	7,13E-04	2,93E+00	T1u
8	9,71E-04	3,99E+00	T1u
9	7,41E-04	3,05E+00	T1u
10	6,84E-04	2,81E+00	T2u
11	7,89E-04	3,24E+00	T2u
12	4,92E-03	2,02E+01	T2u
13	6,40E-04	2,63E+00	T1u
14	5,47E-05	2,25E-01	T1u
15	4,59E-05	1,89E-01	T1u
16	2,98E-05	1,23E-01	T1u
17	1,27E-06	5,24E-03	T1u
18	4,79E-07	1,97E-03	T1u
Total	2,43E-02	100,00	

Tabela 1: FOO e sua porcentagem de contribuição para cada modo para 1 transição.

Os modos que apresentam menor contribuição (16-18) são estiramentos CN, enquanto os que apresentam maior contribuição (4-6) são deformações angulares C-Co-C. Já os modos 10-12, que apresentam contribuição mediana, são deformações angulares Co-C-N.

CONCLUSÕES

Foi possível realizar a análise da contribuição dos modos normais de vibração para a FOO da transição d-d considerada. No geral, os modos envolvendo o metal de transição tendem a contribuir mais que aqueles principalmente localizados no ligante.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P W; FRIEDMAN, Ronald, Molecular Quantum Mechanics, **Oxford University Press**, v. 134, p. 588, 2011.
ROCHA, Alexandre B.; **Intensity of d-d Symmetry-Forbidden Electronic Transition in Cr(CO)₆**, 2007

AGRADECIMENTOS

CNPq, UFRJ, GETM



Segmented all-electron triple zeta basis sets for the lanthanides

Amanda Z. de Oliveira (PG),^{1*} Igor B. Ferreira (PG),¹ Cesar T. Campos (PQ),¹ Francisco E. Jorge (PQ),¹ Paulo A. Fantin (PQ).¹

amanda.z.oliveira@aluno.ufes.br

¹Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES

Keywords: TZ basis set, Lanthanides, DKH2-B3LYP calculations, Lanthanide monoxides.

INTRODUCTION

Non-relativistic and Douglas-Kroll-Hess (DKH) segmented all-electron basis sets of valence triple zeta quality plus polarization functions (TZP) for the lanthanides were developed [1]. To describe accurately the properties that depend on a good description of the electrons far away from the nuclei, the corresponding augmented sets (ATZP and ATZP-DKH) were reported as well. At the DKH level of theory, the B3LYP hybrid functional in conjunction with the TZP-DKH basis set were used to calculate the atomic charges and valence orbital populations of the lanthanide and oxygen atoms, the bond lengths, and the equilibrium dissociation energies of lanthanide monoxides. The DKH-B3LYP/ATZP-DKH polarizability of Yb and the DKH-M06/TZP-DKH first ionization energies of the lanthanides are also reported. To assess the performance of these small size all-electron basis sets, comparison with theoretical and experimental data reported previously in the literature is done.

METHODS

The procedure used by us to construct the basis sets of triple zeta (TZ) quality for the lanthanides was described in detail in Ref. [1]. From these sets, the best segmented contraction scheme was searched for each atom using the ATOMSCF code. Then, 2g polarization functions were added to the TZ set and they were optimized using the Gaussian 09 program. The TZP basis sets for Ce-Yb [9s6p6d3f2g] and for Lu [9s6p5d3f2g] contain 96 and 91 functions, respectively. Finally, diffuse functions of s, p, d, and f symmetries were added to the TZP basis sets to generate the augmented TZP (ATZP) basis set for the lanthanides. The TZP-DKH and ATZP-DKH basis sets for the lanthanides were obtained reoptimizing the contraction coefficients of the TZP set with the DKH2 Hamiltonian [2]. It should be mentioned here that the exponents and contraction schemes of the non-relativistic basis sets were not altered in this procedure.

RESULTS

Theoretical [1,3] and experimental [4] first ionization energies for Ce-Lu are shown in Figure 1. The

agreement between the first ionization energies calculated with the TZP-DKH and UGBS (34s24p20d14f) [3] basis sets is, in general, very good. The largest difference (0.34 eV) occurring for Tb [1]. Overall, the mean absolute deviation of our results with respect to the benchmark theoretical results [3] is equal to 0.14 eV. For the other results reported in this work, see Ref. [1].

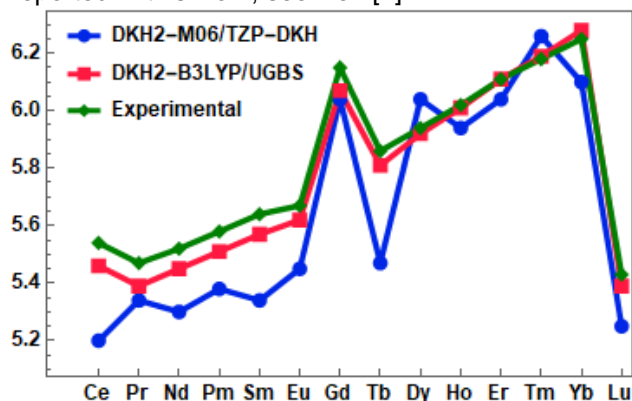


Figure 1 – First ionization energies (in eV) of the lanthanides.

CONCLUSIONS

For Ce-Lu, compact non-relativistic and relativistic segmented all-electron basis sets were generated in this work. It is worth mentioning here that in DFT calculations of medium and large size molecules, they are more efficient than generally contracted sets and that, differently from the relativistic ECP valence basis sets, they are also able to compute properties that depend of a good description of the core and valence electrons of the atoms that constitute the molecular systems. The non-relativistic and relativistic basis sets of TZ quality constructed by our research group for the elements H-Lr can be found in different formats at the websites <http://qcgv.ufes.br> and <https://www.basissetexchange.org>.

REFERENCES

- ¹ AZ de Oliveira, IB Ferreira, CT Campos, FE Jorge, PA Fantin, J. Mol. Model, 2019, 25, 38.
- ² G Jansen, BA Hess, Phys. Rev. A, 1989, 39, 6016.
- ³ DA Pantazis, F Neese, J. Chem. Theory. Comput, 2009, 5, 2229.
- ⁴ PJ Linstrom, WG Mallard, J. Chem. Eng. Data, 2001, 46, 1059.

ACKNOWLEDGMENTS

CNPq, CAPES, and FAPES.



Busca de estruturas de mínimo global de dicátions aromáticos

Amir L. Perlin (IC),^{1*} Ricardo R. Oliveira (PQ),¹ Wania Wolff (PQ).²

amirperlin@ufrj.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ; ²Departamento de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ.

Palavras Chave: Espectrometria De Massas, Aromáticos, Impacto De Elétrons, DFT, AUTOMATON

INTRODUÇÃO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) foram detectados no meio interestelar e são consideradas moléculas complexas no contexto da astroquímica. O mecanismo de formação dos HPA's e sua resistência à fragmentação após exposição à agentes ionizantes ainda não é completamente compreendido¹.

Para estudar esse mecanismo, a fragmentação de moléculas aromáticas por impacto de elétrons foi realizada utilizando um espectrômetro de massas de alta resolução por tempo de voo (reflectron). As moléculas estudadas foram benzeno, tolueno, anilina, anisol, clorobenzeno e cicloexano. O cicloexano foi incluído para obtenção de um padrão de fragmentação de um sistema não aromático. No espectro de massas foram verificados picos com razão m/z fracionárias indicando resistência à fragmentação de dicátions contendo seis átomos de carbono.

Além disso, os picos m/z 37,5, 38,5 e 39,5 estão presentes em todos os espectros dos compostos estudados exceto para o cicloexano. Dessa forma, as estruturas de fórmula $C_6H_5^{2+}$ e $C_6H_3^{2+}$ são fragmentos oriundos de moléculas aromáticas com anéis de seis átomos de carbono.

O objetivo desse trabalho é propor uma metodologia confiável para a busca da estrutura de mínimo global para cada dicátion observado experimentalmente.

MÉTODOS

Cálculos de busca sistemática de mínimo global foram realizados para a molécula $C_6H_6^{2+}$ utilizando o método de algoritmo genético implementado no programa AUTOMATON² acoplado ao programa Gaussian para validar o método³. Os níveis de cálculo utilizados foram semi-empírico PM6 e nível DFT com o funcional PBE0 nas bases 6-31G(d), 3-21G e SDDAll. O uso de bases de qualidade *double-zeta* para a varredura de estruturas é justificado devido ao elevado números de estruturas iniciais geradas e o funcional PBE0 é adequado para o estudo de dicátions aromáticos⁴. As estruturas encontradas serão reotimizadas na base aug-cc-pVTZ e cálculos de frequências serão

realizados para comprovar a existência de um mínimo na superfície de energia potencial.

Após esta etapa novos cálculos serão realizados para os dicátions $C_6H_5^{2+}$, $C_6H_4^{2+}$, $C_6H_3^{2+}$ e $C_6H_5OCH_3^{2+}$.

RESULTADOS

O mínimo global³ para o $C_6H_6^{2+}$ foi encontrado apenas com a base 6-31G(d) utilizando 7N estruturas de partida aonde N é o número de átomos (12). Esse resultado mostra que a base SDDAll utilizando 5N estruturas de partida, que foi proposto no artigo original do método, não é o suficiente para obter a estrutura de mínimo global do dicátion do benzeno.

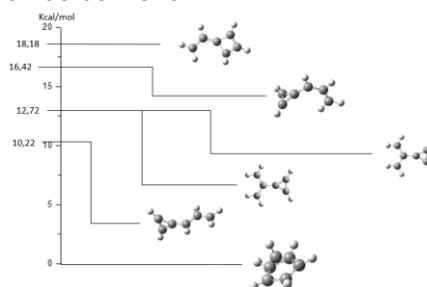


Figura 1: Energia relativa das estruturas de mínimo

CONCLUSÕES

Os resultados preliminares mostraram que, mesmo como uma base *double-zeta* utilizando o programa AUTOMATON, é possível obter o mínimo global de dicátions aromáticos.

REFERÊNCIAS

- ¹ D. Bohme, Chem. Rev., 1992, 92, 1487-1508.
- ² O. Yañez, R. Báez-Grez, D. Inostroza, W. Rabanal-León, R. Pino-Rios, J. Garza, W. Tiznado, J. Chem. Theory Comput., 2019, 15, 1463-1475.
- ³ J. Jašík, D. Gerlich, J. Roithová, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 2960-2962.
- ⁴ F. Fantuzzi, B. Rudek, W. Wolff, M. Nascimento, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 4288-4292.

AGRADECIMENTOS

UFRJ, CNPq, PTB

Estados Moleculares da adsorção de H₂ em Pd

^{1*}Ana Alice M. Sampaio (PG), ¹Douglas L. Bernardo (PG), ²Cristiano C. Bastos (PQ), ¹Antonio C. Pavão (PQ)

analice_mano@hotmail.com

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE; ²Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE.

Palavras Chave: Adsorção de hidrogênio em paládio, Teoria RVB, Espectro vibracional.

INTRODUÇÃO

Com base na teoria de ressonância não-sincronizada da ligação covalente (RVB), Ferreira e Pavão [1,2], sugeriram a existência de um estado pré-dissociativo na adsorção de H₂ em Pd onde a molécula estaria numa configuração inclinada em relação à superfície do metal (Fig. 1). A fim de confirmar a existência deste estado pré-dissociativo, realizamos cálculos de energia e frequências vibracionais do processo de adsorção.

MÉTODOS

A simulação da superfície de Pd(100) foi realizada com clusters de cinco e quatorze átomos (Fig.1).

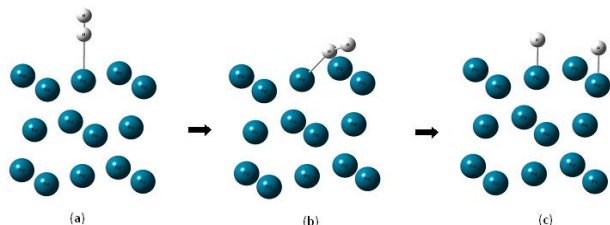


Figura 1. Estados com a molécula (a)perpendicular, (b)inclinada e (c)dissociada no modelo Pd₁₄H₂.

As energias, cargas atômicas e frequências vibracionais foram determinadas a partir de cálculos B3LYP implementado no programa Gaussian 09, e as bases Lanl2dz e cc-pVDZ usadas para Pd e H, respectivamente.

RESULTADOS

A análise das cargas NBO (Tab. 1) dos átomos presentes no estado inclinado de menor energia, com ângulo de inclinação $\theta = 20^\circ$ (Fig. 1b), permite verificar que após a molécula de H₂ se ligar perpendicularmente à superfície metálica (Fig. 1a), a ligação Pd-Pd é transferida para o átomo mais próximo da superfície (H1), formando uma ligação Pd-H. Quando a molécula se inclina, H1 fica positivo e o Pd do vértice do cluster ganha carga negativa. Por fim, o sistema evolui para um estado dissociado (Fig.1c). Esse comportamento está de acordo com o mecanismo RVB.

Tabela 1. Carga atômica NBO dos estados Pd₁₄H₂

Estado	Â (θ)	qPd (centro)	qPd (vértice)	qH1	qH2
A	90°	-0,478	0,248	-0,052	0,118
B	20°	-0,501	0,188	0,020	0,100
C	0°	-0,699	0,159	0,127	0,104

A análise das frequências (Tab. 2) resultou na identificação de uma vibração tipo *stretching* da ligação Pd-H com pico em torno de 1300 cm⁻¹, sendo que, nos trabalhos experimentais [3-6], essas frequências não são associadas a nenhum modo vibracional. Os nossos resultados sugerem que essas frequências podem ser associadas ao estado inclinado pré-dissociativo, uma vez que foi possível a sua identificação nos sistemas simulados.

Tabela 2. Frequências do estado inclinado

Ligação	Calculado		Experimental	Ref.
	Pd ₅ H ₂	Pd ₁₄ H ₂		
Pd-Pd	138	123	129±5	[3]
	145	193	194±7	[3]
Pd-H	803	812	815	[4]
			823	[3]
	1386	1314	1290	[5]
			1370	[4,6]

CONCLUSÕES

Com a identificação de frequências vibracionais, é possível confirmar a existência de um estado inclinado pré-dissociativo da molécula de H₂ adsorvida em paládio.

REFERÊNCIAS

- [1] J. V. Ferreira, A. C. Pavão, *Surf. Sci.*, 2008, 602, 1964.
- [2] L. J. Pauling, *Solid State Chem.*, 1984, 54, 297.
- [3] J. Howard, T. Waddington, J. Wright, *Chem Phys Lett*, 1978, 56, 258.
- [4] J. M. Nicol, J. J. Rush, R. Kelly, *Phys. Rev. B*, 1987, 36, 9315.
- [5] T. H. Ellis, M. Morin, *Surf. Sci. Lett.* 1989, 216, 351.
- [6] H. Conrad, *et al.*, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1986, 38, 289.

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-SP), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Universidade Federal Pernambuco (UFPE).

Absolute configuration of (–)-cubebin, a lignan with pharmacological potential, defined by quantum-mechanical calculations of spectroscopic parameters.

Ana C. F. de Albuquerque (PG),¹ Arthur L. Macedo (PQ),² Lucas H. Martorano (IC),³ Eduardo da Conceição (PG),¹ José W. de M. Carneiro (PQ),⁴ Davyson Moreira (PQ),⁵ Alessandra L. Valverde (PQ),³ Fernando M. dos S. Junior (PQ).^{3*}

anacarol_albuquerque@hotmail.com; fernandonppn@gmail.com

¹Natural Products Research Institute, UFRJ; ²Faculty of Pharmaceutical Science, Food and Nutrition, UFMS; ³Department of Organic Chemistry, Chemistry Institute, UFF; ⁴Department of Inorganic Chemistry, Chemistry Institute, UFF; ⁵Natural Products Department, Drug Technology Institute, FIOCRUZ.

Keywords: Cubebene, Absolute configuration, NMR simulation, ECD simulation.

INTRODUCTION

Cubebin (figure 1) is a classical lignan of occurrence in several plant species. Its innumerable biological properties have attracted the attention of several research groups by all over the world. It is well known that the biological properties of cubebin are intrinsically related to its stereochemistry, which makes the determination of its absolute configuration a crucial step. In 2006, de Pascoli and coworkers determined the absolute configuration of cubebin by an empirical methodology. Although commonly used, application of empirical methodologies normally does not yield reliable results in determining absolute configuration. Thus, in this work, it is reported the first analysis of the stereostructure of cubebin by means of spectroscopic methods, supported by its corresponding quantum-chemical predictions.

METHODS

Randomized conformational searches were performed for each of the four possible diastereomers of cubebin (figure 1), using Monte Carlo method and MMFF force field, in the Spartan'18 software package. The more significant conformations, accounting for more than 99.0% of the total Boltzmann population within the range of 0.0–3.0 kcal.mol⁻¹, were selected for quantum-chemical calculations. For each selected structure, ¹³C and ¹H NMR chemical shifts were calculated using GIAO-MPW1PW91/6-31G(d)//MPW1PW91/6-31G(d) level of theory, in Gaussian'09 software package. Calculated chemical shifts were scaled using a linear equation ($\delta_{\text{scal}} = 1.05 \cdot \delta_{\text{calc}} - 1.22$).¹ ECD spectra for all possible diastereomers were simulated using CAM-B3LYP/TZVP//B3LYP/6-31G(d) level of theory, using PCM in order to take into account solvation effects.

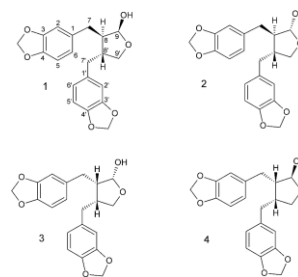


Figure 1: Four possible diastereomers of cubebin.

RESULTS

In order to compare theoretical and experimental ¹³C and ¹H NMR chemical shifts, DP4+ parameters² were calculated for all possible diastereomers (table 1).

Table 1: DP4+ parameters, calculated for the 4 diastereomers of cubebin.

Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3	Isomer 4
2,16%	96,31%	1,44%	0,09%

Results show that diastereomer 2 has the highest probability of being the correct one. This observation was supported by comparison between theoretical and experimental ECD spectra.

CONCLUSIONS

In this work, it was reported the first determination of absolute configuration of cubebin, using theoretical and experimental spectroscopic methods. Based on NMR and ECD data, it was possible to determine its configuration as (8R,8'R,9R)-cubebin.

REFERENCES

¹F. L. P. Costa, *et al.*, J. Comput. Theor. Nanosci., 2014, 11, 219-225.

²N. Grimblat, *et al.*, J. Org. Chem., 2015, 80, 12526–12534.

AKNOWLEDGMENTS

CAPES and CNPq.

Estudo Teórico de Propriedades Ópticas Não Lineares de Derivados do Fulereo C_{60}

Ana Elizabete de A. Machado (PQ)^{*}, Juliana A. Batista da Silva (PQ)

aeam@ufpe.br

Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, Centro Acadêmico do Agreste, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru-PE

Palavras Chave: Hiperpolarizabilidade, Óptica não linear, Fulereo, PBE1PBE, DFT.

INTRODUÇÃO

A modelagem de derivados do fulereo C_{60} contendo oligômeros do dietinilsilano foi realizada utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Nossos resultados teóricos anteriores demonstram que os oligômeros substituídos do dietinilsilano têm valores relevantes da primeira hiperpolarizabilidade (β).^{1,2} A otimização da resposta não linear β dos derivados foi efetuada através da introdução de grupos substituintes na extremidade da cadeia conjugada dos oligômeros (Fig. 1). Os resultados obtidos indicam que os sistemas híbridos investigados apresentam valores elevados de β portanto são potenciais materiais ópticos não lineares de segunda ordem.

MÉTODOS

A otimização de geometrias dos sistemas foi realizada utilizando o funcional híbrido PBE1PBE associado à função de base polarizada 6-31G^{**}. As propriedades ópticas não lineares foram obtidas através do método CPKS (coupled perturbed Kohn-Shan).³ Para o cálculo da magnitude de β e da polarizabilidade (α) foi selecionado o método PBE1PBE/6-31G^{**}. Todos os cálculos foram executados fazendo uso do código computacional *Gaussian09*. Para estudar o efeito de parâmetros estruturais e eletrônicos nos valores de β , selecionamos as energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO, o *gap* de energia do HOMO-LUMO (ΔE_{H-L}) e o momento de dipolo no estado fundamental (μ) dos sistemas investigados.

RESULTADOS

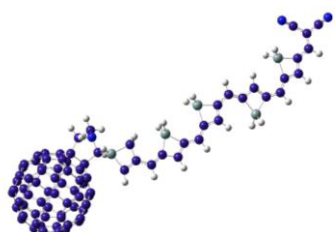


Figura 1. Estrutura otimizada para o derivado do C_{60} ($C_{86}H_{27}N_3Si_5$) que apresenta o valor mais elevado de β .

Tabela 1. Propriedades calculadas para os derivados do C_{60} e para o fulereo não substituído

Sistemas	α_{Av}	β_{mol}	μ (D)	Δ_{H-L} (eV)	PI (eV)
C_{60}	690	0	0	3,022	6,323
NMFP	782	24	2,86	2,114	5,578
NMFP-1	874	32	3,02	2,111	5,591
NMFP-2	1026	54	3,47	2,108	5,575
NMFP-3	1232	108	4,83	2,106	5,548
NMFP-4	1511	203	6,27	1,940	5,361
NMFP-5	1841	244	7,98	1,777	5,184
S ₁ -NMFP-5	2338	1602	5,16	1,913	5,474
S ₂ -NMFP-5	2148	626	10,85	1,640	5,020
NMFP-6	2236	487	8,88	1,680	5,074
NMFP-7	2507	718	10,21	1,591	4,975

Polarizabilidade ($\alpha/10^{-25}$ cm³); hiperpolarizabilidade ($\beta/10^{-30}$ cm³ esu⁻¹); μ em Debye (D); Δ_{H-L} em electron-volt (eV); PI é o potencial de ionização em eV; NMFP-n representa os derivados do N-metil-fulerenopirrolidina contendo n anéis do dietinilsilano, onde n varia de 1 a 7; S₁ é o grupo dicianoetil; S₂ é o grupo terc-butil

CONCLUSÕES

Os resultados elevados obtidos para as magnitudes de β (e α) demonstram que os derivados do C_{60} contendo oligômeros do dietinilsilano com cadeias estendidas são sistemas com potenciais aplicações na optoeletrônica e fotônica.

REFERÊNCIAS

- A.E. De A. Machado, L.A. De Souza, H.F. Dos Santos, W.B. De Almeida, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2011, 49, 1410.
- A.E. de A. Machado, H.F. Dos Santos, W.B. de Almeida, Chem. Phys. Lett. 2011, 514, 134.
- J.P. Perdew, Phys. Rev. 1986. 33, 8822.

AGRADECIMENTOS

FACEPE, LQTC (DQF-UFPE)

Non-covalent Interactions control the Stereoselectivity on Sigmatropic Hurd-Claisen Rearrangement

Ana Gabriela Coelho Oliveira (PG),² Fernanda Ferrari M. Santos (PG),¹ Angelo H. L. Machado (PQ),¹ Daniel F. Scalabrini Machado (PQ),¹ Heibbe C. B. de Oliveira (PQ).^{2,*}

anagabrielac.oliveira@gmail.com; heibbe@gmail.com

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF; ²Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO.

Keywords: Hurd-Claisen, Stereoselectivity, SAPT.

INTRODUCTION

An unprecedented E selectivity was reported for MBH adducts prepared from alkyl aldehydes. The reaction with adducts prepared from aryl aldehydes also delivered the E isomer as the major product, but with higher E/Z ratio when compared to the adducts derived from alkyl aldehydes.¹ To comprehend these results, we proposed a diastereomeric transition state model based on steric and stereoelectronic effects, which was further investigated by means of quantum chemical calculations based on the Symmetry-Adapted Perturbation Theory approach.

METHODS

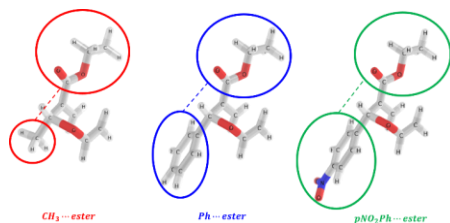


Figure 1. Fragmentation scheme used for all F-SAPT analyses in the transition state geometries occurring in the Hurd-Claisen rearrangement (Z-conformers not shown).

F-SAPT0 calculations were carried out on the TS geometries using the Psi4² code paired with the jun-cc-pVDZ basis set, which provides reliable results for NCIs due to cancellation of errors. The F-SAPT0 energy components were computed for the interacting fragments displayed in Fig. 1

RESULTS

Non-covalent interactions showed to hold the key to understanding the oscillatory E/Z selectivity when the chemical nature of the MBH adduct's substituent is modified. F-SAPT/jun-cc-pVDZ calculations did provide the compelling interactions dictating the reaction pathway. Unlike the Basavaiah TS model that the stereoselectivity are governed by sterically uncongested substituents in the transition state, F-SAPT steric hindrance contribution (E_{sch}) was not the driving force controlling the Hurd-Claisen rearrangement. The electrostatic component (E_{lst}), in its turn, was remarkably consonant with the

experimental results, showing a strong linear correlation with the total NCI energy (see Fig. 2).

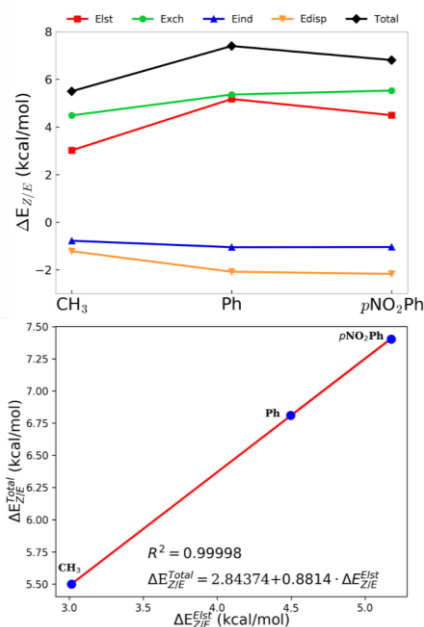


Figure 2. Variation of F-SAPT0/jun-cc-pvDZ energy components with respect to the Z and E transition state isomers ($\Delta E_{Z/E} = E_{\text{APT-component}}(Z) - E_{\text{SAPT-component}}(E)$) in the Hurd-Claisen rearrangement of MBH adducts for the CH₃, Ph, and pNO₂Ph substituents (Upper Panel). Correlation of the total F-SAPT0 energy change with the electrostatic component (E_{lst}) change when going from Z to the E isomer (lower panel).

CONCLUSIONS

F-SAPT calculations revealed that the hyperconjugative effects are not so significant, but that electrostatic interactions instead, are the driving forces for the relative E:Z stereoselectivity.

REFERENCES

- Silva, V. S. et al.; *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 4498.
- Parrish, R. M. et al; *J. Chem. Theory Comput.* **2017**.

ACKNOWLEDGEMENTS

CNPq, CAPES, FAPEG



Estudo, via Dinâmica Molecular, da estrutura de uma L-asparaginase humana e comparação com outras L-asparaginases similares.

Ana Virginia F. Guimarães (PG)¹, Marcos R. Lourenzoni (PQ)^{1*}

virginiafguimaraes@gmail.com; marcos.lourenzoni@fiocruz.br

¹Fundação Oswaldo Cruz/CE, Grupo de Desenvolvimento de Fármacos e Biofármaco: Evolução, In Silico e In Vitro, de Biomoléculas, Fortaleza-CE.

Palavras Chave: Dinâmica Molecular, Modelagem, L-asparaginase humana, L-asparaginase de *Cavia porcellus*, L-asparaginase de *Escherichia coli*, Leucemia Linfóide Aguda.

INTRODUÇÃO

A L-asparaginase é uma enzima utilizada no tratamento de alguns tipos de câncer, principalmente LLA, em conjunto com outros fármacos⁽¹⁾. As enzimas comerciais são provenientes de bactéria, por exemplo de *Escherichia coli* (EclI), e causam reações adversas durante o tratamento⁽²⁾. Uma enzima humana poderia ser um substituto não imunogênico, entretanto, suas propriedades cinéticas não são tão eficientes. A enzima humana hASNase1, está localizada no domínio N-terminal da proteína 60kDa-lisofosfolipase e sua estrutura 3D não ainda não foi resolvida. Ela possui elevada identidade estrutural com a enzima proveniente de *Cavia porcellus* (gpASNase1), contudo não compartilham a mesma eficiência catalítica⁽⁴⁾. O trabalho visou modelar a hASNase1 e comparar sua estrutura com a da gpASNase1 e EclI, utilizando Dinâmica Molecular (DM), a fim de entender diferenças estruturais em solução que possam explicar as diferentes propriedades cinéticas.

MÉTODOS

A hASNase1 foi modelada no programa Robetta⁽⁵⁾, tendo a gpASNase1 (cód. PDB: 4R8K) como molde (>70% de identidade). A estrutura modelada foi submetida à DM assim como a gpASNase1 (cód. PDB: 4R8K) e EclI (cód. PDB: 3ECA) utilizando o GROMACS 5.1.3⁽⁶⁾, em meio aquoso, contendo Asn inseridas ou não, nos sítios catalíticos e/ou alostéricos. O campo de força foi o GROMOS54a7, tipo de água SPC e temperatura 310K. Íons foram adicionados para concentração iônica 0,15M. Os sistemas foram equilibrados durante 157,5ps seguindo um protocolo de curvas e sucessivas rodadas de ensembles canônico e isotérmico-isobárico. A fase de aquisição de trajetória durou 300ns. As propriedades termodinâmicas e estruturais foram avaliadas, após estabilidade, calculando-se o RMSD, Potencial de interação Interatômico e Raio de giração.

RESULTADOS

Os dados mostram que a hASNase1 é um dímero de dímeros. O potencial de interação entre Asn e resíduos do sítio catalítico mostrou maior liberdade de orientação do substrato em hASNase1 e gpASNase1 que em EclI. A Alça1 na hASNase1 possui uma constituição de resíduos que faz com que ela esteja mais susceptível a deformações e movimentações. Já a Alça2, possui uma parte em α -hélice na hASNase1, que deixa a posição da Tyr308 mais fixa no sítio que na gpASNase1 e isso pode implicar em diferença de eficiência catalítica. Na hASNase1, as Asn saem do sítio no início da simulação. Notou-se que a Asn quando sai do sítio fica ancorada numa região próxima, indicando que no acesso ao sítio para a catálise, a Asn pode ser retida pelos mesmos resíduos dessa região, o que explica o alto K_m ($2960 \pm 131 \mu M$ ⁽⁴⁾) em comparação com gpASNase1 e EclI ($57,7 \pm 6,4 \mu M$ e $14,9 \pm 1,3 \mu M$, respectivamente⁽⁴⁾).

CONCLUSÕES

Apesar da semelhança estrutural entre a hASNase1 e a gpASNase1, há dissimilaridades. Foram identificados resíduos hotspots cuja mutação pode levar à melhor eficiência catalítica. Foram identificados dois resíduos que são capazes de reter a Asn para entrada no sítio catalítico, resultando no alto K_m em relação as outras L-asparaginases.

REFERÊNCIAS

- 1 Old, L.J.; Boyse, E.A.; et al. *Nature*, n. 4882, 1963.
- 2 Avramis, V.I. *Anticancer research*, v. 32, p. 2423–2438, 2012.
- 3 Karamitros, C.S.; Konrad, M. *Journal of Biological Chemistry*, v. 289, n. 19, p. 12962–12975, 2014.
- 4 Schalk, A.M.; Nguyen, H.; et al. *Journal of Biological Chemistry*, v. 289, n. 48, p. 33175–33186, 2014.
- 5 Kim, D.E.; Chivian, D.; et al. *Nucleic Acids Research*, v. 32, p. 526–531, 2004.
- 6 Berendsen, H.J.C.; Spoel, D. van der; et al. *Computer Physics Communications*, v. 91, n. 1–3, p. 43–56, 1995.

AGRADECIMENTOS

Funcap, Fiocruz, UFC.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Aplicação do Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial em Propriedades Moleculares

Anne K. N. R. Dias (PG),¹ Albérico B. F. da Silva (PQ)²

annekellenreis@usp.br; alberico@iqsc.usp.br

^{1,2}Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP.

Palavras-Chave: Conjuntos de Base, MCG-HF, Discretização, MP2, CCSD(T).

INTRODUÇÃO

A produção de conjuntos de bases através do Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Polinomial¹ MCG-HF_p aplica discretização integral na construção das bases. Tais bases são de qualidade 7ZP, desenvolvidas pelo grupo de química quântica do professor doutor Albérico Borges. Diversas propriedades foram calculadas com o intuito de avaliar eficiência e a qualidade do conjunto de base e para comparação com o Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock Melhorado – MCG-HF_m. Os resultados experimentais usados na comparação foram usados do *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase - CCCBDB*.

MÉTODOS

Desenvolvidas anteriormente, as bases de qualidade 7ZP foram construídas no programa GaussView 4.1.2², gerando inputs utilizando a matriz Z. As moléculas utilizadas foram SiH₄, PH₃, H₂S, HCl, Na₂, P₂, AlF₃, SiCl₄, BF₃, CO₂, CF₄, N₂O e SO₂. Os métodos utilizados para calcular as propriedades foram o Método Perturbativo de Segunda Ordem - MP2 e Método de Pares Acoplados de simples e duplas excitações - CCSD(T). As propriedades calculadas foram energia de atomização, energia vibracional do ponto zero – ZPVE, comprimento de ligação, momento de dipolo, polarizabilidade de dipolo média e anisotropia. Nos cálculos de ZPVE, devido os métodos não descreverem corretamente a interação elétron-elétron e os efeitos de anarmonicidade, há um erro em comparação com resultados da literatura. Essa discrepância é corrigida através do fator de correção. Todos os cálculos foram desenvolvidos no programa Gaussian 09.

RESULTADOS

Os valores de ZPVE calculados para o MP2 estão na Tabela 1 em comparação com os valores experimentais. O fator de escala calculado foi de 0,969629015, gerando uma correção para a ZPVE

mais próxima dos resultados da literatura.

Tabela 1: Energia Vibracional do Ponto Zero Teórica e Experimental (kcal mol⁻¹)

Moléculas	MP2		Exp.
	Não Escalonado	Escalonado	
SiH ₄	20,190951	19,57773193	19.21
PH ₃	15,50404612	15,03317297	-
H ₂ S	9,73956921	9,4437689	9.4
HCl	4,370976073	4,238225224	4.2
Na ₂	0,22969794	0,222721787	0.2
P ₂	1,047322192	1,015513985	1.1
AlF ₃	4,878570865	4,730403862	-
SiCl ₄	4,694498718	4,551922168	-

As propriedades elétricas para as moléculas de CO₂ e SO₂ mostraram valores de comprimento de ligação de, respectivamente, 1,16844 e 1,44939. Valores bem próximos dos experimentais que são de 1,1600 para o CO₂ e de 1,4308 para o SO₂. A análise das propriedades elétricas enfatiza a importância das funções de polarização, uma vez que o valor do momento de dipolo para o SO₂ foi de 2,1078. Superestimando o valor experimental de 1,633.

CONCLUSÕES

Resultados deste trabalho mostraram que as bases produzidas são bem competitivas em relação à literatura. As ZPVE são bem próximas dos experimentais para o método perturbativo. As funções de polarização, observadas através da análise de propriedades elétricas, mostram-se contrastantes, mas estudos em andamento buscam melhores resultados através da inclusão de funções difusas. Os resultados CCSD(T) foram satisfatórios.

REFERÊNCIAS

- ¹ R. C. BARBOSA; A. B. F. da SILVA; A new proposal for the discretization of the Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock equations. *Molecular Physics*, v. 101, n. 8, p. 1073-1077, 2003.
- ² GaussView, Version 6, Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- ³ Gaussian 16, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, *et al*, Inc., Wallingford CT, 2016.

AGRADECIMENTOS

Ao centro de Ciências Matemáticas Aplicadas a Indústria (CeMEAI), ao IQSC, à CAPES pelo apoio financeiro e a USP.

Estudo teórico dos estados fundamentais e excitados da molécula de Índigo Carmim

Antônio H. S. Filho (PG)^{1*}, Rafael M. Motta (IC)¹, Gabriel L. C. de Souza (PQ)¹
*antoniosilva@politec.mt.gov.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá-MT

Palavras Chave: Índigo Carmim, Estrutura eletrônica, DFT, TD-DFT.

INTRODUÇÃO

O Índigo Carmim (C₁₆H₈N₂Na₂O₈S₂) é um corante amplamente utilizado em diversas aplicações^[1]. Apesar disso, o mecanismo de sua fotodegradação ainda é, ao melhor do nosso conhecimento, pouco conhecido.

MÉTODOS

A teoria do funcional da densidade (DFT) foi empregada para obtenção da estrutura otimizada do estado fundamental do Índigo Carmim, com os funcionais M06-2X^[2] e o CAM-B3LYP^[3], ambos com o conjunto de funções de base 6-311+G(d,p)^[4]. Frequências vibracionais também foram determinadas, utilizando-se as mesmas referidas abordagens. Posteriormente, a DFT dependente do tempo (TD-DFT) foi utilizada para sondar energias de excitação vertical, forças generalizadas de oscilador e geometrias dos primeiros estados excitados, que foram determinadas nos níveis TD-DFT/M06-2X/6-311+G(d,p) e TD-DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). A água foi considerada como solvente através do uso do modelo de IEF-PCM. Todos os cálculos foram realizados utilizando o pacote de software Gaussian 09^[5].

RESULTADOS

Na Figura 1, são mostradas as estruturas do estado fundamental do Índigo Carmim otimizadas em M06-2X/6-311+G(d,p) e CAM-B3LYP/6-311+G(d,p). As frequências vibracionais harmônicas obtidas não apresentaram valor negativo, confirmando as estruturas como mínimos verdadeiros nas superfícies de energia potencial, em ambas as abordagens. Em relação aos estados excitados, que são mostrados na Tabela 1, pode-se observar boa concordância entre os resultados obtidos através das duas abordagens. Em ambas, somente o primeiro e o sexto estados singletos (1¹A e 6¹A, respectivamente) apresentaram forças de oscilador não nulas. O espectro UV-Vis calculado apresentou excelente concordância em relação ao obtido experimentalmente^[6]. Ademais, as estruturas otimizadas para os estados excitados apresentaram diferenças consideravelmente pequenas em relação às do estado fundamental, o que pode indicar a ocorrência de uma fotodecomposição que não

ocorre através da fotólise direta. Mais resultados serão e discutidos durante o simpósio.

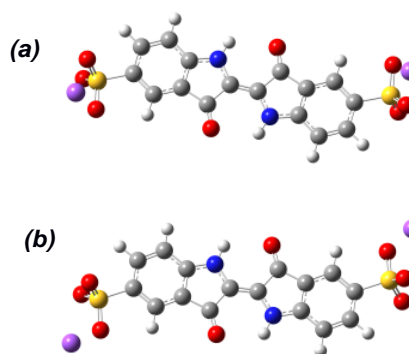


Figura 1: Estruturas otimizadas para o estado fundamental em: (a) M06-2x/6-311+G(d,p) e (b) CAM-B3LYP/6-311+G(d,p).

Tabela 1: Energias de excitação vertical e respectivas forças de oscilador (valores entre parenteses) para o Índigo Carmim.

Estado Excitado	TD-DFT M06-2X ^b	TD-DFT CAM-B3LYP ^b
1 ¹ A	2.28(0.4730)	2.19(0.4695)
1 ² A	3.10(0)	3.02(0)
1 ³ A	3.15(0)	3.19(0)
1 ⁴ A	3.55(0)	3.63(0)
1 ⁵ A	3.99(0)	4.06(0)
1 ⁶ A	4.25(0.7719)	4.09(0.6538)

CONCLUSÕES

O Índigo Carmim é decomposto através de fotodecomposição (e não pela fotólise direta).

REFERÊNCIAS

- [1] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Indigo-carmine>
- [2] Y. Zhao, D. G. Truhlar, Theor. Chem. Acc. 120, 215 (2006)
- [3] T. Yanai et al., Chem. Phys. Lett. 393, 51 (2004).
- [4] V. Rassolov et al., J. Comput. Chem. 22, 976 (2001).
- [5] M. J. Frisch et al., Gaussian 09 Revision D.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2009).
- [6] F. C. Vicentini (comunicação privada), (2019).

AGRADECIMENTOS

CNPq



O modelo de recobrimento aplicado ao estudo da interação do cianoformaldeído com HF, HCl, HBr e H₂O.

Antonio L. Felizardo-Silva (IC), Renaldo T. Moura Jr. (PQ)*.

felizardolevi@gmail.com; renaldo.mourajr@cca.ufpb.br

Departamento de Química e Física, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba, Areia-PB.

Palavras-chave: Propriedades de Recobrimento, QTAIM, LMOs, Ligações de Hidrogênio.

INTRODUÇÃO

As ligações de hidrogênio são conhecidas como direcionais, majoritariamente não covalentes e representam um elemento fundamental de estrutura e reatividade química. Esse tipo de interação define a estrutura e propriedades de sistemas aquosos, de proteínas e representa um ponto chave no processo de formação do DNA. Os aldeídos são peças chave em processos de síntese orgânica, sendo o HCN, por outro lado, uma molécula importante em vários processos oxidativos na atmosfera [1]. Várias propriedades relacionadas com as ligações de hidrogênio em aglomerados moleculares podem ser acompanhadas através de investigações de fenômenos de espalhamento Rayleigh [2], pois esses processos são dependentes da polarizabilidade do sistema molecular. Acontece que a formação da ligação de hidrogênio contribui para alterações nas polarizabilidades moleculares dos sistemas complexados em comparação com os sistemas isolados. O presente trabalho tem como objetivo aplicar o modelo de recobrimento [3] e a teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) para estudar a interação do cianoformaldeído com o HF, HCl, HBr e H₂O, utilizando o estudo das geometrias dessas interações reportado na literatura [1].

MÉTODOS

As geometrias foram obtidas no nível de cálculo wB97X-D/6-311++G(d,p), usando o programa GAMESS. As propriedades de recobrimento (polarizabilidade e carga de recobrimento) foram obtidas a partir de orbitais localizados pelo método Pipek-Mezey (GAMESS) e usando o programa ChemBOS [3]. Finalmente, As análises do QTAIM foram realizadas utilizando o Software Multiwfn.

RESULTADOS

A Tabela 1 sintetiza alguns resultados obtidos para as propriedades de recobrimento e QTAIM das interações N...H nos sistemas estudados. Tais interações são ligações de hidrogênio majoritariamente iônicas, apresentando valores de $\nabla^2\rho_{BCP}$ positivos, embora pequenos.

As propriedades das interações N...H na série HF, HCl e HBr não apresentam uma tendência em função

da eletronegatividade do átomo no hidreto, como pode ser observado na Tabela 1. Isso acontece tanto para as propriedades de recobrimento como para as propriedades QTAIM. Observa-se que o $\nabla^2\rho_{BCP}$ para N...H aumenta quando o halogênio muda de F para Cl. Essa tendência é acompanhada pela diminuição do α_{OP} , como pode ser visto na Tabela 1. Nota-se também que o QTAIM exibe diferenças entre os sistemas com Cl e Br, também observadas nas propriedades de recobrimento.

Tabela 1. Propriedades de recobrimento e QTAIM das interações N...H nos compostos estudados: distância R (em Å), polarizabilidade α_{OP} (em Å³) e carga q_{OP} (e) de recobrimento, densidade eletrônica ρ_{BCP} (em e/a₀³) e Laplaciano da densidade $\nabla^2\rho_{BCP}$ (e/a₀⁵) no ponto crítico da ligação (BCP).

N...H	R	α_{OP}	q_{OP}	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$
HCOCN...HF	1,885	0.38	0.09	0.029	0.011
HCOCN...HCl	2,105	0.44	0.06	0.019	0.055
HCOCN...HBr	2,196	0.60	0.04	0.016	0.044
HCOCN...H ₂ O	2,158	0.28	0.05	0.016	0.051

A Figura 1 ilustra a densidade de recobrimento para a interação N...H, que apresentam variações sistemáticas em função do halogênio.

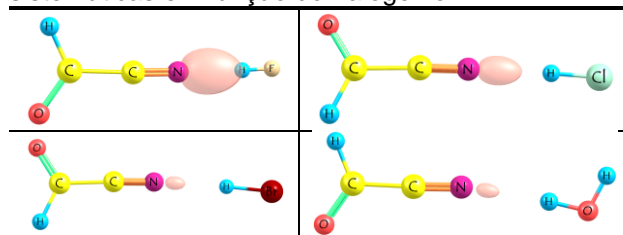


Figura 1. Isosuperfícies das densidades de recobrimento das interações N...H nos sistemas estudados. Valores de contorno $2,5 \cdot 10^{-2} e/a_0^3$.

CONCLUSÕES

Os modelos de recobrimento e QTAIM não seguem variações sistemáticas em função do halogênio, apesar de concordarem entre si.

REFERÊNCIAS

- [1] A. Karpfen, *Comp. Theo. Chem.* **2017**, 1120, 34.
- [2] E. E. Fileti, R. Rivelino, S. Canuto, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2003**, 36, 399.
- [3] R. Moura Jr., *PhD thesis*, UFPE, 2013, 173.

AGRADECIMENTOS

UFPB, CNPq, CAPES.



Potential energy curves of charge transfer reactions of CF^{2+} ions with rare gases (He, Ne, Ar): A theoretical treatment

Antonio R. Belinassi (PG),^{1*} Fernando R. Ornellas (PQ).¹

arbelinassi@usp.br; frornell@usp.br

¹ Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo-SP, Brazil

Key-words: Dications, Ab initio methods, Potential energy curves, Computational chemistry, Cross sections.

INTRODUCTION

Dications have received great attention due to their importance in interstellar medium, plasma and spectroscopic processes¹. Manning *et alii* experimentally studied collisions processes involving CF^{2+} and rare gases at a laboratory energy of 49 eV². In this work, we used the Landau-Zener theory along with accurate potential energy curves (PECs) to estimate charge transfer cross sections of CF^{2+} in collisions with He, Ne and Ar.

METHODS

The PECs were constructed using high-level SA-CASSCF/ic-MRCI(+Q) electronic structure calculations along with aug-cc-pVTZ basis set functions utilizing the Molpro³ suite of programs. The Wigner-Witmer⁴ rules allowed us to predict the associated electronic states with each dissociation channels for a collinear geometry collision. The cross section reaction was obtained by the Landau-Zener model as implemented in the Lzrate⁵ program.

RESULTS

The ground state of the rare gases atoms is 1S , for the He^+ monocation it is 2S , and for the others Rg^+ it is 2P_u . The ground state of the CF^{2+} is $^2\Sigma^+$, which implies that the entrance channel has $^2\Sigma^+$ symmetry for all collisions involving CF^{2+} ions with He, Ne, and Ar atoms. The CF^+ monocation product has the $^1\Sigma^+$ electronic ground state, which leads to the same $^2\Sigma^+$ symmetry for the exit channel. According to the Landau-Zener model, the charge transfer process occurs mainly in the proximity of the avoided crossing between the PECs of the products and reagents. Figure 1 shows the PECs for the $CF^{2+} + Ne$ collisional system; it also presents the cross section reaction results for the calculated systems.

Similar PECs were also constructed for the other rare gases.

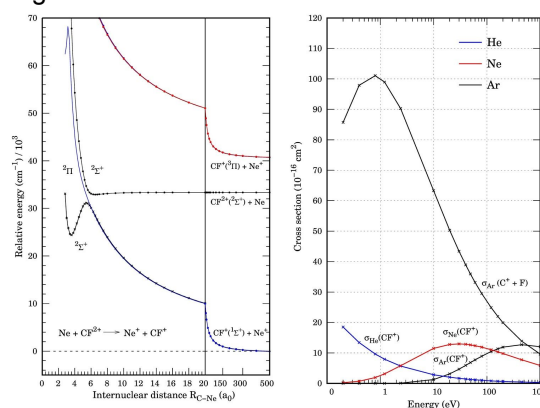


Fig. 1 PECs for the $CF^{2+} + Ne$ system (left) and cross sections (right).

The energy separation at the dissociation limit for all collisions systems show very good agreement with the experimental values. We obtained 1.24, 4.14, and 10.1 eV for He, Ne, and Ar, respectively, while 1.20, 4.78, and 10.0 eV are known experimentally⁶.

CONCLUSIONS

This work presents the first high-level theoretical description of the PECs of the charge transfer reaction of CF^{2+} and rare gases collisions. The cross section reaction was estimated for a large range of energy collisions.

REFERENCES

- 1 S.D. Price, *et al.*, *Inter. Rev. Phys. Chem.*, 2017, 36, 145.
- 2 M. Manning, *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1993, 99, 8695.
- 3 H.-J. Werner, P.J. Knowles, *et al.*, *Molpro version 2010.1*.
- 4 G. Herzberg, *Van Nostrand Reinhold*, 2nd Ed., 1966.
- 5 S. Bienstock, *Comp. Phys. Comm.*, 1983, 29, 333.
- 6 A.A. Radzig and B.M. Smirnov, *Spring-Verlag*, 1985.

ACKNOWLEDGMENTS

We are thankful to CNPq and FAPESP for academic support.



One-dimensional barrier scattering within the Bohmian mechanics framework.

Arthur C.P.G. Ventura (IC)¹, João G.S. Monteiro (PQ),^{1*}

arthurventura@id.uff.br, joao_guilherme@id.uff.br;

¹Laboratório de Química Teórica, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ

Keywords: Bohmian mechanics, Quantum trajectories, 1D Barrier Scattering, Tunneling, H-transfer reactions

INTRODUCTION

The hydrodynamic formulation of quantum mechanics has received increasing attention in recent years, with applications in nonadiabatic molecular dynamics, intense laser-matter interaction, reactive scattering, and several others.¹ This approach, also called Bohmian mechanics, tries to solve the Schrödinger equation by propagating quantum trajectories.² Related to the hydrodynamic formulation is the de Broglie-Bohm interpretation of quantum mechanics, traced back to the paper of Madelung in 1926.³ In the present work, we developed an implementation of Bohmian mechanics to one-dimensional scattering with arbitrary potential barriers. The procedure is applied to calculation of transmission probabilities^{4,5} in H-transfer reactions of alkylperoxy radicals.

METHODS

In Bohmian mechanics the wave function representing the particle system is expressed as

$$\Psi = \rho e^{iS/\hbar}$$

with ρ being the probability density and S the phase of the wave function. Both are real-valued function of position and time. Substitution of the above ansatz into the Schrödinger equation yields a set of two coupled differential equations,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho \frac{\nabla S}{m} \right) &= 0 \\ \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{(\nabla S)^2}{2m} + V + Q &= 0 \end{aligned}$$

namely continuity equation and quantum Hamilton-Jacobi equation, respectively. The non-local quantum potential Q is defined as

$$Q = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \rho^{1/2}}{\rho^{1/2}}$$

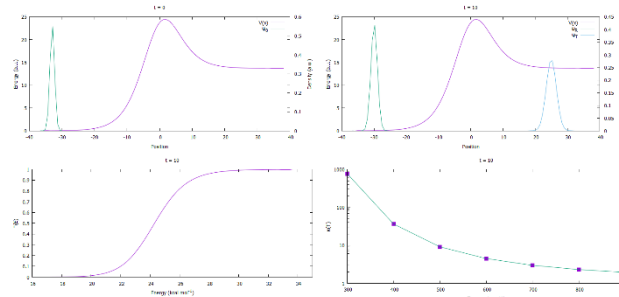
The gradient of the phase is related to the velocity vector by $\mathbf{v} = \nabla S/m$. Just as in classical mechanics we can solve the quantum Hamilton-Jacobi equation by propagating quantum trajectories. The equation is converted to the Lagrangian frame, where Newtonian-type equation of motion is obtained.

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (V + Q)$$

The general procedure is to guess an initial probability density and initial velocity. The quantum force is calculated from the initial probability density and the velocity vector is updated using a small time-step Δt . The continuity equation is integrated yielding the probability density at $t + \Delta t$. The process is repeated.

RESULTS

Snapshots of the scattering at $t=0$ and $t=10$ a.u. of an initial gaussian probability density in asymmetric Eckart potential barrier are shown at the top of the figure below. At the left bottom it is shown the energy-dependent transmission coefficient $\Gamma(E)$, while the tunneling coefficient is shown at the right bottom.



CONCLUSIONS

Our implementation of Bohmian mechanics for one-dimensional barrier scattering was validated against analytic model potentials. Applications to H-transfer reactions of alkylperoxy systems reveal that the methodology is an alternative procedure to compute exactly semiclassical tunneling transmission coefficients corrections to rate constant calculations.

REFERENCES

- 1 A. Benseny, *et al.* Eur. Phys. J. D., 2014, 68, 286.
- 2 R E. Wyatt, Quantum Dynamics with Trajectories, 2000, Springer.
- 3 E. Madelung, Z Phys, 1926, 40, 322.
- 4 A.S. Sanz, S. Miret-Artés, J. Phys. A: Math. Theor, 2011, 44, 485301.
- 5 Z.Shu, *et al.* Chin. Phys. B, 2019, 28, 050301.

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the Universidade Federal Fluminense (UFF).

Efeito da concentração de ligantes na indução quiral em nanopartículas

Augusto Cesar Azevedo Silva (PG),¹ André Farias de Moura (PQ)*

augustoc537@gmail.com, * moura@ufscar.br

Laboratório de Química Teórica, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

Palavras-Chave: Nanoestruturas de Ouro, Cisteína, Indução quiral, Decoração de superfície, DFT, TD-DFT.

INTRODUÇÃO

A maioria dos estudos computacionais envolvendo adsorções de moléculas em nanoestruturas utilizam modelos relativamente simples, com apenas uma molécula sendo adsorvida na superfície.¹ Essa simplificação não é realista para casos em que a molécula tem uma grande afinidade química pelo material, como é o caso de moléculas de tiol em relação a metais nobres, em que se espera haver uma saturação da superfície enquanto houver tiol livre em solução. A presente investigação tem por objetivo estudar como moléculas de D-cisteína interagem com uma nanopartícula (NP) icosaédrica de ouro (Au_{55}) e umas com as outras.

MÉTODOS

Moléculas de D-cisteína foram adicionadas uma de cada vez à superfície da NP de Au_{55} , otimizando-se a geometria com o método semiempírico $GFN1-xTB^2$ implementado no programa xtb .³ O grau de quiralidade de cada estrutura foi estimado pela distância de Hausdorff (HCM),⁴ usando o software KANON,⁵ e pelo dicróismo circular eletrônico (ECD) calculado no nível $sTDA-xTB$.⁶

RESULTADOS

A adsorção de qualquer número de moléculas de D-cisteína induz quiralidade na NP Au_{55} (Figura 1), mas não é possível se estabelecer uma correlação clara entre o grau de quiralidade da NP Au_{55} e a saturação da superfície.

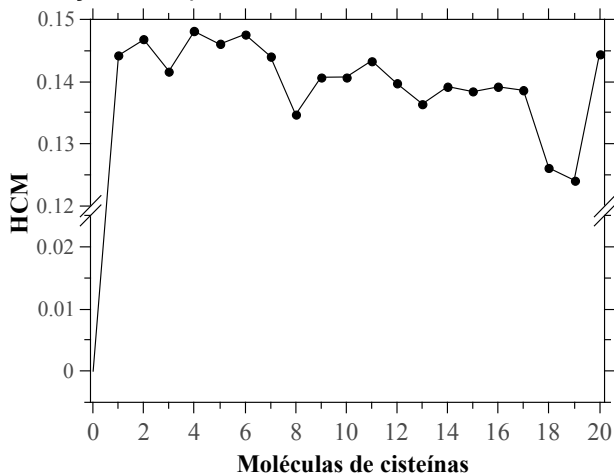


Figura 1. HCM da NP Au_{55} em função da quantidade de moléculas de D-cisteína adicionadas.

Os espectros de ECD são bastante complexos, com bandas típicas dos ligantes em baixos

comprimentos de onda e bandas típicas do metal na região do visível (Figura 2). Observa-se a inversão de sinal de várias bandas quando se varia a quantidade de ligantes, o que indica que o senso de rotação de ligantes e da NP Au_{55} varia com o número de ligantes. A inspeção das estruturas mostra que o aumento do número de ligantes favorece a formação de dímeros de cisteína interagindo por ligação de hidrogênio entre os grupos NH_2 de uma molécula e $COOH$ da outra, com um aumento da ordem de ligação a medida em que se satura a superfície.

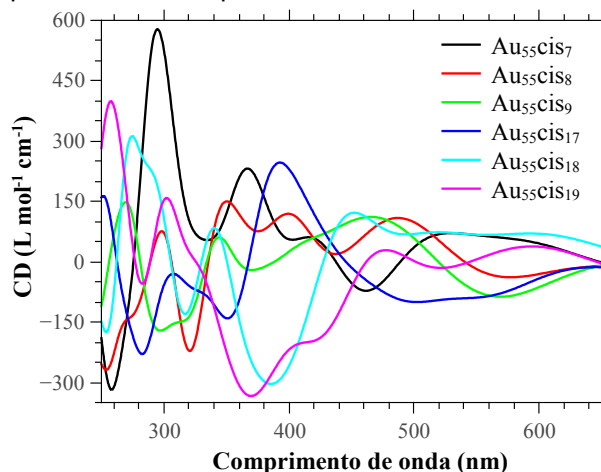


Figura 2. ECD de alguns sistemas de Au_{55} com D-cisteína

CONCLUSÕES

Estudos anteriores já demonstravam que moléculas de cisteína são efetivas em transferir quiralidade para nanoestruturas,¹ mas nossa investigação mostra um aspecto pouco estudado, que é a variação da quiralidade quando se satura a superfície. No caso específico da cisteína, moléculas vizinhas passam a interagir e esta interação leva a mudanças no grau de quiralidade.

REFERÊNCIAS

- W. Ma, L. Xu, A. F. de Moura, X. Wu, H. Kuang, C. Xu, N. A. Kotov, *Chem. Rev.* 2017, **117**, 8041-8093.
- S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* 2017, **13**, 1989-2009.
- <https://xtb-docs.readthedocs.io/en/latest/contents.html>.
- A. B. Buda, K. Mislow, *J.A.C.S.*, 1992, **14**, 6006-6012
- KANON, Versão 1.3: Laboratorio de Química Teórica, 2019
- S. Grimme, C. Bannwarth, *J. Chem. Phys.* 2016, **145**, 054103.

AGRADECIMENTOS

Cloud@UFSCar, CAPES, FAPESP, Sdumont/LNCC/FINEP.



Espectroscopia e Tempo De Vida dos complexos formados por Água, Deutério, Trítio, Muônio com os Gases Nobres

Aziz Abrão Filho (PG)¹, Fernando Marques Carvalho (PG)¹, Ricardo Gargano (PQ).^{1*}

aziz.fabrao@gmail.com; gargano@unb.br

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília;

Palavras Chave: Energia rovibracional, Constantes espectroscópicas, gases nobres, tempo de vida.

INTRODUÇÃO

Os complexos moleculares de van de Waals ligados a gases nobres são de fundamental importância para a compreensão das interações fracas. Sendo utilizados em lasers, combustões, e física afins¹. Dentro desses possíveis sistemas, temos a água (H₂O), deutério (D₂O), Trítio (T₂O) e Muônio (Mu₂O) juntos com os gases nobres. A exemplo, o deutério é utilizado nos processos de fusão nuclear e também em raios laser².

MÉTODOS

Os resultados obtidos para as constantes espectroscópicas, e as energias rovibracionais de cada sistema junto com os gases nobres, foram realizados através do potencial do ILJ, que calculamos via método DVR e por meio da metodologia de Dunham. Para o tempo de vida, utilizamos a teoria de Slater.

RESULTADOS

Os níveis vibracionais puros (J=0) são representados na (Fig.1) nela, vemos os níveis vibracionais diminuem a distância entre si conforme o número vibracional (v) aumenta. As constantes espectroscópicas obtidas por ambos os métodos apresentam valores próximos (Tab.1), e tais dados, provavelmente não são encontrados na literatura. A estabilidade dos complexos foi investigada pelo cálculo do tempo de vida no intervalo de temperatura de 200 a 500 k (Fig.2).

Sistema	Método	ω_e	ω_{exe}	ω_{eye}	α_e	β_e
D ₂ O-He	Dunham	38,33	19,30	0,81	0,16	0,16
D ₂ O-Ne	Dunham	31,33	6,04	0,10	$2,05 \times 10^{-2}$	$1,95 \times 10^{-3}$
D ₂ O-Ar	DVR	41,84	4,35	$7,29 \times 10^{-2}$	$7,31 \times 10^{-3}$	$5,71 \times 10^{-4}$
	Dunham	41,68	4,21	$4,81 \times 10^{-2}$	$7,57 \times 10^{-3}$	$3,80 \times 10^{-4}$
D ₂ O-Kr	DVR	40,01	3,31	$4,30 \times 10^{-2}$	$4,62 \times 10^{-3}$	$2,65 \times 10^{-4}$
	Dunham	39,95	3,27	$2,38 \times 10^{-2}$	$4,72 \times 10^{-3}$	$1,91 \times 10^{-3}$
D ₂ O-Xe	DVR	39,95	2,78	$2,74 \times 10^{-2}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-4}$
	Dunham	39,92	2,75	$2,70 \times 10^{-2}$	$3,37 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-4}$

Tabela 1: constantes espectroscópicas dos complexos D₂O.

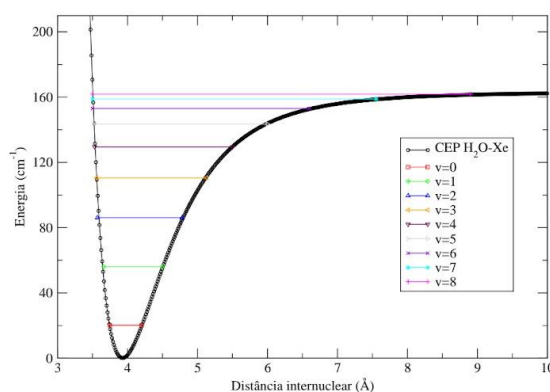


Figura 1: constantes espectroscópicas dos complexos H₂O-Xe.

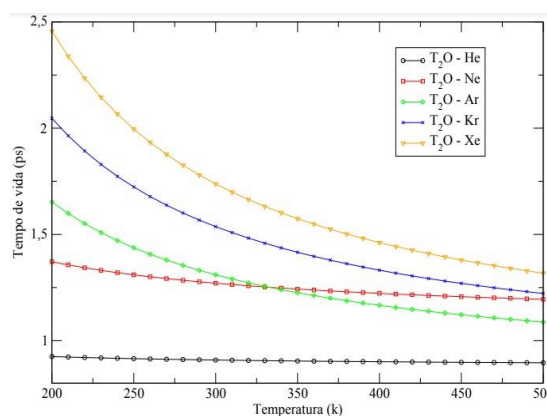


Figura 2: Tempo de vida do Sistema T₂O-Ng.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos pelas duas metodologias adotadas foram satisfatórios, os ω_e e ω_{exe} , ficaram com valores bem próximos.

Dentre todos os complexos o que apresenta maior e menor tempo de vida foram T₂O-Xe (2,4 ps) e o T₂O-He (0,74 ps), respectivamente. Sendo considerados estáveis (tempo de vida > 1 ps).

REFERÊNCIAS

¹ Cambi, R.; Cappelletti, D. J.; Liuti, G.; Pirani, F. J. Chem. Phys. 1991, 95, 1852;

² Serway, Raymond; Jewett, John. «45». Física para Cientistas e Engenheiros com Física Moderna. 5. [Sl: sn] p. 1338.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a CAPES e IF-UnB.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Theoretical Studies on Zr-Fe Hydrides by Quantum Monte Carlo Simulations

Bárbara M. T. C. Peluzo (PG),^{1*} Silvio A. Vitiello (PQ).^{1,2}

bmpeluzo@ifi.unicamp.br; vitiello@unicamp.br

¹Instituto de Física “Gleb Watashin”; ²Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083, Campinas, SP, Brasil

Palavras Chave: Zr-Fe, QMC, VMC, DFT

INTRODUCTION

Intermetallics made of Zr and Fe can be found on several compositions and are mainly used as fuel claddings on industry. Besides, such alloys form stable hydrides, when reacted with hydrogen, making them promising candidates on hydrogen storage.¹ Density Functional (DFT) methods have been extensively used on solids modelling, yielding reliable results. However, on high level *ab-initio* methods, Quantum Monte Carlo (QMC) appears as a suitable way on confirming/improving results obtained by DFT, at a reasonable scaling cost and efficient parallelization.

On this work, we employ DFT and QMC simulations in order to achieve Zr₂Fe and Zr₃Fe hydrogenation enthalpies. We compare results obtained with both methodologies and experimental data available.

METHODOLOGY

Plane-wave DFT calculations with PBE functional were performed in order to achieve ground-state geometries. LDA optimized orbitals were used as Slater Determinant of a trial wave function at VMC simulations. One- and two-body Jastrow factors have been added in order to explicitly include electron-ion and electron-electron correlations.

Variational parameters of Jastrow factor were optimized to minimize the variational energy by imposing the lowest variance in the results.

RESULTS

Structural parameters obtained by DFT agree well with both theoretical and experimental data. Heat of formation for both alloys and hydrides have been calculated (Table 1) under DFT level of theory. For

alloys we also include results obtained by Ali *et al.* which used DFT calculations as well.¹

Table 1. Heats of formation (kJ/mol) obtained from DFT calculations.

System	ΔH_f (calculated)	ΔH_f (Ali <i>et al.</i>)
Zr ₂ Fe	-42.0	-40.32
Zr ₂ FeH ₅	-290.0	-
Zr ₃ Fe	-47.0	-46.85
Zr ₃ FeH ₇	-402.5	-

CONCLUSIONS

VMC optimizations are being carried out. Since VMC method does not involve further approximations than the trial wave function and we are explicitly including correlations, it is expected that these results would lie closer to experimental data available.

REFERENCES

¹ Ali K, Arya A, Ghosh PS, Dey GK. A first principles study of cohesive, elastic and electronic properties of binary Fe-Zr intermetallics. Computational Materials Science. 2016 Feb 1;112:52-66.

AGRADECIMENTOS

This work is supported by CAPES, FAPESP and CENAPAD-SP.

DFT study of H₂ adsorption at Cu(I)-SSZ-13: effect of cluster size and Cu(I) location

Bassim Mounsef Jr. (PG),¹ Sara F. de A. Morais (PQ),¹ Ana P. de L. Batista (PQ),¹ Lucas W. de Lima (PG),¹ Atualpa A. C. Braga(PQ).^{1*}

bassim.mounsef@usp.br; ataualpa@iq.usp.br

¹Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

Keywords: Zeolites, Methane-to-methanol, Catalysis, DFT

INTRODUCTION

The urge to reduce the dependence from oil resources make it necessary to develop alternative source fuels and feedstocks. In this way, transition metal exchanged zeolites have been garnering ever more attention because of their properties and applications on several important reactions such methane to methanol, methanol to olefins, hydrogen storage etc. [1-2] Theoretical calculations have been very important in the studies of mechanisms and properties of these systems, due to the difficulties in experimentally probing the details of the reactions amid the dense environment of the zeolite cavity. Thus, we performed DFT calculations of H₂ adsorption in copper exchanged chabazite zeolite (Cu-SSZ-13) aiming to validate our cluster model and then using it to other reactions such methane to methanol reaction.

METHODS

In order to allow further studies of reaction mechanism through more detailed post-Hartree-Fock methods, we took the cluster approach, cutting clusters of different sizes off a CHA zeolite experimental structure using a Python automated method. To allow a flexible positioning of the Al atoms known to be the defining factor in the formation of the Cu catalytic site in zeolites, all clusters contained at least the minimum structure of one 6 membered ring (6MR) and one 8 membered ring (8MR). Three cluster sizes (I,II,III) and two different Cu positions (A and B) were tested. The Gaussian09 package was used for geometry optimization using 6 different functionals (B3LYP, B3LYP-D3BJ, M06L, PBE, PBE-D3BJ and ωB97XD) and the def2-SVP basis set.

RESULTS

Figure 1 shows a scheme of position A for clusters of types I, II and III. The calculations showed that structure integrity was maintained with cluster method for all size clusters. Among the functionals

that were used, the PBE showed the better results. Comparing the long-range effect through the size clusters, the Size 5 showed a better agreement with experimental value of heat of adsorption of H₂ (Table 1).

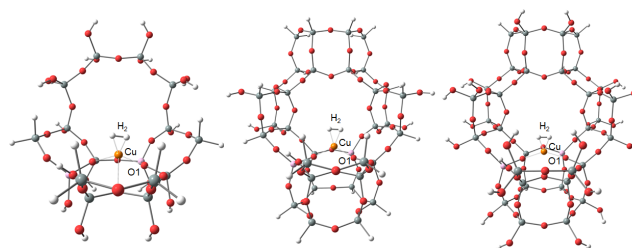


Figure 1: from left, clusters I-A, II-A and III-A

Table 1. Heat of H₂ adsorption at Cu(I)-SSZ-13 (kcal.mol⁻¹) for two different cluster sizes and functionals[1]

	I-A	I-B	II-A	II-B	III-A	III-B
B3LYP	-2.4	-6.4	-2.1	-17.0	-1.9	-15.1
B3LYP-D3BJ	-5.0	-15.0	-0.2	-21.1	-2.7	-17.1
PBE	2.7	-12.2	1.0	-12.2	-4.0	-18.5
PBE-D3BJ	-7.4	-23.7	-4.2	-23.8	-4.9	-19.7
M06L	-6.5	-24.1	-1.8	-22.1	-5.4	-18.2
ωB97XD	-4.9	-14.9	-1.9	-19.5	-3.3	-17.0

[1] Experimental value: -3.8 kcal/mol at 6MR, -13.1 at 8MR

CONCLUSIONS

The cluster approach has been demonstrated to be suitable for the study of H₂ adsorption in zeolites, with the increase in size allowing for a stabilization of reaction energies approaching the experimental result.

REFERENCES

- B. Ipek et. al., *J. Phys. Chem. C*, 122, 1, 540-548 (2018).
- M. H. Mahyuddin et. al., *Acc. Chem. Res.*, 2018, 51, 2382–2390.
- E. Borfecchia et. al., *Chem. Sci.*, 2015, 6, 548–563.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank FAPESP, CNPq, CAPES and Shell for the financial support.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Análise estrutural e eletrônica de filmes ultrafinos de grafeno e óxido de grafeno

Beatriz Costa Guedes (PG),^{1*} José Roberto dos Santos Politi¹ (PQ).

beatrizcostaguedes@gmail.com; politi@unb.com.br

¹ *Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília/Distrito Federal*

Palavras Chave: *grafeno, óxido de grafeno, adsorção de metais, DFT.*

INTRODUÇÃO

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono, que tem apenas duas dimensões, formado apenas por uma folha de carbono com hibridização do tipo sp^2 . Atualmente há diversas técnicas para se produzir grafeno, sendo uma das mais utilizadas a técnica layer-by-layer (LbL) [1], que permite a fabricação de filmes ultrafinos de grafeno, que são formados pela deposição de duas ou mais folhas de grafeno. Por causa da sua conjugação eletrônica e geometria, o grafeno tem diversas propriedades, tais como: alto módulo de elasticidade e mobilidade de carga, alta área de superfície.

Essas propriedades conferem diversas aplicações ao grafeno, porém como o grafeno é um material isolante e hidrofóbico, é necessário adicionar outras funções ou átomos à superfície, tais como funções orgânicas e metais, para aumentar o escopo de aplicações que o grafeno e os seus materiais derivados podem ter, com aplicação em dispositivos eletrônicos, em sensores eletroquímicos e em armazenamento de energia. [2] Sendo então o objetivo do trabalho estudar o grafeno, o óxido de grafeno e adsorção de metais na superfície do grafeno.

MÉTODOS

Foi utilizado um modelo periódico aplicado no programa VASP com a Teoria do Funcional Densidade (DFT) com os seguintes funcionais: PBE, *Perdew-Burke-Ernzerhof*, com a aproximação GGA, *Generalized Gradient Approximation*, e outros funcionais com correções para descrever melhor as interações de van der Waals: PBE com a correção D3-BJ, optPBE-vdW, optB86b-vdW, optB88-vdW e vdW-DF e vdW-DF2.

As informações eletrônicas dos sistemas estudados foram obtidas através da densidade dos estados (DOS) e da função de localização dos elétrons (ELF).

RESULTADOS

Inicialmente foi feita uma análise energética de células unitárias de tamanhos distintos para definir um tamanho adequado de célula unitária considerando o custo computacional e a precisão necessária. Considerando os resultados obtidos foi

escolhida a célula unitária com 72 átomos de carbono.

O sistema de uma folha de grafeno foi otimizado com todos os funcionais mencionados anteriormente e todos mantiveram a estrutura planar.

Com o sistema de duas folhas de grafeno foi estudado duas estruturas, uma com uma das folhas deslocada em relação à outra e uma com as duas folhas sobreposta.

Os melhores resultados obtidos, tanto energeticamente quanto estruturalmente, foram com os funcionais PBE e PBE com a correção D3-BJ.

A comparação das propriedades eletrônicas entre as duas estruturas (sobreposta e deslocada) e os dois sistemas (uma folha e duas folhas de grafeno) foi feita através dos DOS e do ELF.

Com o sistema do óxido de grafeno foram estudadas três funções orgânicas: carbonila, epóxido e álcool. Os melhores resultados foram obtidos com os funcionais PBE e PBE com a correção D3-BJ e com a função orgânica epóxido.

Por último foi estudado a adsorção de metais na superfície do grafeno, os metais estudados foram: sódio, potássio, lítio, paládio e platina, e como isso afeta as propriedades eletrônicas e estruturais do grafeno.

CONCLUSÕES

Conclui-se através dos resultados apresentados que os melhores resultados obtidos, tanto com o grafeno quanto com o óxido de grafeno, foram obtidos com os funcionais PBE e PBE com a correção D3-BJ, sendo que eletronicamente há diferenças nos dois sistemas.

REFERÊNCIAS

1. Cavallari MR, Braga GS, Silva MFP, et al, 2017, A Hybrid Electronic Nose and Tongue for the Detection of Ketones: Improved Sensor Orthogonality Using Graphene Oxide-Based Detectors. 17:1971–1980.
2. Paterno LG, Soler MAG (2013) Layer-by-Layer Enabled Nanomaterials for Chemical Sensing and Energy Conversion. 65:709–719. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0608-1>

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq, à CAPES, à FAP-DF e à Universidade de Brasília pelo financiamento e estrutura que permitiram o desenvolvimento desse trabalho.





Cálculos de deslocamento químico de RMN ^{31}P em compostos de fósforo: correlação entre teoria e experimento

Brenda K. de Almeida (PG),¹ Mayrla L. A. de Oliveira (PG),² Leonardo M. da Costa (PQ),³ José Walkimar de M. Carneiro (PQ).³

brendakathleen@id.uff.br

¹Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP; ²Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual do Piauí, Teresina-PI; ³Departamento de Química Inorgânica e Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

Palavras Chave: RMN ^{31}P , Compostos de fósforo, Deslocamento químico, DFT.

INTRODUÇÃO

Os cálculos de deslocamento químico de ^{31}P utilizando métodos quânticos são uma importante ferramenta na elucidação e compreensão de diferentes compostos, auxiliando na racionalização de suas aplicações em estudos biológicos, inorgânicos, orgânicos e bioinorgânicos.

Devido a isso, a busca pela combinação ideal de métodos de otimização e cálculos de deslocamento químico se mostra um importante requisito para se alcançar uma correlação aceitável entre os dados experimentais e teóricos.¹⁻⁴

MÉTODOS

Todos os dados teóricos foram calculados utilizando o funcional M06L e o conjunto base def2tzvp. Como referência, foi usado o tensor de blindagem do H_3PO_4 (85%), cujo valor é 328,35 ppm. A correção relativística foi feita em fase-gás usando DKH. Ao todo foram avaliados 26 compostos.

RESULTADOS

Os compostos estudados foram separados em dois grupos. O primeiro, moléculas de fósforo trivalente, apresentou um alto índice de correlação entre os valores de deslocamento químico de ^{31}P teóricos (M06L/def2tzvp) e experimentais ($R^2 = 0,99$), já o segundo grupo, formado por moléculas de fósforo pentavalente, exibiu uma menor correlação entre os dados, com um índice de 0,78.

Visando aumentar a concordância entre os dados experimentais e teóricos, novos cálculos foram feitos incluindo o efeito de solvatação e a correção relativística em fase-gás. Os dados obtidos encontram-se na tabela 1, onde é possível observar que incluir a solvatação resulta em uma diminuição do erro para a maioria das moléculas, aumentando o índice de correlação (0,80) e que a correção relativística atuou de forma positiva apenas para as moléculas totalmente halogenadas, tendo como consequência o aumento do índice de correlação (0,81), pois estas apresentavam mais discrepância.

Tabela 1: Deslocamentos químicos experimental e teóricos. (Erro absoluto entre o valor experimental e o valor em ^afase-gás, ^bsolvente, ^ccorreção relativística).

Molécula	δ_{exp} (ppm)	$\delta_{\text{fase-gás}}$ (ppm)	$\delta_{\text{solv.}}$ (ppm)	$\delta_{\text{corr. relat.}}$ (ppm)	E_{abs}
Me_3PO	32,00	17,00	25,90	12,26	15,00 ^a
					6,10 ^b
					19,74 ^c
Et_3PO	43,10	36,30	41,60	28,87	6,80 ^a
					1,50 ^b
					14,23 ^c
Me_4P^+	25,10	31,50	33,40	36,26	-6,40 ^a
					-8,30 ^b
					-11,16 ^c
PCl_5	-81,00	19,40	17,80	5,80	-100,40 ^a
					-98,80 ^b
					-86,80 ^c
Me_2PF_3	-15,90	-11,70	-8,60	4,59	-4,20 ^a
					-7,30 ^b
					-20,49 ^c
Me_3PS	59,10	25,40	36,40	22,03	33,70 ^a
					22,70 ^b
					37,07 ^c
PF_6^-	-146,00	-117,90	-118,20	-127,98	-28,10 ^a
					-27,80 ^b
					-18,03 ^c
PCl_6^-	-295,00	-114,50	-114,40	-128,28	-180,50 ^a
					-180,60 ^b
					-166,72 ^c
R^2	-	0,78	0,80	0,81	

CONCLUSÕES

O uso da combinação M06L/def2tzvp se mostrou eficiente no cálculo de deslocamentos químicos de ^{31}P , assim como o efeito de solvatação e a correção relativística se mostraram uma forma de melhorar os resultados. Entretanto casos severos de discrepância ainda precisam ser investigados.

REFERÊNCIAS

- C. wan Wüllen, Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 2137-2144.
- M. Pascual-Borrás, X. López, J. M. Poblet. Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 8723-8731.
- S. V. Fedorov, Y. Y. Rusakov, L. B. Krivdin. Magn. Reson. Chem. 2014, 52, 699-710.
- S. K. Latypov, et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 6976-6987.

AGRADECIMENTOS

LQC-UFF, UESPI, CAPES, CNPq.

Conformational analysis and theoretical ^{13}C NMR chemical shift data on (*E*)-1-(4-aminophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one

Breno Almeida Soares (PQ),¹ Valdinei Bueno Lima Filho (PG),¹ Luciano Morais Lião (PQ),² Fabio Luiz Paranhos Costa (PQ)*¹.

basoares@ufg.br; fabbioquimica@gmail.com

¹UAE de Ciências Exatas, Curso de Química, Universidade Federal de Goiás, Regional Jataí-GO; ²Departamento de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO.

Palavras Chave: Chalcones, GIAO-DFT, Conformational analysis

INTRODUÇÃO

Chalcones are important intermediates for the synthesis of biologically active compounds such as flavonoids and their derivatives.¹ In this work we investigated the ability of the GIAO-mPW1PW91/6-31G(d)//mPW1PW91/6-31G(d) level of theory to predict the ^{13}C nuclear magnetic resonance chemical shifts (δ) of the (*E*)-1-(4-aminophenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)prop-2-en-1-one (called here just NH_2 -chalcone) molecule (Figure 1).²

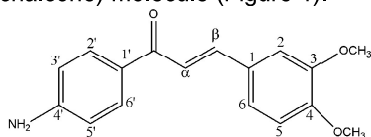


Figure 1. NH_2 -chalcone chemical structure.

MÉTODOS

A randomized conformational search of NH_2 -chalcone structure (Figure 1) was carried on using the Monte Carlo (MC) method and employing the Merck molecular force field (MMFF) as implemented in the Spartan'08 software package.³ The five more significant conformations of NH_2 -chalcone were saved, which are responsible for more than 99.99% of the total Boltzmann population in the first 10 kcal.mol⁻¹. The absolute shielding (σ) for all carbon atoms in each geometrically optimized conformers of the NH_2 -chalcone molecule were calculated at the GIAO-mPW1PW91/6-31G(d)//mPW1PW91/6-31G(d) level of theory. All DFT calculations were performed using the Gaussian 09 W software package.⁴ Solvent effects were not taken into account in any calculation.

RESULTADOS

The superposition of the five lowest energy conformations of NH_2 -chalcone molecule is showed in Figure 2.

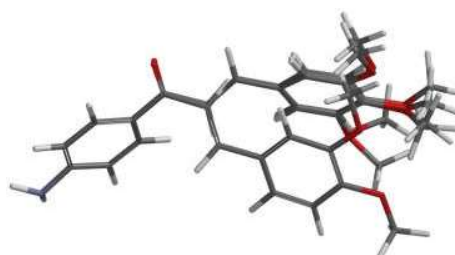


Figure 2. Superposition of the five lowest energy conformations of NH_2 -chalcone molecule.

The main differences between experimental⁵ and scaled δ were observed for C-4 and methoxy carbons (OMe-3 and OMe-4). These differences are consistent with the selected conformers to obtain the chemical shifts data and can be explained by the different orientations of the OMe group with respect to the aromatic ring. The RMSD error was lower than 3 ppm, which is acceptable for chalcones structure determination.

CONCLUSÕES

Although more significant differences in the calculated values for C-4 and methoxy carbons were observed, the applied theoretical protocol was able to reproduce the NMR ^{13}C chemical shifts of the NH_2 -chalcone.

REFERÊNCIAS

- ¹P. Sing; A. Anand; V. Kumar. *Eur.J. Chem. Society*, 2014, 85, 758.
- ²F. L. P. Costa, P. F. Gomes, A. K. Silva, L. M. Lião, *JBCS*, 2017, 28, 2130.
- ³*Spartan'08*, Wavefunction Inc., Irvine, California, USA, 2010.
- ⁴Frisch, A. E.; Frisch, M. J.; Trucks, G.; *Gaussian 09 User's Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh, USA, 2009.
- ⁵W. B. Fernandes, L. A. Malaspina, F. T. Martins, L. M. Lião, A. J. Camargo, C. Lariucci, C. Noda-Perez, H. B. Napolitano, *J STRUCT CHEM+*, 2013, 56(6), 1112.

AGRADECIMENTOS

UFG / FAPEG



Structure and stability of nanoalloys: advances in global geometry optimization, electronic properties and water adsorption.

Breno R. L. Galvão (PQ)¹

brenogalvao@gmail.com;

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Belo Horizonte, MG;

Palavras Chave: *Nanoclusters, Global optimization, Electronic structure.*

INTRODUCTION

The interest in nanoclusters is rising rapidly due to their many technological applications, such as in catalysis. For example, a study¹ on small Al_n clusters with water in a gas flow tube showed spontaneous production of H₂. This type of water splitting reaction is very promising for clean energy production.

The properties of these small aggregates may be “tunable” not only by changing their size, but also by their composition (in the case of alloys). However, for predicting their properties it is first necessary to find their most stable geometries, which is a very difficult task due to the large number of coordinates and local minima involved in their potential energy surface (PES).

The goal of this work is threefold: (i) develop a genetic algorithm (GA) for the direct search on the MP2 PES, including a new method for reducing the computational costs; (ii) application on main group clusters such as Al_xSi_y², Al_xMg_y³ and Na_xK_y^{4,5}, and also on Al_xCu_y. (iii) Analysis of water adsorption in cases with potential application for the water splitting reaction.

METHODS

A wide set of binary clusters are explored with the MP2 method. Accurate CCSD(T) and MRCI(Q) calculations are performed for benchmarking purposes on small systems^{4,6}.

After obtaining putative global minima, we have predicted properties such as binding energy, excess energy, vibrational spectra, HOMO-LUMO gaps, ionization potentials (IP), electron affinities (EA) and polarizabilities. The calculations were performed with the GAMESS and MOLPRO packages. Only restricted calculations are used, considering the lowest spin state.

RESULTS

For determining the putative global minimum of a given cluster, we have developed and validated a GA directly coupled to the GAMESS package. We were the first group to perform a direct global optimization of the MP2 PES⁵. As usual in GAs,

hundreds of local geometry optimizations are performed in a single execution, and the same structures are achieved several times. We have developed a new method that keeps a structure database and tries to predict whenever a repetition will be achieved. By avoiding part of these repeated calculations, we have obtained a 20% time reduction on average, with no effect on the GA quality.

Our calculations on Al_xSi_y², Al_xMg_y³ and Na_xK_y^{4,5} were able to achieve results that are comparable to the experimental ones available, and also predict new candidates for experimental detection. The numerical values of the vibrational frequencies, IP, EA and others may be valuable for guiding future experiments.

We have also observed that the mixed Al-Si nanoalloys are more effective in adsorbing water molecules than pure Al or Si clusters. This is interpreted using the calculated partial charges.

CONCLUSIONS

The direct coupling of a GA to electronic structure methods is necessary for an unbiased search for the geometrical structures of nanoalloys. However, this is extremely time consuming and prohibitive for all but the smallest clusters. We have developed a cost reduction approach that may allow for the exploration of larger cases in the future. The properties calculated for several clusters are in good agreement with experimental ones.

REFERENCES

- ¹ P.J. Roach, W.H. Woodward, A. Castleman, A.C. Reber, S.N. Khanna. *Science* 2009, 323, 492.
- ² A.D.P. Silveira, A.C.R. Gomes, Breno R. L. Galvão, PCCP, 2018, 20, 17464.
- ³ M.A.M. Paiva, B.M.T.C. Peluzo, J.C. Belchior and B.R.L. Galvão, PCCP, 2016, 18, 31579.
- ⁴ M.X. Silva, B.R.L. Galvão, J.C. Belchior, PCCP, 2014, 16, 8895.
- ⁵ F.T. Silva, B.R.L. Galvão, G.P. Voga, M.X. Silva, D.D.C. Rodrigues, J.C. Belchior, *Chem. Phys. Lett.* 639, 135-141, 2015.
- ⁶ C.E.M. Gonçalves B.R.L. Galvão J.P. Braga, *Theor. Chem. Acc.*, 2016, 135, 116.

ACKNOWLEDGMENT

We would like to thank CNPq, CAPES and FAPEMIG for financial support. The support from Rede Mineira de Química (RQ-MG) is also acknowledged.

Modelagem Molecular de inibidores das MMPs derivados da CMT-3 com substituintes baseados nas aminometilciclinas e glicilciclinas

¹ Lidiane Wiesner (IC), ² Bruna L. Marcial (PQ).^{1*}

*bruna.marcial@ifgoiano.edu; lidiane.wiesner2@hotmail.com

¹Núcleo de Química, Instituto Federal Goiano – Campus Morrinhos – GO

Palavras Chave: CMT-3; MMPs; docking molecular; antitumoral; tetraciclina.

INTRODUÇÃO

A procura por novos fármacos para tratamento de doenças tumorais tem impulsionado o estudo de substâncias com reconhecida atividade biológica, como as CMTs (Chemically Modified Tetracyclines).¹ A principal característica das CMTs é a ausência da atividade antibacteriana, porém maior inibição enzimática, mais especificamente, das gelatinases (MMP-2 e MMP-9), componente da família das metaloproteinase de matriz (MMPs). Essas enzimas são capazes de degradar a matriz extracelular permitindo a migração de células tumorais pelo organismo. Dentre as CMTs, a CMT-3 é a que possui maior afinidade com o domínio catalítico das gelatinases (Fig. 1). O mecanismo de inibição das MMPs pela CMT3 é parcialmente conhecido, porém estudos computacionais mostraram que a maior atividade da CMT-3 é devido a interações hidrofóbicas com o bolso S1' da enzima o qual é a principal diferença estrutural entre as MMPs.² No presente estudo foram propostos 12 substituintes na posição C9 da CMT-3, baseados em ligantes derivados das glicilciclinas e aminometilciclinas, buscando aumentar a interação, especificidade, e consequentemente o potencial inibidor da CMT-3 frente as MMPs.

MÉTODOS

A estrutura de raio-X da MMP-9 foi obtida no Protein Data Bank (PDB 1GKC). Os substituintes utilizados foram propostos por Honeyman et al.² Os ligantes foram otimizados no nível B3LYP/6-31G(d) e ancorados no sítio ativo da MMP-9 usando o programa Autodock. O protocolo de docking foi aplicado para comparação com os dados descritos na literatura para a CMT3.¹

RESULTADOS

Após as simulações de docking molecular foram analisadas as duas configurações de menor energia para cada complexo, sendo a configuração 1, na qual o ligante não interage diretamente com o zinco catalítico a mais estável. Todos os ligantes testados obtiveram energia de ligação maiores do que a CMT-3 não modificada, a exceção dos derivados de glicilciclinas. Os análogos CMT3-A21, CMT3-A1 e

CMT3-A5 foram os que obtiveram maior energia de ligação com a enzima, porém apenas no complexo MMP-9:CMT3-A21 ocorre interação direta com o zinco catalítico além da interação com bolso S1' da enzima, fazendo com que a energia de ligação desse complexo fosse 2,23 Kcal.mol⁻¹ mais estável que o complexo MMP-2:CMT-3 (Fig. 1).

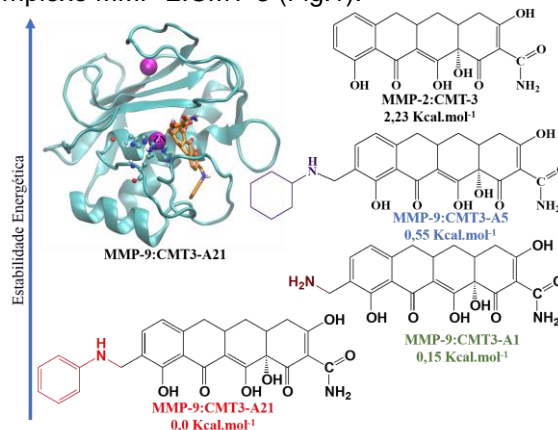


Figura 1. Ordem de estabilidade dos complexos e comparação com a CMT-3 não modificada.

CONCLUSÕES

Usando simulações de docking molecular, 12 análogos à CMT-3 foram ancorados no domínio catalítico da MMP-9. Os derivados de aminometilciclinas obtiveram melhores resultados quanto à estabilidade dos complexos. Dentre eles, o complexo MMP-9:CMT3-A21 foi o mais estável, sendo 2,23 kcal.mol⁻¹ mais estável que o complexo com a CMT-3, seguido por MMP-9:CMT3-A1 e MMP-9:CMT3-A5. Os resultados sugerem que além da modificação estrutural na posição específica é necessário que o substituinte tenha característica específica que favoreça a interação com o bolso S1'. Os complexos mais estáveis serão alvo de estudos mais refinados, utilizando cálculos de dinâmica molecular para identificar regiões específicas de interação do ligante com o receptor biológico.

REFERÊNCIAS

- ¹ Honeyman, L, et. al. AAC, 2015, 59, 7044.
- ² Marcial, B. L. JPC, 2012, 116, 13644.

AGRADECIMENTOS

CNPq e IFGoiano.



Towards predicting the crystal structure of lanthanide complexes with two bulky ligands

Camila M. B. Machado (PG)

camila.mbmachado@ufpe.br

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Keywords: Lanthanide complexes, Crystal structure, Stereochemistry, Bulky ligands.

INTRODUCTION

Several properties of lanthanide complexes are reported without X-ray crystallography data because it may be often difficult to prepare an adequate single crystal. Further, depending on the synthetic route, on the solvent used, and on other experimental conditions, different structural isomers can be obtained. For example, complex $[\text{Ce}(\text{fhd})_4]$ has 349 possibilities of different geometries in the solid state (1). Thus, which one, or ones of them should be considered in molecular modeling studies? Building all such possible complex structures manually, is extremely difficult. Therefore, defining an automated methodology to model build any lanthanide ion complex, at least reasonably closer to reality, would be of fundamental importance. In this work, we advance an *ansatz* to predict the preferential positions of two bulky ligands for several solid state Ln^{3+} ion complexes, from La^{3+} to Lu^{3+} , with coordination numbers varying from 6 to 12.

METHODS

To advance our simple rule to predict the positions of two bulky ligands in a lanthanide complex structure, a database was built comprising 226 complexes with coordination numbers from 6 to 12, of all trivalent lanthanide ions except the synthetic element promethium. These chosen complexes all have at least three ligands, two of them being different from each other, with coordination number at least 6. Their crystallographic structures were obtained from the following websites: <http://www.crystallography.net/cod/> and <https://www.ccdc.cam.ac.uk>. Subsequently, for all complexes, we calculated the volumes of all ligands to decide which two of them would constitute the bulkiest pair of the complex. Such ligands may not necessarily be equal. Subsequently, the complexes were classified into two groups by their crystallographic structures: (i) those with two bulky ligands in the adjacent position and (ii) those with two bulky ligands in non-adjacent positions. Finally, logistic regressions were performed to establish a statistic validity for the rule.

RESULTS AND DISCUSSIONS

By considering the 226 crystalline structures of lanthanide complexes, by analyzing their ligands and their positions in the complex, we arrived at the following rule. "When there are two bulky ligands in a lanthanide ion complex with a coordination number greater than or equal to 6, they will position themselves in non-adjacent positions, unless π stacking interactions that might occur between aromatic rings will force them into adjacent positions." We found that 96% of the 226 complexes obey this rule, both by the proximity of the bulkier ligands and by the π stacking interaction of the ligand aromatic rings. Logistic regressions for complexes with a coordination number of 8 revealed that in fact, volume and the presence of aromatic rings in the coordinated ligands are the two most important of all factors studied to predict the positions of the two most bulky ligands in the structures.

CONCLUSIONS

We have advanced a simple rule for predicting the preferential position of two bulky ligands in the crystal structure of a lanthanide complex. Apparently simple, this rule is not so obvious to be validated due to the enormous amounts of possible isomers that a given lanthanide complex may end up in a crystal. Depending on the structure, this number can easily run into thousands(1). Therefore reducing this isomer space to model build a complex is of great help to a theoretician. The rule we present, although apparently obvious, truly helps the model builder because, unlike transition metal complexes, the high coordination number of lanthanide complexes coupled with different ligands makes this problem a combinatorial nightmare. The rule reduces the possibilities of likely isomers to a more feasible number, is quite general for all lanthanide ions and is obeyed for 96% of the complexes studied.

REFERENCES

(1) Silva, F. T.; Lins, S. L. S.; Simas, A. M. Stereoisomerism in Lanthanide Complexes: Enumeration, Chirality, Identification, Random Coordination Ratios. *Inorg. Chem.* 2018, 57 (17), 10557–10567 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01133.

ACKNOWLEDGMENTS

CNPq, CAPES, and FACEPE/PRONEX.



Interaction of polyelectrolyte complex between sodium alginate and chitosan dimers: A DFT and NBO study

Camille M. Bezerra (IC),¹ Márcia P.M. Costa (PQ),^{1*} Letícia M. Prates (PG),¹ Leonardo Baptista (PQ),² Maurício T.M. Cruz (PQ),¹ Ivana L.M. Ferreira (PQ).¹

camillebezerra1@gmail.com; mpmcosta@outlook.com

¹Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ;

²Departamento de Química e Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Resende-RJ.

Keywords: Sodium alginate, Chitosan, Polyelectrolyte complex, H-bond, DFT, NBO.

INTRODUCTION

The sodium alginate (SA) and chitosan (CS) mixture is a non-toxic, biodegradable and hydrophilic widely employed polyelectrolyte complex (PEC).¹ The formation and stability of PEC's are strongly dependent on ionization degree of the charged groups, which is related to the pH of medium. In acid solution, CS interacts through $\sim\text{NH}_3^+$ with $\sim\text{COO}^-$ groups in the guluronic (G) and mannuronic (M) residues of SA.² The nature of this interaction is largely reported as predominantly electrostatic, however the literature points the influence of other contributions such as H-bonds and van der Waals forces.³ The counterion's role is another key question; its precise position and degree of contribution in the PEC's formation are hardly determined.⁴ In this work,⁵ the possible interactions that stabilize the SA/CS complex formation were evaluate, as well as the effect of water microsolvation in this process, by means of DFT calculations combined with EDA and NBO analysis.

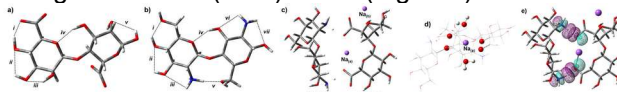
METHODS

Firstly, dimers of MM alginate and CS were optimized separately. Thus, the structures of these dimers were approximated to each other by different orientations. One Na^+ cation was added close to each COO^- group to ensure the charge neutrality of alginate. Then, the SA/CS complex was optimized. A microsolvation approach was applied by adding two molecules of water to the obtained complex ($\text{SA/CS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The stabilization energy (E_{stab}) of the formed complexes, in the presence and in the absence of water, was estimated. The NBO analysis was performed to evaluate the interactions by orbital overlap. The B3LYP/6-311+G(d,p) methodology was employed at Gaussian 03. LMOEDA method, implemented in GAMESS (R3), was used to decompose the E_{stab} .

RESULTS

The lowest energy structure for MM alginate dimer presents the two pyranose rings almost in the same average plane ($\chi = 19.6^\circ$). This arrangement is stabilized by five H-bonds (Fig. 1-a). The φ and ψ

angles, -80.5° and -133.0° , respectively, are close to those found experimentally ($\varphi = -89.3^\circ$ and $\psi = -136.2^\circ$).⁶ The resulting conformation for protonated CS is stabilized by seven H-bonds (Fig. 1-b), being its planarity greater than in alginate ($\chi = -11.3^\circ$). During the SA/CS formation, the planarity of dimers breaks, altering χ in -118.7° and 53.1° , for alginate and CS, respectively. One of the Na^+ cations remains directly coordinated to both alginate and CS dimers (Fig. 1-c). Two intermolecular H-bonds, between NH_3^+ and COO^- groups in CS and SA, respectively, are formed. The total E_{stab} of SA/CS complex is $81.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. The addition of two H_2O molecules leads to octahedral arrangement around Na^+ (Fig. 1-d) increasing E_{stab} to $105.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. The energy involved in counterion coordination corresponds to 37.1% and 41.1% of the E_{stab} , in the presence and absence of water, respectively. LMOEDA indicates the formation of PEC is predominantly of electrostatic character. However, the covalent character (polarization component) corresponds to about 40% of this contribution. The NBO analysis indicates intermolecular H-bonds as the primarily responsible by the covalent contribution. These ones occur *via* overlap between COO^- oxygen atom lone pair ($\text{sp}^{2,8}$) of alginate and $\sigma^*(\text{N-H})$ of CS (Fig. 1-e).



CONCLUSIONS

The dimeric SA/CS complex is formed by Na^+ coordination and it is stabilized by two H-bonds of expressive covalent character, summed to ionic interaction between the COO^- and NH_3^+ groups.

REFERENCES

- 1 S. Honary et al. Trop. J. Pharm. Res., 2009, 8, 53-61.
- 2 V.B.V. Maciel et al. Carbohydr. Polym., 2015, 132, 537-545.
- 3 Z. Folchman-Wagner et al. Molecules, 2017, 22, 1089.
- 4 J. Fu et al. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 980-990.
- 5 M.P.M. Costa et al. Carbohydr. Polym., 2018, 198, 51-60.
- 6 Y. Mishima et al. J. Biol. Chem., 2003, 278, 6552-6559.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank CAPES and FAPERJ for the financial support.



Charge transfer rates for electron mobilities in organic semiconductors.

Carlos A. M. de Melo Neto (PG),^{1*} Demétrio A. da Silva Filho (PQ).¹

cammneto@unb.fis.br; dasf@unb.br

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília-DF

Palavras Chave:(Charge transfer, Organic materials, Mobility, Semiconductors).

INTRODUCTION

The class of semiconductors, more specifically organic ones, is an ongoing field of research¹⁻³, the study of its properties helps understand how to manufacture better electronic devices, one particular property is the charge carrier mobility, which is very important in pursuing more efficient materials.

This work investigates electron mobility, from a theoretical point of view, on a class of organic crystals, reported in 2017 by Kodai Iijima et al.⁴, by applying two known methods for obtaining the charge transfer rates for comparison with the experimental data.

METHODS

The semi-classical Marcus theory⁵ has been the standard method for obtaining k_{et} as follows:

$$K_{et}^{Marcus} = \frac{\pi |H_{AD}|^2}{\hbar \sqrt{\pi \lambda k_B T}} \exp\left(\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4 \lambda k_B T}\right)$$

however, it usually underestimates the rates. A more generalized form to obtain transfer rates is by Marcus-Levich-Jortner (MLJ)⁶:

$$K_{et}^{MLJ} = \frac{\pi |H_{AD}|^2}{\hbar \sqrt{\pi \lambda_S k_B T}} \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-s} \frac{S^\nu}{\nu!} \times \exp\left(\frac{-(\Delta G^0 + \lambda_S + \nu \hbar \omega_{eff})^2}{4 \lambda k_B T}\right)$$

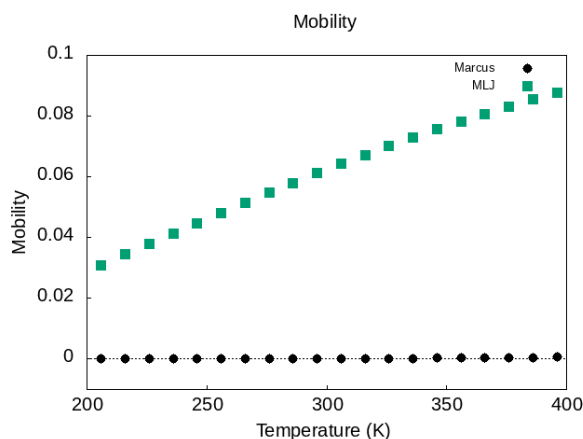
using this two forms K_{et} we calculate electron mobility to compare with experimental results.

RESULTS

We calculated the mobility for dimers extracted from the experimental organic crystals shown in Table 1 for room temperature.

SS Dimers	K_{et} (s ⁻¹)		μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)		Experiment (average)
	Marcus	MJL	Marcus	MJL	
Methyl b	2.43*10 ⁶	2.24*10 ⁹	9.50*10 ⁻⁷	8.75*10 ⁻⁴	1.40*10 ⁻¹
Propyl a	8.49*10 ⁶	7.64*10 ⁹	6.40*10 ⁻⁷	7.76*10 ⁻⁴	
Propyl b	3.41*10 ⁸	3.07*10 ¹¹	6.80*10 ⁻⁵	6.12*10 ⁻²	
Propyl p	1.17*10 ⁸	1.05*10 ¹¹	2.80*10 ⁻⁵	2.52*10 ⁻²	

For MLJ calculations we achieved good values of electron mobility. Adding a temperature variation we were able to show the behavior of the two methods, where, one can note that MLJ has a much better temperature dependency.



CONCLUSIONS

The electron mobilities calculations with two different approaches for the charge transfer rates shows that Marcus transfer rates approach highly underestimates the experimental measurements while MLJ comes closer by 1 order of magnitude as it has a better temperature dependency, being a better choice for such calculations.

BIBLIOGRAPHY

- 1 Yu Wang et al., Chem. Soc. Rev., 2019, 48, 1492-1530
- 2 Yuqiang Liu et al., ACS Nano, 2019, 13, 2, 1071-1077
- 3 Yuichiro Watanabe et al., Adv.Mater., 2019, 31, 1808300
- 4 Kodai Iijima et al., J. Mater. Chem. C, 2017, 5, 9121-9127
- 5 R. A. Marcus, J. Chem. Phys. 24, 966, 1956
- 6 G. L. Closs, J. Phys. Chem., 1986, 90, 16, 3673-3683

AKNOWLEDGEMENTS

Universidade de Brasília, CAPES.

Moldable Subspaces Numerical Integration: Application to the Calculation of Chemical Properties in three and six Dimensions

Carlos V. Santos Jr. (PG),^{1,3} Albano N. Carneiro Neto (PQ),² Renaldo T. de Moura Jr. (PQ).^{3*}

csvitaljr@gmail.com; renaldo.mourajr@cca.ufpb.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN; ²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE; ³Departamento de Química e Física, Universidade Federal da Paraíba, Areia-PB.

Keywords: Numerical Integration, Parallel, ChemBOS, Chemical Bond, Moldable Subspaces.

INTRODUCTION

Generally, quantum chemistry programs have high computational demand and the code parallelization is one of the strategies for improving the performance^[1]. The ChemBOS program is written in C language and uses the OpenMP library^[2] in the parallel high-demanding sub-routines. In ChemBOS, the three most process demanding algorithms^[3] are: 1. The creation of a .cub file with the overlap electron density; 2. The numerical integration of the overlap electron density and 3. The numerical integration of the overlap-overlap Coulomb repulsion energy.

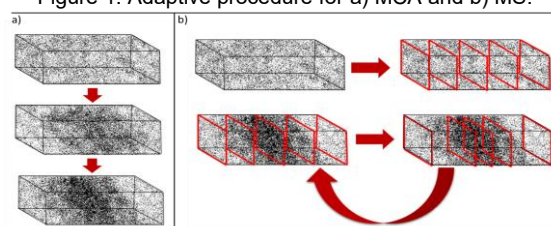
Different strategies of numerical integration can be applied in order to have a parallelism with good load balancing¹. Basically, the parallelism can be done by dividing the integrand or dividing the space of integration. In this sense, this work aims to report the performance of different algorithms of numerical computation (and integration) of the electron density (obtained by using basis set expansions) in molecules. It is emphasized that the strategies used here are applied at our code ChemBOS and are simple and comprehensive algorithms.

METHODS

The three different integration strategies where: Vegas based Adaptive Monte Carlo (MCA) integration; Moldable Subspaces with single Monte Carlo integration in each subspace (MS-MCI); Moldable Subspaces with single uniform grid integration (MS-SI); and Moldable Subspaces with Random Gaussian distribution of points integration (MS-GDI). The Moldable Subspaces adopted here consists of splitting the integration space in subspaces that are iteratively adjusted depending on the partial integral of each subspace, as depicted in Figure 1. The different MS algorithms only change the way of choosing the points in each subspace.

The performance tests were made in model systems Br₂ and H₂O₂. The electronic structure used in tests was obtained in B3LYP/aug-cc-pVQZ level of theory (using GAMESS program). For 3D integration, the number of processors varied 1 to 64, for six dimensions varied 1 to 16.

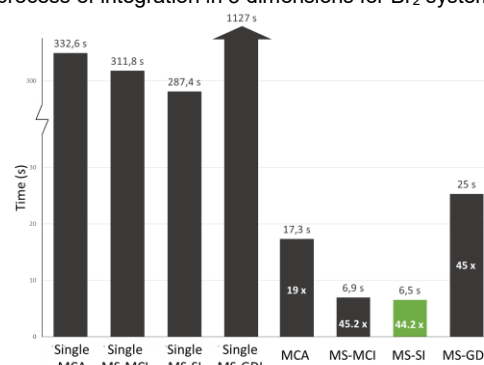
Figure 1. Adaptive procedure for a) MCA and b) MS.



RESULTS

For 64 cores tests, the worse speedup (~19x) was obtained using MCA and dividing the integrand (Figure 2, MCA). The best speedups at the computation time were ~45x – 44x, when MS-MCI and MS-SI are used. The small speedup for MCA is direct related to the contraction of basis functions, that causes a severe unbalance at each thread.

Figure 2. Performance graphic of the obtain speedup parallelism for a process of integration in 3 dimensions for Br₂ system.



CONCLUSIONS

The worse speedup is obtained when MCA with parallelization of the integrand call is used as strategy. The best speedup is obtained using MS-MCI and MS-SI.

REFERENCE

- ¹ R. Kreckel, *Comput. Phys.* 1997, 106, 258-266.
- ² J. Kansaki, *Eur. Phys. J. C.*, 2011, 1, 7.
- ³ R. Moura Jr., *PhD thesis*, UFPE, 2013, 173.

AKNOWLEDGMENTS

UFPB, CCA, UFRN, CNPq and CAPES.

Computational Protocol for Predicting Reactivity of Pd(II) Complexes with Antitumoral Potential

Catherine R. S. de Souza (IC),^{1*} Diego Paschoal (PQ)¹

catherinesiqueira1@hotmail.com; diegopaschoal01@gmail.com

¹Núcleo de Química Teórica e Computacional de Macaé, Polo Ajuda, Campus UFRJ-Macaé, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé-RJ, Brazil.

Keywords: Cancer, Pd(II) complexes, DFT, Basis Sets, Solvent Effects, Relativistic Effects.

INTRODUCTION

The discovery of antitumoral activity of cisplatin in 1965 led to an extensive search for transition metal complexes as possible anticancer agents. In this context, several Pd(II) complexes were synthesized and presented as promising compounds. Data from the literature show that changes in ligands characteristics provide a decrease in reaction rate and therefore the compound could reach its target and perform its activity [1]. For the study of these compounds, quantum-mechanical calculations become an important tool since they allow the prediction of the structure and reactivity of Pd complexes. So, in this study, we report the role of basis set, solvent and relativistic effects in the prediction of the reactivity of palladium complexes.

METHODS

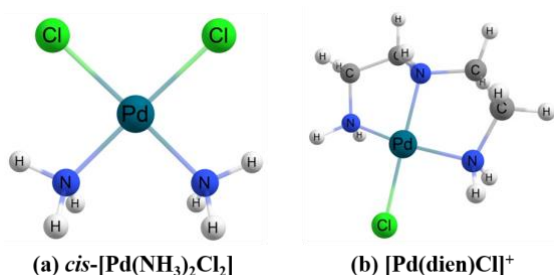


Figure 1. Pd(II) complexes studied.

Initially, the ligand exchange reaction of the *cis*-diaminodichloropalladium(II), cispladium (Figure 1a), with water was studied using different basis sets, considering the relativistic and the solvent effects. Subsequently, the best protocols were selected for the study of the [Pd(dien)Cl]⁺ (Figure 1b) complex. The kinetic study was performed according to the Transition State Theory formalism. The free energy of activation of the reaction (ΔG_a) was calculated as $\Delta G_a = G(\text{TS}) - G(\text{I1})$ [3]. The protocols were built at the DFT B3LYP level, using 28 distinct Pd basis sets, including one all-electron basis sets developed in our group. Besides, the solvent and the relativistic effects were taken into account by the C-PCM and DKH2 approximations, respectively. All calculations were performed using the ORCA 4.1.1 program.

RESULTS

Among the results obtained with the distinct computational protocols for the two complexes, let us highlight, Table 1, those obtained for [Pd(dien)Cl]⁺ complex by presenting experimental data for the rate constant for the ligand exchange with water.

Table 1. Free energy of activation, kcal mol⁻¹, for [Pd(dien)Cl]⁺ at B3LYP/Pd basis set/DZP(ligands).

		ΔG_a	Error
P1	B3LYP/def2-SVP/DZP/Gasoso	27.32	85.6%
P2	B3LYP/def2-SVP/DZP/C-PCM	16.01	8.7%
P3	B3LYP/jorge-DZP/DZP/C-PCM	15.13	2.8%
P4	B3LYP/Sapporo-DZP/DZP/C-PCM	13.58	7.7%
P5	B3LYP/nqtcM-DZP/DZP/C-PCM	12.00	18.5%
	Experimental	14.72	

From the results, we can observe the influence of solvent effect from the results obtained with P1 (gas phase) and P2 (C-PCM) protocols. Besides, the results obtained with the all-electron basis set for Pd atom, P3 and P4 protocol, showed the best agreement with the experimental data. Lastly, the P5 protocol shows a Pd basis set that is under development in our group. In the next step, we will consider the relativistic effects in the calculations.

CONCLUSIONS

This work reported a computational protocol to study the reactivity of Pd(II) complexes. For the 2 complexes studied so far, we can observe that the solvent effect is indispensable for a proper description of ΔG_a and the use of all-electron basis set for Pd atom provide good results.

REFERENCES

- ALAM, M. N.; HUQ, F. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, v.316, pg. 36-67.
- BADDLEY, W. H.; BASOLO, F. *Journal of the American Chemical Society*, 1966, v. 88, pg. 2944-2950.
- PASCHOAL, D. et al. *Journal of Computational Chemistry*, 2012 v. 33, pg. 2292-2302.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the agency CAPES, CNPq and FAPERJ for financial support.



Molecular dynamics investigation of a phenothiazine in water-DMSO and water-Urea solutions

Mariana G. S. Chenritto (IC),¹ Cleiton D. Maciel (PQ).^{1,2*}

cleiton.maciел@ifsp.edu.br

¹Instituto Federal de São Paulo, São Paulo-SP; ²Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André-SP.

Keywords: Phenothiazines, Methylene Blue, Aggregation, Molecular Dynamics, Free Energy Calculations.

INTRODUCTION

Methylene Blue (MB) is a widely employed photosensitizer (PS) molecule with important applications in photodynamic therapy (PDT). When irradiated, a photosensitizer can be promoted to excited states and induce the formation of reactive oxygen species (ROS) such as singlet oxygen (1O_2).¹ ROS has a cytotoxic action over neighboring biomolecules of PS fostering cell death² in PDT. However aggregation of PS, a natural and frequent phenomena due to the nature of their chemical structure, leads to a loss of photochemical efficiency and consequent reduction of PDT efficacy. Clustering of PS can be avoided by adding different type of solvents in dye solutions, in order to solubilize them. In this work the driving force behind Methylene Blue aggregation in water-DMSO (dimethylsulfoxide) and water-urea 2M mixtures were investigated by Molecular Dynamics (MD) simulations.

Figure 1. Methylene blue (MB) monomer.



METHODOLOGY

Molecular dynamics simulations were carried out for monomers of MB. Cubic cells were build with 4000 solvent molecules in NPT ensemble using GROMOS 53a6 force field. Mixed solutions were modeling adding DMSO and urea in aqueous media. The properties of the solutions were obtained in a running-length of 50 ns during the production phase. Free energy of solvation was estimated by using the Bennett Acceptance Ratio (BAR) method implemented in GROMACS 5.1.

RESULTS

Structure of MB in mixture solutions

Spatial Density Functions and Radial Distribution Functions were used to determine a structural description of MB in water-mixed solutions. Results showed a more pronounced quantity of DMSO molecules in nearby of MB solute.

Free Energy Calculations

Free energy calculations of MB in water-UREA follow the tendencies observed in previous experimental work.³ Calculations of water-DMSO is in under way, but preliminary results indicated water-urea solutions better to disperse MB in monomeric form.

CONCLUSIONS

Structural analysis of phenothiazine in mixture solutions revealed similar solvation patterns of water in both investigated solutions. Radial distribution functions (RDFs) ratified the water behavior around the dye. RDFs also indicated that a large concentration Dimethylsulfoxide (DMSO) molecules compared to urea molecules around MB solute. Free energy calculations pointed that a more favourable solvation of MB in water-Urea than water-DMSO solution, suggesting that MB can be dispersed in urea rich aqueous solutions in order to avoid aggregation.

REFERENCES

- 1 Kamat, et al. The Journal of Physical Chemistry, 1981, 85, 814-818.
- 2 Dougherty, et al. Journal of the National Cancer Institute, 1998, 90, 889-905.
- 3 Nuñez, S. C.; Maciel, C. et al. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 2015, 150, 31-37.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge CNPq and FAPESP for financial support and UFABC, IFSP, and CENAPAD-SP for infrastructure.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Heats of formation for AlF_4 , AlH , AlO , AlCl and Al_3

Cleuton de S. Silva (PQ)¹

***cleutonsouza@ufam.edu.br**

¹ Instituto de Ciências exatas e Tecnologia Universidade Federal do Amazonas Itacoatiara-Am

INTRODUCTION

Aluminum compounds have been widely used in various nonprescription drugs. The metal and its alloys are used extensively for aircraft construction, building materials, consumer durables (refrigerators, air conditioners, cooking utensils), electrical conductors, and chemical and food-processing equipment. Aluminum compounds are the only adjuvants used widely with routine human vaccines and are the most common adjuvants in veterinary vaccines also. ChemElements manufacture a broad range of aluminium compounds as nitrates and oxides.

The G3X and G3X(CCSD) composite theories were modified to consider the CEP pseudopotential. The modified versions were referred to as G3X-CEP and G3X(CCSD)CEP. The G3/05 test set was used as reference to analyze the performance of these methods by calculating enthalpies of formation, ionization energies, electron affinities, proton affinities, and molecular atomization energies.

The scaling of the experimental atomization energies, referred to by EnAt1 and EnAt2, along with the optimization of the HLC parameters, produced mean absolute errors of 1.10 and 1.12 kcal mol⁻¹, respectively. These values are similar to the deviation of 1.09 kcal mol⁻¹ obtained from the G4CEP theory. The enthalpies of formation were significantly improved, again presenting a similarity with results from the G4CEP theory.

The main goal of this work is the theoretical determination of the standard heats of formation (298.15 K) for AlF_4 , AlH , AlO , AlCl and Al_3 .

METHODS

Heats of formation were calculated at the levels: G3X-CEP, G3X(CCSD)-CEP, G4, Etan1 and Etan2. Heats of formation were calculated from total atomization energies. This is approach requires an accurate and balanced energetic description of the molecule and constituent atoms that places stringent requirements on the quantum methods employed.

RESULTS

Table 1- Experimental and theoretical enthalpies of formation (kcal mol⁻¹), a, b, c, d and e are the differences between the experimental data and the G3X-CEP, G3X(CCSD)-CEP, G4, Etan1, Etan2 calculations, respectively.

	a	b	c	d	e	f
AlF_4	7.23	7.40	3.51	1.78	2.43	-463
AlH	4.17	4.2	3.9	-0.6	-0.2	62
AlO	6.32	4.72	4.71	1.25	-0.1	21.7
AlCl	4.1	4.3	1.6	0.12	0.29	-11.4
Al_3	16.4	16.0	-5.8	1.55	2.13	116

^aG3X-CEP, ^bG3X(CCSD)-CEP, ^cG4, ^dEtan1, ^eEtan2 and ^fExperimental

The heats of formation determined from atomization energies at the G3X-CEP, G3X(CCSD)-CEP, G4, Etan1 and Etan2 are listed in table 1.

The Etan1 and Etan2 theories presented the best ΔH_{298} values for the Aluminum compounds studied. The best values obtained for AlF_4 , AlH , AlO , AlCl and Al_3 are -464.78, 62.6, 22.5, -11.3 and 117.55 kcal mol⁻¹.

CONCLUSION

The Etan1 and Etan2 theories presented the best ΔH_{298} values for the Aluminum compounds studied.

REFERENCES

- ¹ C.de S. Silva R. Custodio, Theor Chem Acc 2018, 24 137.
- ² L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, : J. Chem. Phys., 2007 126, 084108.

ACKNOWLEDGE

The author would like to acknowledge the National Center of High Performance Computing (CENAPAD-UFC)

Kinetic Study of the Unimolecular Reactions of Dimethoxymethane

Cristiano de S. Almeida (PG)^{1*}, Glauco F. Bauerfeldt (PQ)¹

crismolar@bol.com.br; bauerfeldt@ufrj.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ.

Keywords: Dimethoxymethane, Poly(oxymethylene)dimethylethers, Combustion Model, Unimolecular Reactions.

INTRODUCTION

Nowadays, two of the major and strongly interconnected research goals are the search for renewable and clean energy resources. Within this focus, strong interest has been devoted to verify the energetic potentiality of a category of compounds: the poly(oxymethylene)dimethyl ethers (POMDME).¹ Dimethoxymethane (DMM, CH₃COCH₂OCH₃) is found in this group, offering a cleaner combustion, free of soot and polluting oxides as NO_x and SO_x.^{2,3} This study aims to the proposal for a theoretical combustion model for DMM. Specifically, the kinetic and thermodynamic parameters for the unimolecular and radical reactions of DMM are discussed.

METHODS

Calculations have been performed at the M06-2X/aug-cc-pVTZ level, including geometry optimizations, vibrational frequencies and reactions paths. Canonical variational rate coefficients have also been calculated.

RESULTS

Results for the energetic data, obtained for the DMM unimolecular reactions (R1 – R5), are shown in Table 1.

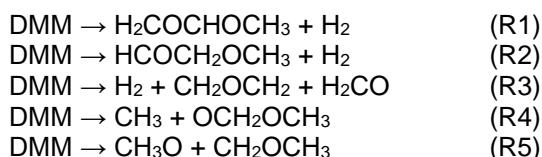


Table 1: Reaction Energy Differences ($\Delta_r E$) and Barriers (E^\ddagger), in kcal.mol⁻¹, obtained at the M06-2X/aug-cc-pVTZ level.

	$\Delta_r E$ (kcal.mol ⁻¹)	E^\ddagger (kcal.mol ⁻¹)
R1	81.85	87.95
R2	78.37	85.90
R3	96.28	117.83
R4	82.40	-
R5	87.38	-

Since reactions R4 and R5 are unimolecular dissociations, the reaction energy differences are the reaction barrier energies. Rate coefficients for R1 and R2 have been over the temperature range from 300 to 2500 K and are shown in Figure 1.

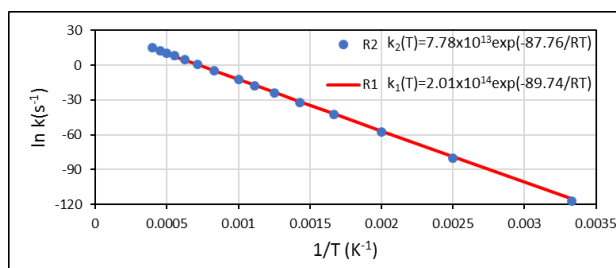


Figure 1: Arrhenius plots for the rate coefficients (s⁻¹) obtained for R1 and R2.

Secondary dissociation paths have also been investigated. The most important reactions and the corresponding reaction energy differences are shown in Table 2.

Table 2: Secondary Reactions and their Energy Differences ($\Delta_r E$, in kcal.mol⁻¹, obtained at the M06-2X/aug-cc-pVTZ level.

Reaction	$\Delta_r E$ (kcal.mol ⁻¹)
R6 HCOCH ₂ OCH ₃ → HCO + CH ₂ OCH ₃	15.87
R7 HCOCH ₂ OCH ₃ → CHOCH ₂ + OCH ₃	88.35
R8 HCOCH ₂ OCH ₃ → HCOCH ₂ O + CH ₃	78.06
R9 H ₂ COCHOCH ₃ → H ₂ CO + HCOCH ₃	9.87
R10 H ₂ COCHOCH ₃ → H ₂ COCHO + CH ₃	-1.76
R11 H ₂ COCHOCH ₃ → H ₂ COCH + OCH ₃	84.86

CONCLUSIONS

Our results for the dissociation reactions agree with the literature data. The reaction channels R2, R5 and R1 are competitive. Hydrogen atom dissociations and the decomposition reaction leading to R3 are unfavored from both kinetic and thermodynamics aspects. The secondary reactions R9 and R10 are favored and the latter suggests the possible location of a saddle point.

The thermodynamic and kinetic information about the unimolecular processes related to the combustion of DMM obtained in this work represent an important contribution for the understanding of the combustion of POMDME alternative fuels.

REFERENCES

- J. Burger, M. Siegerts, E. Ströfer. Fuel, 2010, 89, 3315 – 3319.
- L. Marrodan, F. Monge et al. Combustion Science and Technology, 2016, 188, 719 - 729.
- C. A. Daly, J. M. Simmie, P. Dagaut et al. Combustion and Flame, 2001, 125, 1106 – 1117.

ACKNOWLEDGEMENT

Authors acknowledge FAPERJ.

Theoretical study of nonradiative relaxation process of silacyclopentadiene.

Daniel de C.A. Valente* (PG),¹ Thiago M. Cardozo (PQ).¹

danielcastrovalente@gmail.com

¹Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ

Keywords: Conical Intersections, Silacyclopentadiene, Nonadiabatic Dynamics.

INTRODUCTION

Silacyclopentadiene is a commonly used building block, resulting in several molecules of great interest in optoelectronics¹. However, few theoretical studies have focused on this molecule's (or its derivatives) relaxation process following photoabsorption. The present study aims to remedy this situation and initiate rigorous studies for the silole ring.

METHODS

Vertical excitations for the silole molecule were obtained with the CASSCF, CASPT2, EOM-CCSD and RI-SOS-ADC(2) methods. CASSCF was used to optimize this molecule's S_0/S_1 conical intersections (CI), and RI-SOS-ADC(2) was used in the construction of rigid potential energy curves (PECs) connecting these geometries to the ground state minimum. An in-plane ring-opening (Si-C) rigid PEC was also built, including singlet and triplet states at NEVPT2 and RI-SOS-ADC(2), to compare with other analogous heterocycles.

Born-Oppenheimer surface hopping dynamics (100 trajectories) were performed at RI-ADC(2)/def2-SVPD, to obtain main relaxation pathways, for silole and cyclopentadiene, for further comparison.

RESULTS

Vertical excitations showed good agreement among RI-SOS-ADC(2), EOM-CCSD and MS-CASPT2 calculations. Some important differences were observed with CASSCF, which may be connected to a lack of dynamical correlation.

Three S_0/S_1 crossing points were optimized: one presented a puckered silicon geometry whereas the other two presented a puckered carbon (bonded to Si). Given the differences relative to CASPT2 in CASSCF vertical excitation results, linearly interpolated PECs at RI-SOS-ADC(2) were built, and results are consistent with the presence of a crossing point at all geometries. Energy differences are consistent in both methods, and barriers are absent in the PECs.

Dynamics calculations were analyzed using Cremer-Pople ring puckering coordinates, and results for

silole are summarized in the figure below (along with examples of crossing points). Puckered structures with Si or its neighboring carbons out of plane appear to be the preferred, although puckered structures with either of the other two carbons out of plane are also possible. Some trajectories finished in planar structures and, hence, were not included below. 71 trajectories reached S_0 state before 100 fs, and nearly all before 200 fs.

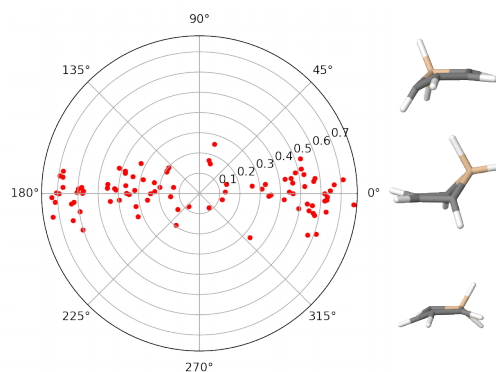


Figure 1: Cremer-Pople ring puckering parameters for the last geometry of each trajectory (red dots). Polar angle is the pseudorotational phase angle ($^{\circ}$), and radial distance is the puckering amplitude (\AA). Examples of reached crossing points are shown on the right.

CONCLUSIONS

Both dynamic and static routes suggest that puckering distortions are the main mechanisms of photorelaxation in the silole ring, and are expected to be on the ultrafast timescale. Ring-opening distortions are not expected to be relevant for silole photodeactivation.

REFERENCES

¹ Y. Cai, A. Qin, B. Z. Tang, J. Mater. Chem.C, 2017, 5 7375.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are thankful to professors M. A. C. Do Nascimento and I. Borges, for providing the computational resources needed. This work has been supported by Coordenação de Pessoal de Nível Superior (CAPES).



Cálculo de Potenciais de Redução em Meio Aquoso: Calibração de Protocolos Baseados em Modelos implícitos e Métodos Híbridos

Daniel G. Silva (PG),¹ Otávio L. Santana (PQ)¹.

danielgabriel.s@outlook.com.br; otavio.quimica@gmail.com

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba CEP 58051-970, Brasil.

Palavras Chave: Potenciais de redução; meio aquoso; modelos de solvatação; calibração de modelo preditivo.

INTRODUÇÃO

Há na natureza uma extensa gama de reações que ocorrem na presença de água, a exemplo das reações biológicas que são de extrema importância para a manutenção da vida.¹ Por esta razão, é crucial a utilização de modelos que descrevam adequadamente o fenômeno da solvatação. Sabe-se que o solvente não só afeta propriedades das reações, como, por exemplo, a velocidade, mas também a conformação dos reagentes e até o mecanismo de reação, alterando, assim, os produtos.² Dessa forma, este trabalho tem como proposta um estudo sistemático de um conjunto de 42 moléculas (14 aminas, 4 nitróxidos e 24 álcoois/fenóis) para a descrição do efeito do solvente (inicialmente implícito), tendo o potencial de redução em água como critério avaliativo, dada a sensibilidade desta propriedade ao meio reacional.

MÉTODOS

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o programa *Gaussian 09*.³ Os mínimos conformacionais foram otimizados e caracterizados como pontos estacionários. Foram empregados os métodos de estrutura eletrônica (i) G3(MP2)-RAD(+),^{4,5} (ii) M062X/6-31+G(d)⁶ e (iii) M062X/6-31+G(d,p).⁶ O efeito do meio aquoso foi levado em consideração com os modelos implícitos SMD e CPCM (este último com a adição de configurações para dispersão, cavitação, repulsão e escalonamento do raio vdW).⁴ As energias livres foram obtidas diretamente em meio aquoso nas condições padrão (1,0 atm e 298 K, sem a consideração de termos de compressão devido ao cancelamento destas contribuições).

RESULTADOS

Os resultados na Tabela 1 são referentes aos erros absolutos médios (e_{abs}) em relação aos valores experimentais. As previsões teóricas obtidas com o método de referência, G3(MP2)-RAD(+), são semelhantes às do funcional M062X, tendo este último um custo computacional significativamente menor. As diferenças observadas são mais dependentes do modelo de solvatação que dos métodos empregados, estando, em todos os casos, além da exatidão química (1,0 kcal·mol⁻¹).⁶

Tabela 1: Erros absolutos médios em relação aos resultados experimentais em mV (valores entre parêntesis em kcal·mol⁻¹).

	G3-RAD ^a	M06/631d ^b	M06/631dp ^c
SMD			
e_{abs}	240 (5,5)	241 (5,5)	255 (5,9)
C-PCM			
e_{abs}	200 (4,6)	180 (4,1)	182 (4,2)

^aG3(MP2)-RAD(+); ^bM062X/6-31+G(d); ^cM062X/6-31+G(d,p).

CONCLUSÕES

No presente estudo é possível concluir que, do ponto de vista da previsão de potenciais de redução, uma melhor relação custo-benefício pode ser obtida com a utilização de um procedimento simples e direto após a realização da calibração do protocolo de cálculo (a partir do ajuste dos parâmetros de configuração dos métodos). No entanto, a obtenção de resultados com exatidão química ainda deve exigir uma descrição da solvatação que leve em conta as interações específicas que devem ocorrer entre o solvente polar com as moléculas de soluto igualmente polares aqui investigadas. Esta investigação está atualmente em desenvolvimento neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ¹Voet, D.; Voet, J.G.; *Bioquímica*. 4ª. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.
- ²Pliogo Jr, J.R.; Modelos Contínuos do Solvente: Fundamentos. *Quim. Nova*, 29(3):535, 2006.
- ³Frisch, M. J. et al. 2013. *Gaussian 09*, Revision D.01.
- ⁴Ho, J.; Ertem, M.; Calculating Free Energy Changes in Continuum Solvation Models; *J. Phys. Chem. B.*, 120(7):1319, 2016.
- ⁵Método composto G3(MP2)-RAD(+). Disponível em: <<http://groups.chem.usyd.edu.au/radom/More/G3XRAD.html>>. Acessado em 15 de ago. de 2019.
- ⁶Francisco, A.; Silva Filho, A.; Vasconcellos, M.; Santana, O.L.; One-Electron Reduction Potentials: Calibration of Theoretical Protocols for Morita-Baylis-Hillman Nitroaromatic Compounds in Aprotic Media; *Molecules* 23(9):2129, 2018.
- ⁶Peterson, K.A., Feller, D. & Dixon, D.A.; Chemical Accuracy in Ab Initio Thermochemistry and Spectroscopy: Current Strategies and Future Challenges; *Theor. Chem. Acc.* 131:1079, 2012.

AGRADECIMENTOS

CNPq, CAPES, UFPB, LMMRQ e CENAPAD (UNICAMP).

Nature of three-center two-electron bonds revealed through quantum interference

David W.O. de Sousa (PG),^{1*} Marco A.C Nascimento (PQ)¹.

david.sousarj@yahoo.com.br; chaer01@gmail.com

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ.

Keywords: Chemical Bonding Theory, Three-center Two-electron Bonds, Interference, Energy Decomposition Analysis, Generalized Product Function Energy Partitioning, Spin Coupled.

INTRODUCTION

The nature of the chemical bond as a quantum interference phenomenon has been so far rigorously established for two-center two-electron (2c2e) and two-center one-electron (2c1e) bonds.¹ Multicenter bonds, however, might still be seen as “anomalous”, unrepresentative, or just different types of bonds. In order to obtain an unified view of chemical bond, in this work we provide preliminary results for three-center two-electron (3c2e) bonds using the Generalized Product Function Energy Partitioning method (GPF-EP)². A GPF wave function is an antisymmetrized product of strongly orthogonal functions associated with groups of electrons of the molecule and which can be expressed in modern valence bond ways like generalized valence bond (GVB) or spin coupled (SC). According to the method, the total energy of the system can be split into two main terms, the interference and the quasi-classical energies. It was established that 2c2e and 2c1e bonds are dominated by the interference effect, and the drop of the kinetic part of the interference energy was responsible of the stabilization of systems containing such bonds.

METHODS

A series of molecules were used as prototype examples of 3c2e bonds: H_3^+ , Li_3^+ , B_2H_6 , and $C_3H_5^+$ (allyl cation). In each case, the geometry was optimized at CASSCF/cc-pVTZ level. The GPF wave function was constructed by treating the core orbitals at HF level, 2c2e bonds at GVB-PP level and 3c2e bonds at SC(2,3) (spin coupled with two electrons and three orbitals) level. The cc-pVTZ basis was also used for the GPF. GPF-EP results were compared with the ones in molecules with corresponding two-center two-electron bonds (namely, H_2 , Li_2 , B_2H_4 , and C_2H_4). The softwares GAMESS 2014 / VB2000 2.7 were used.

RESULTS

Figure 1 shows the orbitals for H_3^+ and the interference density arising for the interaction of the

three electronic states (orbitals). There is clearly an accumulation of density at the central bond region. Table 1 shows the interference energy, E(INT), and its partition into kinetic (T(INT)) and potential (V(INT)) terms for the studied molecules.

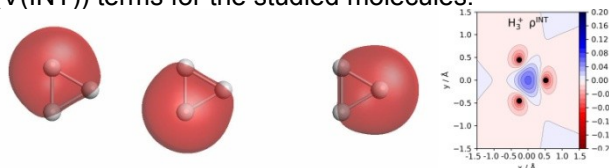


Figure 1. orbitals and Interference density of H_3^+ .

Table 1. 3c2e interference energies of the studied molecules (kcal mol⁻¹).

Molecule	E(INT)	T(INT)	V(INT)
H_3^+	-266.8	-299.7	32.9
Li_3^+	-68.1	-62.7	-5.4
B_2H_6	-243.1	-303.9	60.8
$C_3H_5^+$	-115.2	-248.3	133.1

Interference energies are up to 3 times higher than the correspondent 2c2e bonds (for example E(INT) of H_2 is -79.8 kcal mol⁻¹). This is reasonable since interference occurs among three different electronic states instead of two.

CONCLUSIONS

The result of the GPF-EP analysis clearly shows that 3c2e bonds have the same mechanism of formation as the regular covalent bonds. In all cases studied, the chemical bond occurs because of the concentration of density in the bond region, and the drop in interference kinetic energy. We hope soon analyze and report results on more systems.

REFERENCES

- F. Fantuzzi, D.W.O. de Sousa, M.A.C. Nascimento, *Chemistry Select*, 2017, 2, 604.
- T.M. Cardozo, M.A.C. Nascimento, *JCP*, 2009, 130, 104102.

ACKNOWLEDGEMENTS

FAPERJ, CNPq, CAPES.

Computational study of chemical bonds in tetrel tetrafluorides with NH₃ and AsH₃

Diego E. Silva (IC), Leila A. Freire (IC), Renaldo T. Moura Jr. (PQ)*.

diegoeduardo018@gmail.com; renaldo.mourajr@cca.ufpb.br

Department of Chemistry and Physics, Federal University of Paraíba, Areia-PB.

Keywords: Tetrel Bonds, Overlap Properties, QTAIM, Localized Molecular Orbitals.

INTRODUCTION

Over the last few years, different studies have been carried out about Lewis acids and bases interactions [1,2]. A significant type of interaction is the tetrel bond, which is defined as an interaction between a Group 14 element, acting as a Lewis acid center, and a Lewis base, that can interact by lone pairs, π -electron system, etc. Systems of particular interest that present unconventional chemical bonds are carbon, silicon and germanium tetrafluorides interacting with one or two NH₃ or AsH₃. These systems may occur with a five or six coordinated tetrel centers and may possess characteristics of covalent bonds [1]. Preview studies carried out QTAIM analysis of these systems, and a comparison with our chemical bond overlap model [3] can provide new trends and perspectives. In this sense, this work aims the application of QTAIM and overlap model analysis to XF₄...Y, where X=C, Si, Ge and Y=NH₃, AsH₃.

METHODOLOGY

The geometries of the studied compounds were optimized at the ω B97X-D level with the aug-cc-pVDZ base set using the GAMESS program. The LMOs calculations were performed using the Pipek-Mezel method. The overlap properties (polarizability α_{OP} , and charges q_{OP}) were calculated using our ChemBOS software. The QTAIM analysis was performed using the MULTIWFN software to calculate the BCPs properties.

RESULTS

The first result that must be pointed out is that the systems CF₄...Y did not converge the geometry optimization with ω B97X-D/aug-cc-pVDZ. This difficulty can be associated with some symmetry break occurring during the optimization. Some results of the chemical bond properties are summarized in Table 1. It is possible to observe that $\nabla^2\rho_{BCP}$ are positive, indicating a slight electron density concentration in the atomic portions. The small Laplacian values are followed by very negative α_{OP} values. It is possible to observe that, from entry 1 to 4 in Table 1, q_{OP} and ρ_{BCP} decrease, indicating that the charge at the

interatomic region is becoming depleted, corroborating the literature and our $\nabla^2\rho_{BCP}$ results.

Table 1. Calculated chemical bonding properties between central atom and ligand were: Bond distance R (in Å), overlap polarizability α_{OP} (in Å³) and charge q_{OP} (e), electron density ρ_{BCP} (e/a₀³) and Laplacian $\nabla^2\rho_{BCP}$ (e/a₀⁵) of density at the BCP.

System	R	α_{OP}	q_{OP}	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$
1 SiF ₄ ...NH ₃	2.053	-0.46	0.66	0.064	0.173
2 GeF ₄ ...NH ₃	2.112	-0.57	0.55	0.020	0.018
3 GeF ₄ ...(NH ₃) ₂	2.032	-1.05	0.34	0.018	0.023
4 GeF ₄ ...(AsH ₃) ₂	2.564	-1.74	0.33	0.009	0.008

From Figure 1a to 1d, the overlap density map is decreasing, following the QTAIM trend. In Figure 1e to 1h, the bond critical points are shown.

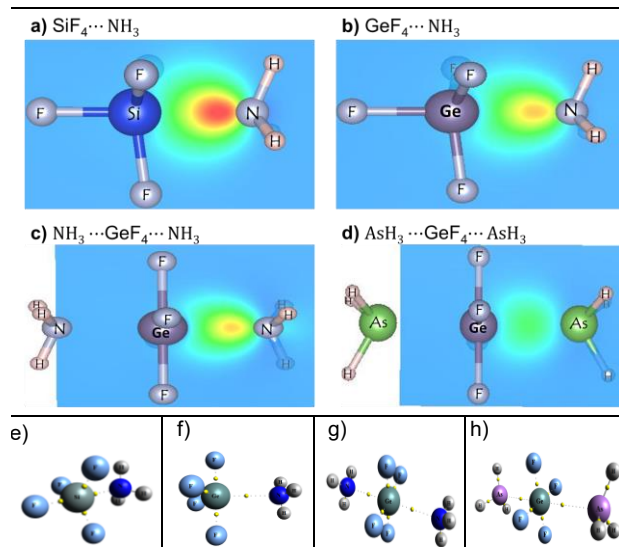


Figure 1. Overlap and QTAIM properties for the studied acid-base interaction. Color maps in RGB in range 0 – 0.06 e/a₀³.

CONCLUSIONS

The overlap properties agree with the QTAIM trends. These analyses indicate the nature of the interactions as ionic ($\nabla^2\rho_{BCP} > 0$), possessing negative values of overlap polarizabilities.

REFERENCES

- [1] S. Grabowski, *Crystals*, **2017**, 7, 43.
- [2] M.D. Esrafilii, S. Shahabivand, *Struct. Chem.*, **2014**, 25, 403.
- [3] R. Moura Jr., *Ph.D. thesis*, UFPE, 2013, 173.

ACKNOWLEDGMENTS

UFPB, PPGQ-UEPB, CNPq, CAPES,



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Estudo de restrições cross-linking através de dinâmica molecular coarse-grained.

Diego J.P. de Carvalho (PG)¹, Leandro Martínez (PQ)¹.

diego.pimenta.carvalho@gmail.com; leandro@iqm.unicamp.br

¹ Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Proteína, Cross-linking, Coarse-grained.

INTRODUÇÃO

Uma abordagem atualmente utilizada nos métodos computacionais de determinação estrutural de proteínas é agregar restrições de distância, obtidas por experimento de cross-linking (XL) aos cálculos de potenciais do campo de força. Entretanto, não são todas as restrições encontradas nesses experimentos que são úteis para otimizar o processo de determinação, uma vez que nem todas elas são satisfeitas na estrutura cristalográfica pois também podem ser reflexo da variabilidade conformacional em solução ou até mesmo de erros experimentais.

Este projeto tem como objetivo, através de simulações coarse-grained, interpretar de dados de experimentos que cross-linking, com o intuito de melhor entender as restrições de distância encontradas pelo método.

MÉTODOS

Abordagem do tema:

- Amostragem de conformações estruturais da SalBIII através da dinâmica molecular coarse-grained em GROMACS^{1,3}.
- Verificação da satisfação ou não das restrições oriundas do experimento de cross-linking por meio de distâncias topológicas, TopoLink².
- Interpretação estatística e termodinâmica dos resultados.

RESULTADOS

A estrutura equilibrada, conformação inicial da dinâmica interpretada, satisfaz 24 das restrições de distância propostas pelo experimento de XL. Entretanto, como mostra a Figura 1, nos primeiros 100 nanossegundos da simulação há um aumento de praticamente 80% no número de restrições satisfeitas pelo ensemble de conformações.

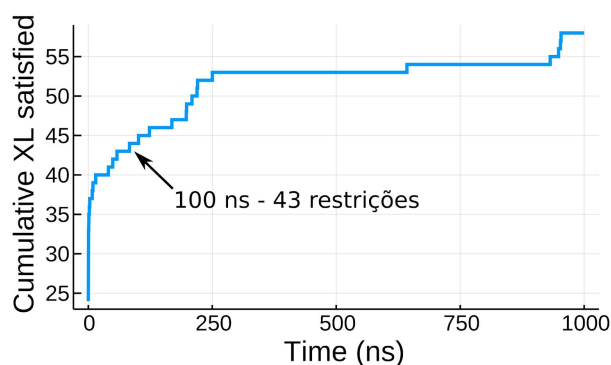


Figura 1. Gráfico de satisfações cumulativas de restrições cross-linking por tempo de simulação.

Pontualmente, observamos uma conformação, por volta de 30 ns, que registra 29 satisfações. Sendo este número composto de 7 novas restrições e outras 22 comuns em relação a conformação inicial.

CONCLUSÕES

Constatou-se que há um maior número de satisfações de restrições cross-linking nas conformações encontradas na dinâmica molecular. Não só um maior número mas as restrições satisfeitas também diferem, ou seja, ao longo da simulação podemos validar a coerência das restrições estipuladas pelo experimento de cross-linking.

REFERÊNCIAS

- 1 Darré, L. *et al.* SIRAH. *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 723–739 (2015).
- 2 Ferrari, A. J. R. *et al.* TopoLink. *Bioinformatics* 1–2 (2019). doi:10.1093/bioinformatics/btz014
- 3 J. M. Abraham *et al.* (2019), GROMACS manual.
- 4 Bezanson, J., Edelman, A., Karpinski, S. & Shah, V. B. *Julia. SIAM Rev.* **59**, 65–98 (2014).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro da CAPES (Processo 88882.329146/2010-01), da FAPESP (Processo 2010/16947-9, 2013/05475-7, 2013/08293-7, 2018/14274-9) e os recursos do CCES - Unicamp.

Estudo das reações dos produtos primários de decomposição da glicina no meio interestelar (ISM)

Diego Nascimento de Jesus (IC),¹ Neubi Francisco Xavier Junior (PG),¹ Glauco F. Bauerfeldt (PQ)^{1*}.

diego.n.jesus@gmail.com; bauerfeldt@ufrj.com

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ.

Palavras Chave: Glicina, Decomposição, Mecanismo de Reação, Espaço Interestelar, ISM.

INTRODUÇÃO

Atualmente, o estudo de fenômenos interestelares vem acompanhado de novos questionamentos que movem a comunidade científica. Uma destas questões, ainda em estudo, lida com a relação entre a detecção de aminoácidos em amostras de meteoritos e cometas¹ com o surgimento da vida na Terra prebiótica. A presença da glicina, o mais simples dos aminoácidos, no meio interestelar (ISM) é muito estudada, tendo sido crescente o número de trabalhos propondo rotas de formação para tal.² Em trabalhos anteriores, uma descrição teórica da decomposição da glicina e seus caminhos de reação preferenciais, assim como seus principais produtos e coeficientes de velocidade foram reportados.³ O objetivo deste trabalho é propor um mecanismo de reações que leve os produtos primários de decomposição da glicina até as espécies químicas fundamentais e abundantes no ISM.

MÉTODOS

Cálculos de otimização de geometrias e de frequências vibracionais das espécies envolvidas, bem como os pontos de sela das reações e seus respectivos caminhos de reação, obtidos pelo algoritmo IRC, foram realizados no programa *Gaussian09*. Foi adotada a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), especificamente utilizando o funcional M06-2X, com a base aug-cc-pVTZ.

RESULTADOS

Pontos de sela foram identificados para as reações de isomerização, decomposição unimolecular e bimoleculares. Reações de dissociação unimolecular foram tratadas por potenciais de Morse. As reações estudadas (R1-R11), assim como a barreira de energia (ΔE , calculada pela diferença de energia entre o ponto de sela e o(s) reagente(s) para as reações de decomposição unimolecular e reações bimoleculares ou como a diferença de energia entre produtos e o reagente, no caso de dissociações unimoleculares) são reportadas na **Tabela 1**. O mecanismo de decomposição proposto, partindo dos produtos primários da glicina, está sendo mostrado na **Figura 1**.

Tabela 1. Reações propostas nesse trabalho e as Barreiras de energia (ΔE , kcal mol⁻¹) obtidas em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ.

Reações	ΔE (kcal mol ⁻¹)
R1 CH ₂ NH ₂ → CH ₃ NH	43,16
R2 CH ₃ NH → CH ₃ + NH	76,42
R3 CH ₃ + NH → CH ₄ + N	2,53
R4 CH ₃ NH ₂ → CH ₂ NH ₂ + H	90,30
R5 CH ₃ NH ₂ → H ₂ + CH ₂ NH	103,85
R6 NCH ₂ NH ₂ → NH + CH ₂ NH	65,21
R7 CH ₂ NH → HCN + H ₂	96,10
R8 NH ₃ → NH ₂ + H	105,17
R9 NH ₂ + H → NH + H	90,31
R10 HOOC → CO + OH	26,36
R11 HOOC → CO ₂ + H	0,29

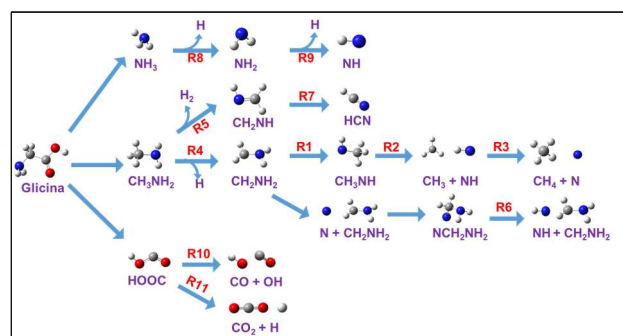


Figura 1. Mecanismo de decomposição partindo dos produtos primários da glicina NH₃, CH₃NH₂ e HOOC.

CONCLUSÕES

Através da descarboxilação da glicina, neste mecanismo, espécies reativas como H e N são formadas juntamente com CH₄ e CO₂. Outros caminhos de reação propostos geram outros produtos também identificados no ISM (HCN e NH), complementando assim, o mecanismo de decomposição da glicina no ISM.

REFERÊNCIAS

- 1 K. Kvenvolden, J. Lawless, K. Pering *et al.* Nature, 1970, 228, 923–926.
- 2 R.T. Garrod. ApJ, 2013, 765:60.
- 3 N. F. Xavier Junior, L. Baptista, G. F. Bauerfeldt. MNRAS, 2019, 486, 2153-2164.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelo suporte ao projeto e ao LCQ pela amizade, boa convivência e troca de ideias.

Non-covalent Interactions in Noble Gas-Methanol Complexes from SAPT calculations

Diullio P. dos Santos (PG),¹ Lúcio R. Vieira (PG),¹ Mateus R. Barbosa (PG),¹ Daniel F. Scalabrini Machado (PQ),¹ Heibbe C. B. de Oliveira (PQ).^{2,*}

diullio@hotmail.com; heibbe@ufg.br

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF; ²Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO.

Palavras Chave *Curva de energia potencial, metanol, gases nobres, SAPT, constantes espectroscópicas.*

INTRODUCTION

Accurate *ab initio* calculations can provide crucial information concerning the physical-chemical nature of the potential energy surfaces governing the formation of systems that interact non-covalently. In this work, a theoretical study was carried out based on SAPT (Symmetry-Adapted Perturbation Theory) calculations and the solutions of the nuclear Schrödinger equation to investigate the electronic, rovibrational and thermodynamic properties of Gn-CH₃OH complexes (Gn=He, Ne, Ar and Kr). We selected three representative interaction sites between the Gn atom and CH₃OH as shown in Fig. 1

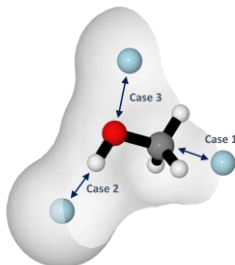


Figure 1. Interaction sites in the CH₃OH-Gn complexes theoretically investigated.

METHODS

Potential energy curves were computed at different orders of perturbation in the SAPT sense: SAPT₀, SAPT₂, SAPT₂₊ and SAPT₂₊₍₃₎ using the Ahrlich's basis set aug-cc-pVDZ and aug-cc-pVTZ. All SAPT calculations were performed using the PSI4 program.

RESULTADOS

Potential energy curves for the interaction were performed to determine both the potential energy minima and its position, as shown in Fig. 2. SAPT calculations revealed that London dispersion forces, E_{disp} , are the most dominating component (Fig. 3).

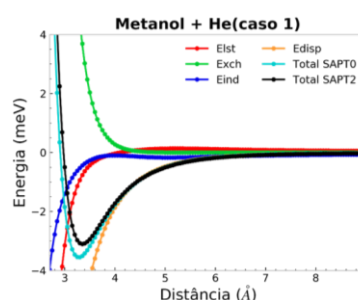


Figure 2. SAPT₂₊₍₃₎ potential energy curve for the He-CH₃OH complex for case 1.

It is noteworthy to mention that steric repulsions, E_{xch} , nearly compensate E_{disp} . Hence, the apparently less important induction, E_{ind} , and electrostatic, E_{lst} , contributions play a significant role to render attractive contacts between methanol and the Gn's.

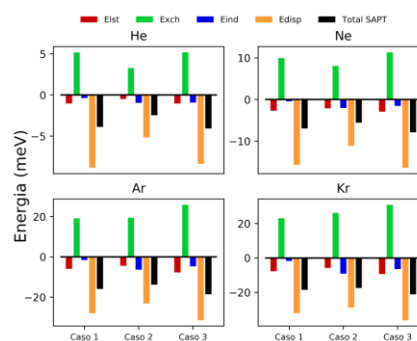


Figure 3. SAPT₂₊₍₃₎/aug-cc-pvTZ energetic components for the Gn-CH₃OH complexes at the equilibrium distance.

CONCLUSÕES

SAPT method revealed the nature of the stabilizing forces on the investigated van der Waals adducts.

REFERENCES

¹ R. Parish et al., JCTC, 2017, 13. 3185-3197.

ACKNOWLEDGEMENTS

UnB, CNPq, CAPES.

Determination of the autoignition rates of cyclopentane-peroxyl and cyclopentene-peroxyl.

Douglas C. G. Neves (IC)¹, João G. S. Monteiro (PQ)^{1*}, André G. H. Barbosa (PQ).¹
douglas cristiano@id.uff.br; joao_guilherme@id.uff.br

¹Laboratório de Química Teórica, Universidade Federal Fluminense – Niterói-RJ – Brasil

Keywords: Autoignition, Alkylperoxy, H-transfer, TST, Tunneling, Branching ratio

INTRODUCTION

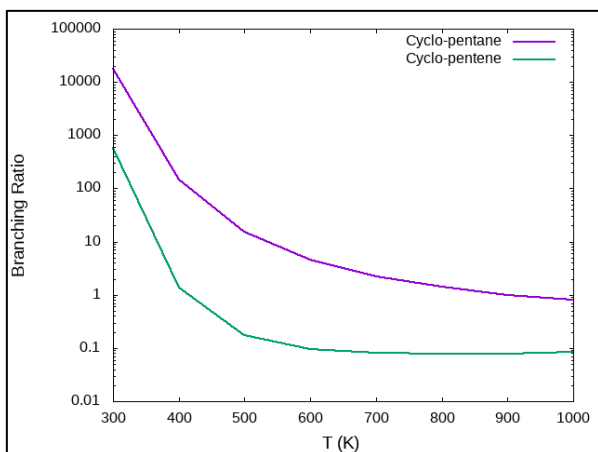
One of the most important kind of intermediates in hydrocarbon autoignition chemistry is the organic peroxide radicals ROO• formed by the attack of O₂ to R•. The ROO• can decompose into an alkene and HO₂• radical or isomerize to •QOOH through an intramolecular H-transfer channel. This last species can undergo several propagation or chain-branching reaction channels. In a previous study, the reaction rate of the peroxides of n-heptane and isooctane were calculated and compared.¹ The present work focus on the chemistry of cyclic ROO• (R=C₅H₉, C₅H₇). Our purpose is to investigate the effect of the cyclic chain and unsaturation on the kinetic of these radicals.

METHODS

Reactant, product, saddle-point geometries and Hessians were calculated by DFT M08-SO/6-31G(d,p) and M08-SO/6-311+G(2d,p) using the GAMESS package. Reaction rate constants were determined by conventional transition state theory with asymmetric Eckart tunneling correction.

RESULTS

The branching ratio between intramolecular H-transfer and HO₂ elimination reactions is shown in the figure below as function of temperature. This ratio was correlated to the autoignition propensity.¹



In the following table, the values of ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger are shown for the reactions of the cyclic and C₅H₇OO• and C₅H₉OO•. The terminology used to classify the H-transfer reaction is standard and described elsewhere¹. The reactions marked with “*” are those in which the peroxy group attacks a hydrogen attached to an unsaturated carbon.

Reaction	ΔH^\ddagger (Kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol)
Cyclopent-1-ene peroxy		
1,3s	0	0
1,4s	39,29	-2,43
1,5s*	71,18	-4,63
Cyclopent-2-ene peroxy		
1,3s	42,17	-0,06
1,4s*	43,58	-3,26
1,5s*	52,20	-5,86
Cyclopent-3-ene peroxy		
1,3s	45,50	-0,11
1,4s	30,84	-3,79
1,5s*	72,96	-5,77
Cyclopentane peroxy		
1,3s	35,51	-4,51
1,4s*	31,07	-2,53
1,5s	28,20	-6,88

CONCLUSIONS

The largest observed ΔH^\ddagger is for the H-transfer 1,5s* in cyclopent-1-ene peroxy. The □ 1,3s reaction in cyclopent-3-ene peroxy yields ketone and liberates hydroxyl radical. The total branching ratio curve indicates that the autoignition propensity of cyclopentane is higher than cyclopentene.

REFERENCES

¹J.G.S. MONTEIRO, *et al*, J. Phys. Chem. A, 2018, 122, 610

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge UFF and CENPES/PETROBRAS.



Nucleação atmosférica de ácido metanossulfônico e amônia: um estudo via teoria do funcional da densidade

Douglas S. Gonçalves (PG),^{1*} Puspitapallab Chaudhuri (PQ).¹

douglasgoncalves@ufam.edu.br; puspito@ufam.edu.br

¹Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas, Manaus-AM

Palavras Chave: Aerossol, Ácido Metanossulfônico, DFT, Espalhamento Rayleigh.

INTRODUÇÃO

Aglomerados moleculares fortemente ligados por ligação de hidrogênio são extremamente importantes no processo de formação dos aerossóis atmosféricos. Os aerossóis podem ser produzidos e emitidos por fontes naturais ou antropogênicas e uma de suas formas de produção na atmosfera é através de reações físico-químicas e formação de aglomerados. Os aerossóis influenciam direta e indiretamente o clima, tanto no âmbito local como global, implicando em sérias consequências nos ecossistemas, ciclos naturais de chuvas e secas, dentre outros. Os aerossóis interagem com radiação solar, espalhando e absorvendo luz, além de atuarem como núcleos de condensação de nuvens. No presente trabalho, estudamos os aglomerados moleculares de ácido metanossulfônico (MSA) com amônia (NH₃) estabilizados via formação de ligação de hidrogênio, uma vez que este é o primeiro passo no processo de formação dos aerossóis atmosféricos. Buscamos analisar a interação do MSA (CH₃SO₂OH) com NH₃, um dos precursores de nucleação atmosférica.^{1,2,3}

MÉTODOS

Os cálculos de otimização geométrica e das propriedades eletrônicas dos aglomerados formados por ácido metanossulfônico e amônia e as moléculas isoladas foram realizados usando teoria do funcional da densidade (DFT) através do programa Gaussian 09.⁴ Para a realização dos cálculos foi utilizado o funcional M06-2X junto de dois conjuntos de funções base, aug-cc-pVTZ e 6-31++G(d,p). O parâmetro de Rayleigh para espalhamento elástico de luz é calculado em termos de polarizabilidade e anisotropia de polarizabilidade.

RESULTADOS

Tabela 1. Variação dos valores de energia de ligação, energia livre e entalpia (kcal/mol) e parâmetro de Rayleigh (UA) usando dois modelos - B1:M062X/6-31++G(d,p) e B2:M062X/aug-cc-pVTZ.

	ΔE	ΔG	ΔH	$\mathfrak{R}_n \times 10^3$
MSA+ NH ₃	-16,31	-7,12	-17,03	134,23
B1 MSA+ 2NH ₃	-27,64	-7,83	-29,37	204,35
MSA+ 3NH ₃	-40,54	-11,86	-42,66	289,24
MSA+ NH ₃	-13,83	-4,78	-14,46	152,78
B2 MSA+ 2NH ₃	-22,96	-3,29	-24,58	232,67
MSA+ 3NH ₃	-33,75	-5,33	-35,66	330,18

CONCLUSÕES

A estabilidade dos aglomerados é confirmada pelos dados de energia da tabela 1, o que indica uma maior estabilidade dos tetrâmeros nos dois modelos. O parâmetro de espalhamento de luz normal (\mathfrak{R}_n) indica um grande aumento na eficiência dos aglomerados em espalhar radiação solar, quando comparado com o MSA isolado. Durante a apresentação de pôster mostraremos outros dados relevantes a respeito das propriedades elétricas e estruturais.

REFERÊNCIAS

- ¹J. H. Kroll, J. H. Seinfeld, Atmospheric Environment, 2008, 42. 3593-3624.
- ²Y.-P. Zhu et al., The Journal of Physical Chemistry A, 2014, 118. 7959-7974.
- ³J. Elm et al., Molecular Physics, 2016, 115.2168-2179.
- ⁴M. J. Frisch et al., GAUSSIAN 09, Rev. A.02, Gaussian Inc. Wallingford, CT, 2016.

AGRADECIMENTOS

UFAM, USP, CNPq, CAPES



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Estados rotacionais para multipletos de hádrons

¹Douglas L. Bernardo (PG), ²Alice M. S. Almeida (IC), ²Cristiano C. Bastos (PQ), ¹Antonio C. Pavão (PQ).

profdouglaslopesb@gmail.com

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE; ²Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE.

Palavras Chave: Multipletos de hádrons, Massa e raio de hádrons, Estados rotacionais.

INTRODUÇÃO

As centenas de hádrons identificados experimentalmente ainda carecem de uma descrição teórica mais consistente em relação à identificação de números quânticos, determinação das massas e suas dimensões [1-3]. A partir do modelo do rotor esférico não-rígido utilizado por Pauling, desenvolvemos uma descrição de multipletos de bárions e mésons [4] que permite o cálculo preciso de massas e tamanhos dessas partículas.

MÉTODOS

As massas dos multipletos de hádrons foram obtidas como diferentes estados do rotor esférico não-rígido:

$$E_{rot}(MeV) = a\{J_0(J_0 + 1) - b\} - c\{J_0(J_0 + 1) - b\}^2$$

onde $a = \hbar^2/8\pi^2mr^2$, $b = J(J+1)$, $c = \hbar^4/2km^2r^6$, sendo J_0 o número quântico rotacional, m a massa e r o raio associado à partícula e k é o número quântico radial. Com essa expressão, além das massas, ainda foi possível calcular o raio das partículas.

RESULTADOS

Os multipletos foram organizados com base na semelhança entre a massa experimental e a calculada pelos níveis rotacionais. Por exemplo, os estados rotacionais do N(1440) formam o multipletto N(1520), N(1860), N(2190), N(2220) e N(2700), cujas massas estão determinadas, como mostrado na Tabela 1, e ainda sugerem a existência de uma nova partícula N(2582). No caso do méson K(3100), que ainda não possui J^P , nosso modelo sugere 5^+ ou 6^- . O modelo também permite o cálculo do raio das partículas. Assim, usando o raio do próton de 0,87 fm, encontramos 0,84 fm para o raio do nêutron, o que indica que é uma partícula menor do que o próton.

Tabela 1. Massa e raio dos multipletos de hádrons

J^P	$(r=0,87)$ p(938)	$(r=0,87)$ p(938)	$(r=0,53)$ N(1440)	M_{calc}	$(r=0,51)$ N(1710)	M_{calc}	$(r=0,56)$ N(1880)	M_{calc}	$(r=0,36)$ N(2100)
1/2 ⁺	1018	1025	N(1520)	1580	N(1875)	1837	N(2120)	2115	2205
5/2 ⁺	1139	1156	N(1860)	1797	N(2000)	2027	-	2482	2355
7/2 ⁺	1285	1315	N(2190)	2062	-	2248	-	2949	2511
9/2 ⁺	1430	1478	N(2220)	2340	-	2458	-	3465	2618
11/2 ⁺	1544	1614	-	2582	N(2600)	2598	-	3969	-
13/2 ⁺	1590	1684	N(2700)	2730	-	2600	-	4384	-
J^P	$\pi^0(139)$	$\pi^0(135)$	$\pi^0(135)$	M_{calc}	$\pi(1300)$	M_{calc}	$(r=0,41)$	M_{calc}	$\pi(1800)$
0 ⁺	$(r=0,67)$	$(r=0,67)$	$(r=0,67)$	$(r=0,49)$	$(r=0,49)$	$(r=0,49)$	$(r=0,41)$	$(r=0,41)$	$(r=0,45)$
1 ⁺	-	763	-	781	$\pi_1(1400)$	1423	$\pi_1(1600)$	-	1884
2 ⁺	$\pi_2(2100)$	2010	$\pi_2(2100)$	2074	$\pi_2(1670)$	1660	$\pi_2(1880)$	1882	2040
3 ⁺	-	3877	-	4012	-	1991	-	2275	2239
4 ⁺	-	6362	-	6591	-	2388	-	2744	2444
5 ⁺	-	9461	-	9807	-	2812	-	3241	2600
6 ⁺	-	13168	-	13335	-	3215	-	3708	2641
J^P	$K^*(494)$	$K^0(498)$	$K(1460)$	M_{calc}	$K(1830)$	M_{calc}	$(r=0,44)$	M_{calc}	$(r=0,50)$
0	$(r=0,56)$	$(r=0,60)$	$(r=0,49)$	$(r=0,46)$	$(r=0,46)$	$(r=0,46)$	$(r=0,44)$	$(r=0,44)$	$(r=0,50)$
1+	745	714	$K_1(1650)$	1569	$K(1630)?$	1584	$K_1(1270)$	1270	1205
2-	1243	1144	$K_2(1770)$	1777	$K_2(1820)$	1822	$K_2(1580)$	1580	$K_2^*(1430)$
3+	1981	1780	-	2062	-	2152	-	2023	1741
4-	2948	2610	-	2391	$K_4(2500)$	2541	-	2569	2106
5+	4130	3620	-	2722	-	2947	$K(3100)?$	3181	2484
6-	5508	4792	$K(3100)?$	3001	-	3315	-	3813	2821

CONCLUSÕES

O modelo de hádrons baseado no espectro rotacional permite classificar essas partículas, calcular suas massas, suas dimensões e identificar seus números quânticos. Essas informações levam a uma descrição mais completa do emaranhado zoológico dessas partículas fundamentais da natureza.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Eichmann, *Phys. Rev. D*, 2018, 94. 094033.
- [2] Z. Shah, K. Gandhi, A. K. Rai, *Chinese Phys. C*, 2019, 43. 034102.
- [3] M. Tanabashi *et al.*, *Phys. Rev. D*, 2018, 98. 030001.
- [3] L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1966, 56. 1676.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Universidade Federal Pernambuco (UFPE).

Modelagem SIMCA e QSAR-3D de compostos monoterpênicos no planejamento racional de larvicidas contra o mosquito *Aedes aegypti*.

Edilson B. Alencar Filho (PQ),^{1*} Ieda M. Santos (PG),¹ Thiego G. C. Carvalho (IC).¹ João P. A. Gomes (IC).¹

edilson.beserra@univasf.edu.br

¹Colegiado de Farmácia, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Petrolina-PE

Palavras Chave: SIMCA, QSAR-3D, Monoterpenoides, *Aedes aegypti*, Planejamento Racional, Química Medicinal Teórica.

INTRODUÇÃO

As infecções virais Dengue, Zika e Chikungunya são importantes problemas de saúde pública, transmitidas através do mosquito *Aedes aegypti* (SECRETARIA DA SAÚDE, 2016).

Substâncias com ação larvicida tem sido empregadas para o controle do mosquito. Pesquisas recentes tem buscado desenvolver novos agentes mais potentes e com menor risco ambiental, a partir de fontes naturais (SANTOS, 2010; SANTOS, 2011).

Apresentamos neste trabalho uma associação de técnicas da Químioinformática para o planejamento racional de compostos com potencial larvicida em *Aedes aegypti*, baseada em compostos monoterpênicos relatados na literatura.

MÉTODOS

As Estruturas de 55 compostos monoterpênicos (Scotti et al., 2014) foram inicialmente construídas (ACD/ChemSketch) e otimizadas (DFT-B3LYP/6-31+(d), Gaussian®).

A atividade larvicida foi convertida para **pic₅₀** (**-Log(IC₅₀)**) e definidas: **MA** - moléculas mais ativas (total 30) e **MI** - moléculas menos ativas (total 25) (valor de corte **pic₅₀ = 3,0**).

Descritores foram obtidos no programa Dragon®. Coeficientes de Variação foram calculados para cada conjunto MA e MI isoladamente, selecionando variáveis com $1,0 < CV < 2,5$. O teste de Mann-Whitney foi posteriormente aplicado, selecionando variáveis com diferenças significativas entre conjuntos. 5 variáveis finais foram analisadas por PCA e modelagem SIMCA, usando 80% das ativas no conjunto treino (programa Statistica®).

Para o QSAR-3D, foi usado o programa Open3Dqsar. O alinhamento se deu com base no composto 15, o mais ativo da série. Foram calculados mapas eletrostáticos e de Van der Waals, gerando uma análise com bons parâmetros de validação.

RESULTADOS

A SIMCA apresentou 87,5% de acertos no conjunto teste (32 compostos), com as variáveis

MLogP, R8u, nCt, Eta_sh_x, ChiA_Dz(Z). O QSAR-3D gerou $R^2 = 0,77$; $Q^2_{loo} = 0,56$; $Q^2_{ext} = 0,79$.

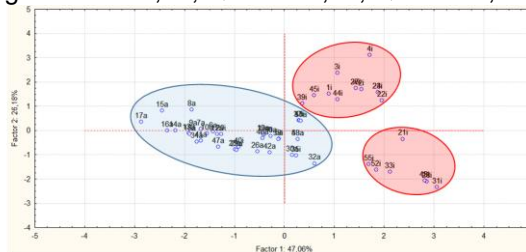


Figura 1: PCA geral com 5 variáveis: ativos (azul) e inativos (vermelho).

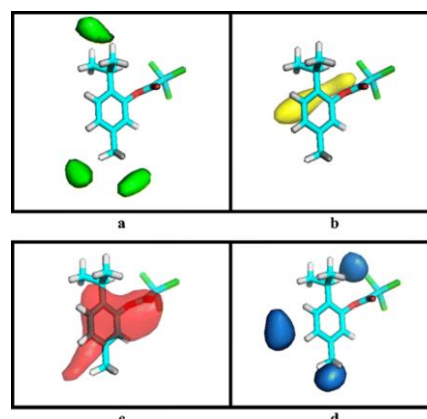


Figura 2: Isosuperfícies QSAR-3D estéricas (a,b) e eletrostáticas (c,d).

CONCLUSÕES

As análises em conjunto apontam que monoterpênicos mais lipofílicos, menos ramificados (carbono terciário), com padrão de substituição 1,4 em anel sem átomos eletronegativos, tendem a ser mais ativos, orientando futuros testes de bancada.

REFERÊNCIAS

- SECRETARIA DA SAÚDE, Estado da Bahia, disponível em: http://www.saude.ba.gov.br/novoportal/index.php?option=com_content&id=9496&Itemid=17, acessado em 22 de fevereiro de 2016.
- S. R. L. SANTOS et al., Vector-Borne and Zoonotic Diseases, 2010, 10, 1049-1054.
- S. R. L. SANTOS et al., Chemosphere, 2011, 84, 150-153.
- L. SCOTTI et al., Medicinal Chemistry, 2014, 10, p. 201-210.

AGRADECIMENTOS

UNIVASF, CNPq, CAPES, FACEPE, CENAPAD-UFC

On the Ruhemann's Purple electronic spectrum: the role of torsion angle and coordination with Zn(II).

Gerlânia F. Rodrigues (IC)¹, Eduardo C. Aguiar (PG)^{1*}

castro.eduardo@gmail.com

¹ Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Serra Talhada-PE;

Keywords: *Ruhemann's Purple*, *Coordination compounds*, *DFT*, *electronic spectrum*, *electronic transitions*.

INTRODUCTION

The Ruhemann's Purple, RP, (Figure 1) is a colored compound formed by ninhydrin specific reaction with primary and secondary amines. This reaction is widely applied in forensic sciences for developing latent fingerprints. The post-treatment with metal salts increases contrast, stability and color changes and intensification of the revealed fingerprint.¹ The photoluminescent variation is associated with decreasing of the RP tilt angle, θ (Figure 1). Carneiro Neto et al.² results show that *chloro* ligands coordinated along with RP have an important role in the electronic spectrum (ES) and stability of [EuRP₂Cl_x(OH)₂]_v complexes.

In this sense, this work aims to evaluate the ES of the RP isolated, with tilt angle variation and within Zn(II) complexes reported on literature: [ZnRPCl₂]⁻² (1), [ZnRPCl(MeOH)]⁻¹ (2) and [ZnRP₂] (3).³

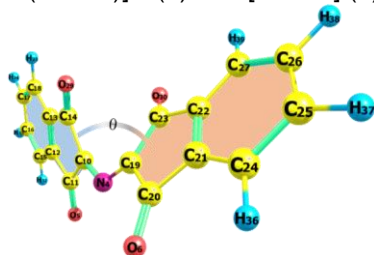


Figure 1. RP structure and tilt angle (θ) representation.

METHODS

All geometries were fully optimized and its harmonic frequencies calculated with B3LYP/6-311++G(d,p) and ECP LANL2DZ for Zn(II). The ES was calculated on optimized geometries with TD-DFT approach at the same level of theory. The tilt angle was scanned with 5° steps from 0° to 90°. All calculations were performed on the Gaussian 09 program.

RESULTS

The calculated complexes are in good agreement with the experimental ones³ with maximum RMSD 0.145 Å and 8° for bonds length and angles in the coordination polyhedron. The isolated RP ES presents two main bands formed by $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions at (A) 626 nm (HOMO \rightarrow LUMO) and (B) ~400 nm

(composed mainly by HOMO-1 \rightarrow LUMO) and $\theta = 40.5^\circ$. The tilt angle scan shows that B band is more sensible to θ variation than A band due to HOMO energy decrease as RP becomes planar.

The complexation leads to a B band blueshift of 120, 151 and 157 nm for 1, 2 and 3, respectively (Table 1). The literature reports 90 nm blueshift for ZnRP complexation imputed to RP planarity increasing, but 6.5° tilt angle leads to a calculated shift of 61 nm.

Table 1. B band wavelength, observed shift after complexation (Obs.) and expected shift due to torsion (Expec.), all these values in nm; tilt angle and calculated relative complexation energy (E_{rel}) in kJ mol⁻¹.

	B band	Obs.	Expec.	θ (°)	E_{rel}
1	506	120	33	25.5	0.00
2	475	151	41	19.6	174.91
3	469	157	48	17.9	277.62
Exp.	480	90	61	6.5	-

The larger shift observed in complexes is not associated only with RP tilt angle, but also to LLCT bands since the chlorine non-bonding orbitals participate in the HOMO complex orbital of 1 and 2 while the LUMO is mainly located in RP ligand. Complex 3 spectrum shows RP HOMO \rightarrow LUMO transitions under zinc influence in geometry and charge transfer.

From Table 1, one may observe that the experimental complex is closest to 1 than 3, considering a methanol solution with RP and ZnCl₂ due stability and the shift of B band.

CONCLUSIONS

Our results suggest that 1 is the main compound formed on RP post-treatment with ZnCl₂ and clarify the importance of *chloro* ligands in blueshift ES of ZnRP complexes rather than just of the tilt angle interpretation reported in the literature³.

REFERENCES

- 1 DAVIES, P. J. et al. *Forensics Sci.*, 1995, **2**, 565;
- 2 NETO, Albano N. Carneiro et al. *J. Lumin.* 2018, **201**, 451;
- 3 DAVIES, P. J. et al. *Acta Cryst. C*, 1995, **51**, 1802.

ACKNOWLEDGMENT

PRPPG/UFRPE, LQC/UEPB/UFPB.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

DFT Study of [VO(Hmal)(bipy)].H₂O – a Potential Catalyst for Bromination reactions

Lucas Gian Fachini (IC),¹ Rúbia Camila Ronqui Bottini (PG),¹ Giovana Gioppo Nunes (PQ),¹ Eduardo Lemos de Sá (PQ).¹

lgfachini@ufpr.br

¹Departamento de Química, UFPR, Centro Politécnico, P. Box 19081, 81531-990-Curitiba/PR/Brasil

Keywords: DFT, Vanadium Complexes, Bromoperoxidases, M062X, B3LYP

INTRODUCTION

Vanadium complexes have been employed as functional and structural models of the active site of vanadium-dependent bromoperoxidases enzymes.¹ The complex of oxovanadium (IV) with the ligands 2,2-bipyridine and D, L-malate, [VO(Hmal)(bipy)].H₂O which we call from now on (**A**), has VO and VN type bonds and can, therefore, mimics the active site of these enzymes. Electronic and spectroscopic properties of **A** are being investigated by our research group alongside with Density Functional Theory (DFT) aiming to clarify structural and catalytic behavior. This present work compares theoretical and experimental data, focusing on the reliability of two functionals for predictions of such properties.

METHODS

A was modeled performing DFT calculations - M062X and B3LYP functionals were used alongside with LANL2DZ² and 6-31+G(d,p) basis sets - starting from experimental crystallographic data followed by a molecular geometry optimization with Gaussian09.³ This compound had its geometry optimized using the polarizable conductor calculation model with water as the solvent for both functionals. After the optimization, vibrational and Time-Dependent DFT calculations were performed aiming to get IR and UV-Vis spectra.

RESULTS

Experimental and theoretical IR and UV-Vis spectra for compound **A** are shown in Figures 1 and 2, respectively.

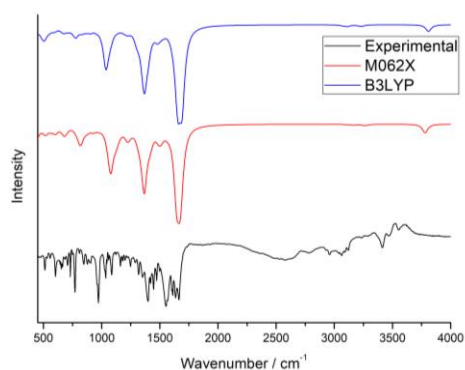


Figure 1: Theoretical and Experimental IR Spectra for **A**.

It can be pointed from Figure 1 that B3LYP and M062X are good approaches for simulating vibrational spectra for **A**, with no significant disagreement due to which basis set is chosen.

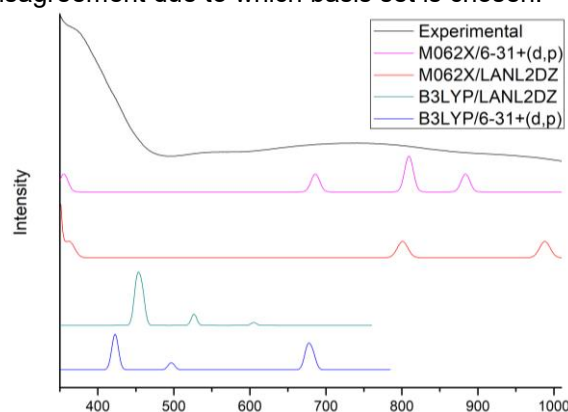


Figure 2: Theoretical and Experimental UV-vis Spectra for **A**.

As can be seen in Figure 2, the experimental line shows that compound **A** presents an intense signal at 373 nm and weak ones around 730 nm with distortions appearing from 550 to 920 nm. These signals correspond mainly to charge transfers from methal-malate moiety to methal-bipyridine π^* orbital. Predictions with M062X are more accurate than those got with B3LYP. Results with 6-31+G(d,p) are in better agreement than those got with LANL2DZ, probably due to the fact that this basis set accounts the effect of every electron, unlike LANL2DZ that is an effective core potential basis set.

CONCLUSIONS

M062X and B3LYP are good and somewhat reliable functionals for IR spectra calculations, however, they are far less consistent when the subject is electronic transitions. Wider benchmark tests are needed in order to reproduce and predict electronic spectra from compounds like [VO(Hmal)(bipy)].H₂O.

REFERENCES

- ¹CRANS, D.C.; CHATTERJEE, P.B. Vanadium Biochemistry. Elsevier Ltd., 2013.
- ²J. Chem. Phys., v. 82, n. 1, p. 299-310, 1985.
- ³Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

Acknowledgments

UFMS – Dep. Química, CAPES, UFPR, Fundação Araucária.

Fullerides A_2BC_{60} supercondutores de alta temperatura crítica

Renato C. da Silva (PG),^{1,2*} Eduardo V. S. dos Anjos (IC),³ Cristiano C. Bastos (PQ),³ Antonio C. Pavão (PQ).¹

eduardo.anjos@ufrpe.br; natocezar@gmail.com

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE; ²Instituto Federal Sertão Pernambucano, Ouricuri-PE; ³Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco de Pernambuco, Recife-PE.

Palavras Chave: Supercondutividade, Fullerides, Modelos QSAR, Cálculos DFT.

INTRODUÇÃO

A teoria BCS descreve a supercondutividade em metais e ligas metálicas, prevendo a temperatura crítica (T_C) a um máximo em torno de 30 K.¹ Com o desenvolvimento de supercondutores *high- T_C* ($T_C > 30$ K) foram necessárias extensões à teoria BCS.² Para a classe de supercondutores *fullerides* A_2BC_{60} (A,B=metais alcalinos e complexos metálicos) apresentamos uma extensão da teoria BCS³ onde correlacionamos propriedades estruturais e eletrônicas dos *fullerides* para o cálculo da T_C .

MÉTODOS

A equação da T_C na teoria BCS traz uma relação entre a densidade eletrônica no nível de Fermi ($N(0)$) e o acoplamento elétron-fônon (V_0):

$$120e^{\frac{-1}{N(0)V_0}}$$

Em nosso modelo, $N(0)$ e V_0 são associados com propriedades estruturais e eletrônicas, como energias dos orbitais de fronteira do cristal, parâmetro de rede e energia de ionização dos metais alcalinos e seus complexos. Tais propriedades são obtidas através de cálculos DFT para os átomos e modelos de cluster dos cristais. Análises QSAR e de Regressão Linear Múltipla segundo o modelo matemático $b_0 + b_1(X_1)^{\beta_1} + b_2(X_2)^{\beta_2} + \dots + b_k(X_k)^{\beta_k}$, permitem o cálculo de $N(0)V_0$ a partir destas propriedades.

RESULTADOS

A QSAR indicou que o melhor ajuste envolve o parâmetro de rede (a), o *gap* HOMO-LUMO (Δ^*), o volume do cristal (V), a energia de ionização (I) dos metais alcalinos ou seus complexos, segundo a seguinte expressão:

$$N(0)V_0 = b_0 - \frac{b_1}{a} \left(\frac{\Delta^*}{V}\right)^2 - b_2 I$$

onde, os fatores de escala ajustados b_0 , b_1 e b_2 foram respectivamente 2, 2046247 e 0,126. Esta equação fornece $R = 0,995$, $R^2 = 0,991$, $s = 0,03$, $F(2,9) = 488,24$, validados segundo os critérios R e

$R^2 \sim 1$, $s < 0,05$, $F(2,9) > 4,26$ apresentando um grau de confiança de 95-99%. Prevemos que os cristais de metais alcalinos solvatados como $(H_2O)_4Cs_{21}(C_{60})_{14}$ ($T_C \sim 50$ K) e $(H_2O)_4Na_{21}(C_{60})_{14}$ ($T_C \sim 48$ K) apresentam uma T_C bem superior ao limite atual para os *fullerides* (Cs_3C_{60} $T_C = 35$ K).

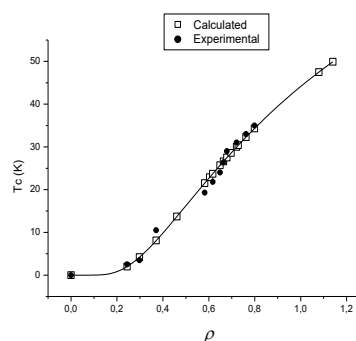


Figura 1 - T_C calculada e experimental para cristais *fullerides* já sintetizados e aqui propostos

CONCLUSÕES

Usando uma extensão da teoria BCS através de uma análise multivariada de propriedades estruturais e eletrônicas dos metais alcalinos, seus complexos e dos cristais, calculamos a temperatura crítica de *fullerides* tipo A_2BC_{60} em bom acordo com dados experimentais e ainda prevemos novos *fullerides* de alta temperatura crítica onde o metal alcalino é solvatado com moléculas de NH_3 , CH_3NH_2 e H_2O .

REFERÊNCIAS

- Bardeen J, Cooper LN, Schrieffer JR (1957) Theory of Superconductivity. *Physical Review* 108:1175–1204.
- Eliashberg GM (1960) Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Soviet Physics JETP* 11:696-702.
- Silva RC, Bastos CC, Pavão AC (2019) High- T_C fullerides. *Physica C: Superconductivity and its applications*. 561:13–17.

AGRADECIMENTOS

CAPES, CENAPAD-SP



Estados Eletrônicos do Ânion de Resveratrol

Ely G. F. De Miranda (PG),¹Márcio T. N. Varella (PQ).²

ely.miranda@usp.br; mvarella@if.usp.br.

^{1,2}Departamento de Física Geral, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

Palavras Chave: espalhamento elástico, resveratrol, multicanal de Schwinger, antioxidante, estado aniônico.

INTRODUÇÃO

O interesse em espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas está tradicionalmente ligado a aplicações tecnológicas, astrofísicas e também ao estudo da ionosfera. Nas últimas décadas, porém, o estudo de biomoléculas tomou grande impulso motivado pela correlação entre as energias características das seções de choque de captura eletrônica em biomoléculas e a atividade biológica relacionada ao transporte eletrônico e à respiração celular [1].

O Resveratrol é um polifenol que possui fortes efeitos antioxidantes e benéficos para a saúde humana, impedindo uma ampla variedade de doenças, deste neurodegenerativas até cardiovasculares [2]; no entanto, o mecanismo molecular de ação do Resveratrol, resultando nesta variedade de efeitos benéficos, ainda não é bem conhecido [2].

Recentemente, um novo mecanismo molecular de atividade antioxidante foi proposto, baseando-se no composto polifenólico Resveratrol [3]. Este mecanismo está ligado à possibilidade de espécies xenobióticas serem reduzidas no espaço intermembranoso da mitocôndria por meio de elétrons "vazados" de um complexo mitocondrial formando moléculas de hidrogênio neutras, que possuem propriedades antioxidantes. É provável que sua geração dentro do espaço intermembranoso da mitocôndria resulta de um processo DEA com compostos polifenólicos.

MÉTODOS

O espectro de ânions metaestáveis será obtido por meio de cálculos de espalhamento realizados com a implementação paralela do Método Multicanal de Schwinger com Pseudopotenciais. Os cálculos são realizados em dois níveis de aproximação: a estático-troca (SE) e a estático-troca mais polarização (SEP).

Métodos usuais de estrutura eletrônica, como Teoria do Funcional da Densidade, foram utilizados como ferramentas auxiliares, particularmente para caracterização de ânions estáveis e otimização de geometrias moleculares.

RESULTADOS

Em relação a otimização de geometria do Resveratrol, um cálculo DFT utilizando dois funcionais diferentes foi realizado com a base 6-311++G**. O primeiro, com B3LYP que é largamente utilizado na área e o segundo com ω B97XD em razão dos dois anéis benzênicos presentes na molécula que indica a relevância de forças de dispersão – van der Waals. Obteve-se uma geometria bem diferente para o isômetro trans, que é mais estável, do Resveratrol. A diferença se deu principalmente no ângulo de diedro dos anéis com a subunidade de Metil.

A molécula de estudo é constituída por duas subunidades – um Fenol e outro Resorcinol – ligadas por um Metil. O primeiro passo é calcular a seção de choque do Resorcinol nas aproximações SE e SEP e está em andamento. A partir dos resultados de espalhamento do Fenol presentes na literatura, juntamente com os do Resorcinol pretende-se comparar as energias de ressonância com as estimativas - feitas através de uma relação de escala calculados a partir da geometria plana da molécula com ω B97XD/6-311++G** - do Resveratrol que são de -0,05 (ligado); 0,84; 1,45; 1,52; 2,81; 4,75 e 5,14 eV.

CONCLUSÕES

Em conclusão, o funcional ω B97XD se mostrou mais adequado para o tratamento dessa molécula, uma vez que as forças de longo alcance não podem ser desprezadas.

Espera-se que a seção de choque do Resorcinol e do Fenol caracterizem bem as ressonâncias do Resveratrol.

REFERÊNCIAS

- ¹ S. A. Pshenichnyuk; A. Modelli; A. S. Komolov, IRPC, 2018, 37(1).125–170.
- ² J. A. Baur; D. A. Sinclair, NRDD, 2006, 5(6).493.
- ³ S. A. Pshenichnyuk; A. S. Komolov, JPCL, 2015, 6(7).1104–1110.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a CNPq pelo financiamento do projeto e da viagem para o SBQT-2019.



Initiation mechanism of cyclopentane and cyclopentene combustion from ReaxFF molecular dynamics

Eric B. Lindgren (PQ),^{1*} João G. S. Monteiro (PQ),¹ André G. H. Barbosa (PQ).¹

ericlindgren@id.uff.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ;

Keywords: Combustion, hydrocarbons, reaction pathway, ReaxFF, molecular dynamics.

INTRODUCTION

Cycloalkanes are important constituents of petrol derived fuels, making approximately up to 15 wt% of gasoline. Cyclopentane, being one of the simplest cycloalkanes, is commonly considered as representative of the naphthenic fraction of surrogate fuels.¹ Olefins also make an important fraction of liquid fuels. Thus, it is instructive to take cyclopentane as a model and compare its combustion process with the one associated with its reduced parent, cyclopentene. The observed differences can help the understanding of important fuel properties, such as ignition delay time and autoignition. In this study, we employ ReaxFF for reactive dynamics simulation of the initial steps of the combustion of cyclopentane and cyclopentene.

METHODS

The molecular dynamics simulations were performed using the ReaxFF CHO-2016 force field² through the REAXC package available on LAMMPS.³ For both cyclopentane and cyclopentene, 30 fuel molecules and the necessary number of dioxygen to produce mixtures with a range of oxygen/fuel ratios were put in a cubic box with periodic boundaries corresponding to a density of 0.2 g·cm⁻³. Each system was first equilibrated at 300 K for 10 ps and then linearly heated to 3000 K for another 10 ps within a NVT ensemble. A NVT-MD production run was then followed at 3000 K for 2 ns, using a Berendsen thermostat with a damping constant of 0.1 ps to control the temperature. A bond order cutoff of 0.3 was considered for the identification of molecule fragments during each simulation. Post-processing of the trajectories was carried out using the ChemTraYzer⁴ code to obtain reaction pathways.

RESULTS

For both cyclopentane and cyclopentene, the combustion process is predominantly initiated by cleavage of a C-C bond. Indeed, it is known that hydrocarbons containing more than at least a couple of C-C bonds are typically initiated in this way, since C-H bonds are stronger. Once radicals are formed, such as OH and HO₂, hydrogen abstraction

intensifies up to a point to consume some of the remaining original fuel molecules. While all C-C and C-H bonds are equivalent on the cyclopentane, so in effect there just one cleavage and hydrogen abstraction points, the olefin offers three distinct points. The calculations suggest that initiation of the latter occurs preferentially by cleavage of the allylic bond, followed by the rupture of the vinylic bond and abstraction of allylic and homoallylic hydrogens. No abstraction of vinylic hydrogen was observed, which is consistent with the higher bond dissociation energy for this type of C-H bond, in relation to the other two.⁵ Common intermediates for cyclopentane and cyclopentene combustion are C₂H₄, CH₂O and H₂.

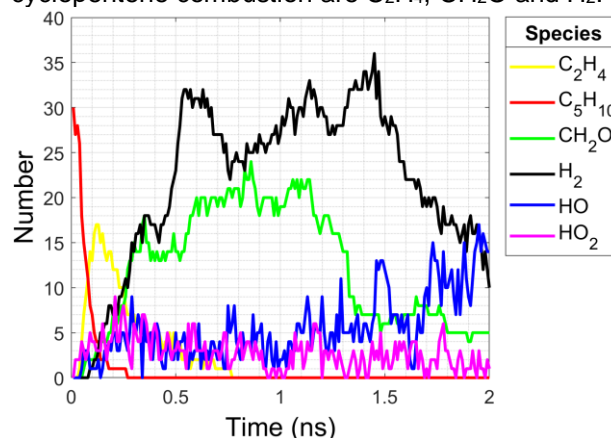


Figure 1: Fragment distribution during cyclopentane combustion.

CONCLUSIONS

While intermediate and final steps of the combustion of each studied hydrocarbon are similar, their initiation steps and timing are characteristic.

REFERENCES

- 1 M. J. Al Rashidi, M. Mehl, W. J. Pitz *et al.*, *Combust. Flame*, 2017, 183, 358.
- 2 C. Ashraf, A. C. T. van Duin, *J. Phys. Chem. A*, 2017, 121, 1051.
- 3 S. Plimpton, *J. Comp. Phys.*, 1995, 117, 1.
- 4 M. Döntgen, M-D Przybylski-Freund, L. C. Kröger *et al.*, *J. Chem. Theory Comput*, 2015, 11, 2517.
- 5 Z. Tian, A. Fattahi, L. Lis *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 17087.

ACKNOWLEDGEMENTS

UFF, FEC, PETROBRAS.



Conjuntos relativísticos de funções de base de qualidade duplo- ζ e livres de prolapso variacional para os átomos do Hidrogênio ao Xenônio

Eriosvaldo Florentino Gusmão (PG),¹ Roberto Luiz Andrade Haiduke (PQ).²

eriosvaldo.gusmao@gmail.com

^{1,2} Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

Palavras Chave: (Prolapso variacional, função de base, relativístico)

INTRODUÇÃO

Prolapso variacional é um termo atribuído a uma deficiência encontrada em energias obtidas por meio de cálculos de química quântica relativística. Sua detecção é feita geralmente nas simetrias dos orbitais atômicos $s_{1/2}$ e $p_{1/2}$. O prolapso variacional está presente em conjuntos de funções de base desenvolvidas em ambiente relativístico e tem sido associado a uma má descrição das regiões mais internas dos átomos, o que se agrava ainda mais para os átomos mais pesados. Especula-se que ele possa interferir em resultados de propriedades no nível molecular. Assim, há então uma procura por conjuntos de funções de base relativísticas desenvolvidas livres dessa deficiência. Neste aspecto, o emprego do método da coordenada geradora Dirac-Fock tem se mostrado uma excelente alternativa, com reduzido custo computacional. O objetivos nesta etapa inicial da pesquisa foi obter o conjunto das funções Gaussianas primitivas para os elementos do hidrogênio ao xenônio e efetuar a remoção do prolapso, se identificado.

MÉTODOS

O algoritmo SIMPLEX¹ e o programa Dfratom² foram usados de modo combinado na etapa inicial de otimização dos parâmetros dos nossos conjuntos de funções primitivas. A versão polinomial da Coordenada Geradora Dirac-Fock³ (p-GCDF) foi aplicada nessas otimizações. Os testes de identificação e remoção do prolapso foram realizados com dois modelos de núcleo finitos, o modelo esférico uniforme e o modelo Gaussiano (mais comum em programas de química quântica relativística). Os testes citados seguem um conjunto de critérios já bem estabelecidos em nosso grupo de pesquisa. A remoção do prolapso variacional é possível por meio de pequenos e sucessivo ajustes num dos parâmetros p-GCDF que definem os expoentes da funções gaussianas.

RESULTADOS

O conjunto de funções de base duplo- ζ foi otimizado para os átomos do hidrogênio ao xenônio. Os testes identificaram a presença de prolapso a partir do átomo de Paládio. Após os ajustes nos parâmetros p-GCDF, novos testes foram efetuados para assegurar que o prolapso foi removido. O perfil do erro obtido para o conjunto (Figura 1) mostra um aumento com o número atômico e um comportamento periódico.

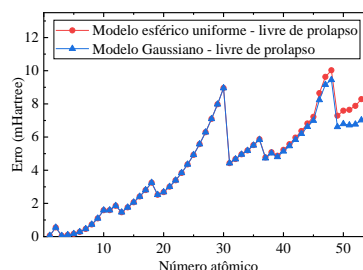


Figura 1. Erro do conjunto relativístico de primitivas para a base duplo- ζ livre de prolapso variacional.

CONCLUSÕES

As funções primitivas geradas para o conjunto duplo- ζ apresentaram comportamento esperado quando comparadas com o de outras bases já desenvolvidas na literatura. Os testes de identificação do prolapso foram eficazes e pudemos efetuar os ajustes nos parâmetros p-GCDF, removendo o prolapso variacional do conjunto em ambos os modelos de núcleos.

REFERÊNCIAS

- ¹ Nelder, J. A.; Mead, R. *Computer Journal*. 1965, **7**, 308-313.
- ² Matsuoka, O, Watanabe, Y. *Comp. Phys. Comm.* 2001, **139**, 218-234.
- ³ R. L. A. Haiduke, L. G. M. Macedo, R. C. Barbosa, A. B. F. da Silva, *J. Comp. Chem.* 2004, **25**, 1904-1909.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de doutorado e o suporte financeiro (305366/2015-7).
À FAPESP pelo financiamento (2014/23714-1).

Evaluation of the PDE4B selective inhibition by a glycosylated quercetin derivative from *Bryophyllum pinnatum* through molecular dynamics simulations

Estela M.G. Lourenço (PG),¹ Euzébio G. Barbosa (PQ).^{1*}

estela.mariana@hotmail.com; euzebiogb@gmail.com

¹Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-RN

Keywords: Molecular dynamics, RMSF, Flavonoids, Natural Products, *Bryophyllum pinnatum*.

INTRODUCTION

Bryophyllum pinnatum (*B. pinnatum*), native to Madagascar, is widely used by the population to treat inflammation conditions¹. This species has a large number of phenolic compounds as flavonoids. The major compound of *B. pinnatum* is a glycosylated quercetin derivative known as quercetin 3-*O*- α -L-arabinopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-*O*- α -L-rhamnopyranoside.

This major compound has been recently discovered by our research group as a promising PDE4 inhibitor presenting an interesting selectiveness between the PDE4A and PDE4B. The profile of selectivity is very important in the context of PDE4 inhibitors since their side effects in therapeutic are mostly explained by the non-selective inhibitor effects on the four PDE4 isoforms². However, the close similarity existent between their binding sites makes the elucidation of selectivity a difficult task even with expensive experimental tests³. In this context, the use of *in silico* methodologies can be a promising way to make novel hypothesis or discover different findings related to this issue. The results can represent not just novel informations about this compounds but a tool for the design of new selective inhibitors based on the structural features of the glycosylated quercetin derivative.

METHODS

The simulations were performed using GROMACS simulation version 5 and CHARMM force field⁴. It was carried out equilibration simulations with nVT and nPT with optimized systems. The temperature was kept at 300°K and the pressure at 1 bar. The results of binding free energy were estimated using MM/PBSA. The results were analyzed following the workflow bellow (Figure 1).

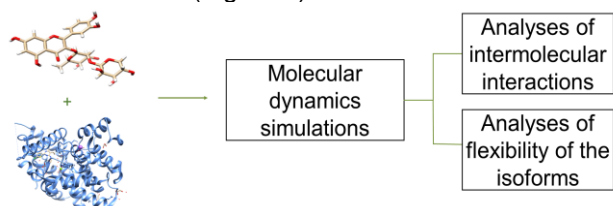


Figure 1: Workflow of the study

RESULTS

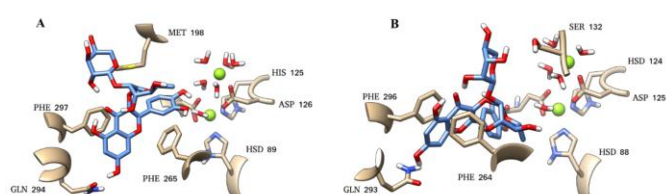


Figure 2: Illustration of intermolecular interactions between PDE4A (A) and PDE4B (B)

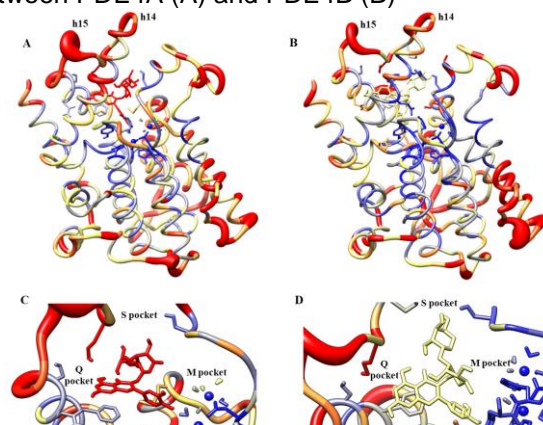


Figure 2: RMSF of the both isoforms, PDE4A (A) and PDE4B (B). Binding mode on PDE4A (C) and PDE4B (D).

CONCLUSIONS

In both, PDE4A and PDE4B, the compound follows the traditional binding pose exhibited by most of the PDE4 inhibitors. However, the occupation on PDE4B was more favorable presenting a stable system of hydrogen bonds and hydrophobic interactions. In addition, the difference of movement of each protein represented a novel interesting hypothesis for explain the selective inhibition profile.

REFERENCES

- U. Ezuruike, J. Prieto, J. Ethnopharmacol. 2014, 155, 854-857
- D. Spina, Br. J. Pharmacol. 2008, 155, 308-315
- Feng, X. et al. Silva, Biochemistry. 2018, 57, 4518-4525
- K. Vanommeslaeghe, J. Comput. Chem. 2010, 31, 671-690

ACKNOWLEDGEMENTS



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

An atomistic physico-chemical description of acetonitrile/tricyanomethanide based electrolytes

Eudes Eterno Fileti (PQ)*, Antenor Neto (PQ)

fileti@gmail.com

¹Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo, 12247-014, São José dos Campos, SP, Brazil;

²School of Electrical and Computer Engineering, University of Campinas; Av Albert Einstein 400, Campinas, SP, 13083-852, Brazil

Palavras Chave: *electrolytes; ionic liquids; storage energy; molecular dynamics; electric double layer capacitance.*

INTRODUÇÃO

The development of high-performance electrolytes is of paramount importance to the energy storage area. In recent years, experimental and computational works on the 1-butyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide, [EMIM][C(CN)₃], have been shown that this ionic liquid and its organic liquids solutions may be suitable for use as electrolytes in supercapacitors. In this work, atomistic molecular dynamics simulations are used to obtain a detailed description of structural, dynamic, thermodynamic and electrostatic properties of [EMIM][C(CN)₃]/acetonitrile mixtures. Our simulated results for cohesive energy and diffusion coefficient corroborate the higher ionic mobility which is associated with the low viscosity of this electrolyte. All simulations performed here indicate that both liquids are mutually miscible, with no evidence of aggregate formation, which could affect their conductive properties. Finally, calculations of capacitive electrostatic properties on a graphene electrolytic cell indicate that the liquid has relatively high electrode capacitance with high asymmetry.

MÉTODOS

Molecular dynamics simulations were conducted for three different simulation series. One aiming to obtain the properties of pure electrolytic solutions; a second, using free energy calculations, to investigate the solvation process of ACN and [EMIM][C(CN)₃] species and finally a series of simulations of an electrolytic cell examined as a function of the charge density on the electrodes and the ionic liquid molar fraction. For the three series of simulations, the analysis of the properties of the [EMIM][C(CN)₃]-acetonitrile systems were performed based on MD simulations using non-polarizable force field.

RESULTADOS

An important conclusion about the electrode capacitance values is that the low relative value of contributes to the reduction of total capacitance, indicating that the proper design of cations, which allow a more efficient screening of the positive electrode, could improve the electrolytic properties of the mixtures. This suggests that the prospect for cationic species that can increase the screening efficiency may lead to an optimal combination for [C(CN)₃]-based electrolyte, with superior properties to conventional electrolytes.

CONCLUSÕES

In general, this study suggests that [C(CN)₃] electrolytic solutions are relevant for use in energy storage applications and that a more detailed search for suitable cationic species could significantly increase their performance for such applications.

AGRADECIMENTOS

E.E.F gratefully acknowledges support from FAPESP (São Paulo Research Foundation) and Shell, Grant Number 2017/11631-2, the strategic importance of the support given by ANP (Brazil's National Oil, Natural Gas and Biofuels Agency) through the R&D levy regulation and CNPq (National Council for Scientific and Technological Development). We thank Dr. Vitaly Chaban for preliminary discussions and Vitoria Tonini for help with topologies generation.

Theoretical and experimental study of the NMR attributions of bridging H in a methylidihydrochalcone.

Ewerton M. Lima (PG),¹ Yanna C.F. Teles (PQ),^{1,2} Albano N. Carneiro Neto (PQ),³ Renaldo T. Moura Jr. (PQ).^{1,2*}

ewerton.m.lima@hotmail.com; renaldo.mourajr@cca.ufpb.br

¹Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB; ²Departamento de Química e Física, Universidade Federal da Paraíba, Areia-PB; ³Physics Department and CICECO – Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, Aveiro, Portugal.

Palavras Chave: NMR, DFT, ENERGY BARRIER

INTRODUCTION

The Nuclear Magnetic Resonance (NMR) technique, in the elucidation of organic molecules structures, is widely used in natural products field. However, in systems with a high level of fluxionality, some chemical shifts can have ambiguous attributions in the spectral analysis. This is a consequence of the NMR response time, that, at room temperature, may be slower than some internal structural interconversion, in the cases where some rotational barrier have low energy.

Some classes of natural compounds, such as flavonoids, xantones and chalcones have hydrogen (from OH groups) atoms in hydrogen bonds (H₈, H₁₀, and H₁₂ in Figure 1). These H atoms are highly deshielded and occur with high chemical shift values. In this approach, we focused in the structure of a chalcone, 3'-Formyl-2',4',6'-trihydroxy-5'-methylidihydrochalcone (Figure 1), isolated from *Psidium araca*². Its experimental ¹H NMR spectrum exhibit three peaks associated with bridging H, with the chemical shifts indicated in Figure 1. One condition of having three bridging H in this system is that it must be fluxional, with a low rotational barrier, making H₁₀ and H₁₂ both bridging protons. In this sense, the assignment of NMR peaks for this system can be done by using computational methodologies to study the internal rotational barrier and the NMR theoretical calculations.

METHODS

A random search for equilibrium geometries was carried out using the semiempirical PM3 method. The most stable geometry was fully optimized via DFT, using M06-2X/6-311++g(d,p) level of theory. Scan calculations were performed on the dihedral angles (θ_1 e θ_2) indicated in Figure 1. The rotational transition state for θ_1 was optimized at the same DFT level.

RESULTS

The geometry with the lowest energy is the one indicated in Figure 1, where $\theta_1 \sim 0^\circ$ and $\theta_1 \sim 180^\circ$ have similar energies (as can be seen in Figure 2). It is highlighted that the rotational barrier for θ_1 is close to 11.4 kcal·mol⁻¹, that is small and makes it possible the thermal population of two conformers ($\theta_1 \sim 0^\circ$ and $\theta_1 \sim 180^\circ$). The NMR calculations provided chemical shifts very close to the experimental ones, with the interconversion of the peaks signed to H₁₀ and H₁₂ upon the rotation.

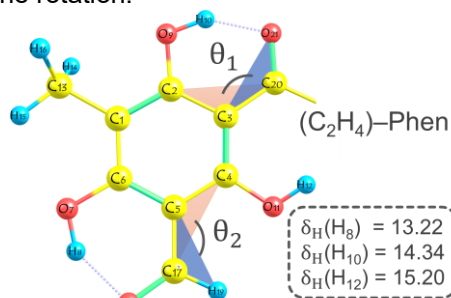


Figure 1. Structure of the studied compound with the dihedral angles (θ_1 and θ_2) and the experimental chemical shifts.

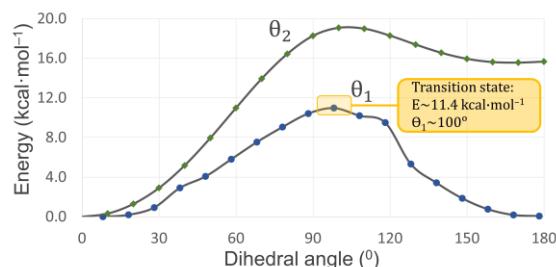


Figure 2. The energy barrier of calculated internal rotations.

CONCLUSIONS

The theoretical calculations indicate an unhindered internal rotation for θ_1 , making it possible the assignment of three bridging hydrogen atoms.

REFERENCE

- F.S. Souza, et al. *Quim. Nova*, **2015**, 38, 645.
- D.H. Miles, et al. *J. Nat. Prod.* **1990**, 53, 1548.

ACKNOWLEDGMENT

GPQTC/CCA/UFPB, UEPB.



DESCRIÇÃO TEÓRICA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DA REFORMA A VAPOR VIA CICLOS QUÍMICOS

Felipe Marinho Fernandes (PG),¹ Márcio Soares Pereira (PQ).^{1*}

felipemnandes@hotmail.com; msoares@ufrj.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ

Palavras Chave: Reforma Catalítica, Óxido de Ferro, DFT, Multiplicidades.

INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial é dependente majoritariamente dos combustíveis fósseis. Porém, este padrão acarreta em diversos impactos negativos. Por isso, a adoção de uma nova matriz energética sustentável é fundamental e o hidrogênio é um excelente candidato. Quando queimado, produz água como produto e, em motores de carros, por exemplo, são até três vezes mais eficientes que gasolina. A maneira mais usual de produzir hidrogênio, atualmente, são os processos de reforma a vapor. Entretanto, um processo vem sendo revisitado: a reforma a vapor via ciclos químicos. Isto acontece porque devido à nanotecnologia, nanocatalisadores à base de óxido de ferro foram possibilitados, aumentando a resistência desses componentes e tornando o processo viável economicamente. Este processo acontece em dois reatores diferentes. O intuito é não misturar o combustível com o agente oxidante do metal carreador de oxigênio e produzir o composto de interesse em corrente única¹. Abordaremos, com um viés teórico, a etapa de redução da magnetita (catalisador escolhido) na reforma catalítica a vapor via ciclos químicos: $\text{CH}_4 + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 12\text{FeO}$.

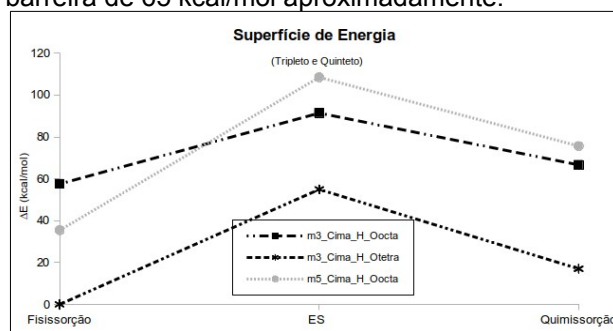
MÉTODOS

O nível de cálculo utilizado foi o funcional BPW91 com a base LAV2P. As energias foram corrigidas com o ZPE e os estados de transição foram confirmados com frequências imaginárias. Todos os cálculos foram realizados com auxílio do programa ORCA² de código livre.

RESULTADOS

A magnetita foi aproximada para uma estrutura de *cluster*, $\text{Fe}_{12}\text{O}_{16}$, partindo da estrutura cristalográfica onde uma das faces deste *cluster* corresponde ao plano (100) do cristal. As etapas de reação foram estudadas em dois estados eletrônicos diferentes: tripleto e quinteto. Desta forma, foram propostas cinco estruturas de adsorção física tanto em tripleto quanto em quinteto. A reação química consiste na conversão de CH_4 em CO_2 (e água). Portanto, foram

propostas estruturas de quimissorção, com remoção de um hidrogênio do metano, avaliadas também nestas duas multiplicidades e, em tripleto, foram localizados dois produtos de quimissorção enquanto que em quinteto apenas um. Três estados de transição, dois em tripleto e um em quinteto, conectando as etapas de fisissorção e quimissorção foram encontrados. O gráfico abaixo apresenta os perfis de energia para a etapa inicial de modelagem da reação de reforma a vapor via ciclos químicos com as três propostas de canais encontrados. Os canais localizados em tripleto apresentaram barreiras de cerca de 20 kcal/mol e 60 kcal/mol para os canais Cima_H_O_{octa} e Cima_H_O_{tetra} respectivamente. A nomenclatura respeita o tipo de interação do hidrogênio do metano com o oxigênio do cluster (tetraédrico ou octaédrico) e a forma de aproximação respeitando a face (100) do cristal. Em quinteto o canal Cima_H_O_{octa} foi encontrado com barreira de 65 kcal/mol aproximadamente.



CONCLUSÕES

Duas etapas de reação já foram investigadas: a fisissorção e a abstração de um hidrogênio. Desta última, o canal Cima_H_O_{octa} se mostrou mais favorável.

REFERÊNCIAS

- ¹BHAVSAR, S. et al. Chemical looping: To combustion and beyond. Elsevier, 2014.
²NEESE, F. "Software update: the ORCA program system, version 4.0" Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2017, Vol. 8, Issue 1, p. e1327.

AGRADECIMENTOS

UFFRJ e CNPq.



Fractional differential equations in solid state chemical kinetics

Felipe S. Carvalho (PG),^{1*} João P. Braga (PQ),¹ Rita C. O. Sebastião (PQ)¹.

felipe.s.carvalho_qui@hotmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG

Keywords: Fractional differential equation, Thermal decomposition, Caputo derivative, Grünwald-Letnikov derivative.

INTRODUCTION

The fractional calculus has its origin in 1695¹, but applications and new definitions were proposed only recently. The use of fractional calculus in classical mechanics leads to equations of motions with non-conservative forces² and they can describe very precisely non exponential chemical effects³. In this work it will be analysed the experimental data for Lumefantrine thermal decomposition under heating rate of 5 Ks⁻¹ using the framework of fractional calculus.

METHOD

The general equation for a non-isothermal decomposition process is given by⁴

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} \alpha^m (1 - q\alpha)^n \quad (1)$$

in which A is the frequency, β is the heating rate, E_a is the activation energy and R is the gas constant. The parameters A, E_a , m, q and n can be determined by the experimental data adjustment. However this model can not be sufficient to find a good set of parameters. In the present work it is proposed to use the Caputo fractional derivative in Grünwald-Letnikov formulation⁵, given by

$$D_*^\delta \alpha(T) = \lim_{h \rightarrow 0} \sum_{i=0}^{\left\lfloor \frac{T-T_0}{h} \right\rfloor} \frac{(-1)^i}{h^\delta} \binom{\delta}{i} [\alpha(T - ih) - \alpha(0)] \quad (2)$$

with $0 \leq \delta \leq 1$ and $\left\lfloor \frac{T-T_0}{h} \right\rfloor$ indicating the maximum integer lower than $\frac{T-T_0}{h}$ to describe the chemical process described by equation (1). In this case the fractional order of the derivative has also to be established, giving rise to more flexibility in chemical kinetics.

RESULTS

The results for the parameters, using the integer and fractional order derivative, are presented in Figure 1. Using the integer order derivative it was obtained a root mean square deviation (rmsd) of 0.0193 whereas for fractional derivative it was obtained 0.0093.

For integer order derivative it was obtained $A \sim 729 \text{ s}^{-1}$ and $E_a \sim 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ and for fractional order $A \sim 3.8\text{e}05 \text{ s}^{-1}$ and $E_a \sim 61 \text{ kJ mol}^{-1}$.

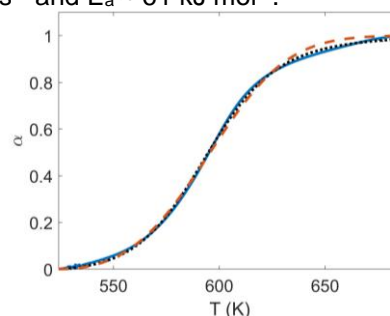


Figure 1 - Experimental data (blue line), results adjusted with integer order derivative (red dashed) and fractional order derivative (black dotted).

The parameters obtained with the new model were $m=0.5944$, $q=0.9997$, $n=0.6420$ and $\delta=0.4105$.

The introduction of an adjustable derivative order introduces one more degree of freedom in the adjustment, which can improve the numerical result, and also extends the kinetics model to an unusual concept.

CONCLUSIONS

Fractional order solid state kinetics was found to be more appropriate to describe the thermal decomposition process. As the retrieved parameters do not correspond to ideal models, the present results suggest the process should be described as a combination of models, not by only a single one⁶. Simultaneous mechanisms are occurring, but as a more important result, a fractional kinetic may be driving the process.

REFERENCES

- 1 I. Podlubny, Fractional differential equations, Elsevier, 1998.
- 2 F. Riewe, Phys. Rev. E. 1996, 53, 1890-1899.
- 3 N. H. T. Lemes, J. P. C. dos Santos, J. P. Braga, App. Math. Model. 2016, 40, 7971-7976.
- 4 S. Vyazovkin, C. A. Wight, Int. Rev. Phys. Chem. 1998, 17, 407-433.
- 5 C. Li, W. Deng, App. Math. Comp. 2007, 187, 777-784.
- 6 R. C. O. Sebastião, J. P. Braga, M. I. Yoshida, Thermochem. Acta 2004, 412, 107-111.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank CNPq for the financial support.

Elucidação computacional do mecanismo molecular de acoplamento cruzado via ativação C–O catalisado por complexo de níquel

Felipe V. Z. Assad (PG), Atualpa A. C. Braga (PQ)

assad.felipe@usp.br; atualpa@iq.usp.br

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

Palavras Chave: Acoplamento cruzado, ativação C–O, catálise por Ni, DFT.

INTRODUÇÃO

A ativação ou clivagem da ligação carbono-oxigênio (C–O) é uma excelente estratégia para se promover reações de acoplamento cruzado de eletrófilos oxigenados (e.g. álcoois, fenóis, éteres e outros)¹. Quando éteres são empregados em reações de acoplamento cruzado, apenas uma das suas cadeias carbônicas é inserida no produto final, enquanto a outra acaba sendo descartada, ocasionando uma péssima economia de átomos ao sistema. Na contramão desta tendência, Shi e Cao reportaram² uma inédita metodologia de desoxigenação de éteres catalisada por (1,4-bis(difenilfosfino)butano)Níquel (Ni(dppb)), na presença pó de zinco e de bis(pinacolato)diboro (B₂pin₂) como prováveis redutor e acceptor de oxigênio, respectivamente. Assim, no presente estudo foi caracterizado, via cálculos de estrutura eletrônica, o mecanismo molecular da reação de desoxigenação de éteres.

MÉTODOS

Mecanismos reacionais foram investigados em nível DFT/M06L, em que os átomos foram descritos pelos conjuntos de base SDD (Ni), LANL2DZ (Zn) e 6-31G** (C, H, O, P, B). Estruturas de equilíbrio e de transição foram caracterizadas por cálculos de frequência vibracional. A correspondência entre reagentes, estado de transição e produtos foi confirmada por cálculos de IRC. O éter dimetilíco foi adotado como modelo químico para se representar o substrato, o pó de zinco metálico foi descrito por um cluster contendo 16 átomos de Zn e como modelo para o ligante 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb) se elegeu o 1,4-bis(dimetilfosfino)butano (dmpb). Todos os cálculos foram realizados em fase de gás no programa Gaussian09.

RESULTADOS

O ciclo catalítico elucidado, exibido na Figura 1, se dá em 5 etapas, sendo: i) 1ª adição oxidativa, via **TS1** que está associado à conexão dos fragmentos -R e -OR ao centro de níquel; ii) redução do **I1** para o **IA2**, mediante a transferência do grupo alcóxido ao Zn₁₆; iii) 2ª adição oxidativa, o **I2** reage com nova

molécula de éter, via um processo concertado (**TS2'**) ou em duas etapas (**TS2** e **TS3**) envolvendo formação de um radical alquila; iv) redução, o intermediário **I3** formado na etapa anterior é reduzido pelo Zn₁₆ e v) eliminação redutiva (**TS4**), nesta etapa forma-se o produto de acoplamento C–C (entre os fragmentos R) e regenera-se o catalisado (**C**). No caminho por **TSA4'** primeiro ocorre a eliminação redutiva e depois a redução.

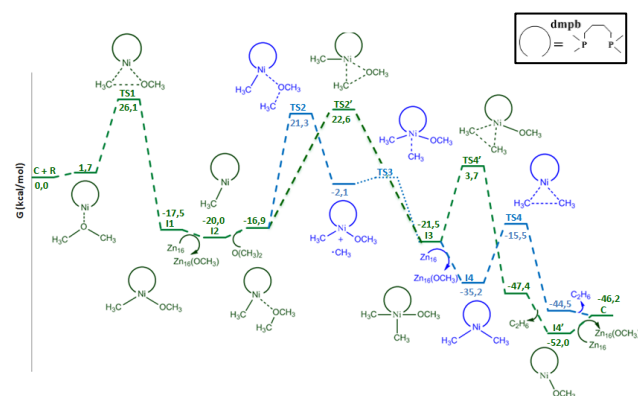


Figura 1. Perfil de energia livre, em kcal/mol a 298 K.

Além disso, imagina-se que o B₂pin₂ participe de uma reação paralela (B₂pin₂ + Zn₁₆-OCH₃ → O(Bpin)₂ + Zn₁₆ + •CH₃) com ΔG_r = -22,6 kcal/mol, em que o radical metila formado é reinserido no ciclo catalítico através da reação com **I1** via **TS3**.

CONCLUSÕES

O ciclo catalítico cineticamente favorecido (via **TS1**, **TS2**, **TS3** e **TS4**) ocorre em 5 etapas e envolve a formação de metil radicais.

REFERÊNCIAS

- Zeng, H.; Qiu, Z.; Dominguez-Huerta, A.; Hearne, Z.; Chen, Z.; Li, C. ACS Catalysis. 2016, 7(1), 510-519.
- Cao, Z.; Shi, Z. Journal of the American Chemical Society. 2017, 139(19), 6546-6549.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FAPESP



Spectroscopic Constants and Lifetimes of Complexes Formed by Methanol and Noble Gases

Fernando M. Carvalho (PG),^{1*} Romário Sousa Silva (PG),¹ Ricardo Gargano (PQ),¹ Yuri Alves de Oliveira (PG),¹ Aziz Abrão Filho (PG)¹

fernandomcar@gmail.com;

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília-DF;

Keywords: Methanol, Noble Gases, Lifetime, Spectroscopic Constants.

INTRODUCTION

Molecular species linked to noble gases are of fundamental importance for our understanding of weak chemical interactions. Several studies have evaluated the interactions in noble gases complexes through macroscopic and microscopic properties such as temperature dependence of the diffusion coefficient and viscosity.¹ Methanol is currently one of the most traded products in the world with many applications from fuels to heavy isotope detectors.²

METHODS

To evaluate weak interactions in methanol-NG (He, Ne, Ar, Kr, Xe and Rn) complexes the ILJ³ model was used, as it eliminates some Lennard-Jones inadequacies. This model is present following equation:

$$V(r) = D e \left[\frac{6}{n(r)-6} \left(\frac{R_e}{r} \right)^{n(r)} - \frac{n(r)}{n(r)-6} \left(\frac{R_e}{r} \right)^6 \right]$$

Spectroscopic rovibrational constants were evaluated by the Dunham and DVR methods. Lifetimes were also obtained through Slater Theory to assess the stability of complexes.

RESULTS

From experimental parameters,⁴ PECs were constructed, and spectroscopic constants were calculated from the rovibrational energies. The complex CH₃OH-He has only one bound state at the pure vibrational level (J=0), therefore it is not possible to obtain such constants. Both methods provide convergent results, specially for Kr, for which results were comparable to other theoretical data (Table 1).⁵ In addition, the stability of each complex was evaluated with lifetime calculations in the temperature range of 200K to 500K (Fig.1).

Complex	Method	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e (10^{-2})$	$a_e (10^{-3})$	$\gamma_e (10^{-5})$
	Dun	29.6580	1.8086	1.4586	0.6100	-0.6257
CH ₃ OH-Kr	DVR	29.6427	1.7948	0.9717	1.9304	-5.7968
	CP	31.22	1.57	0.467	2.06	7.29

Table 1. Spectroscopic constants (cm⁻¹) of CH₃OH-Kr complex from the DVR, Dunham(Dun) and Car-Parrinello (CP) methods.

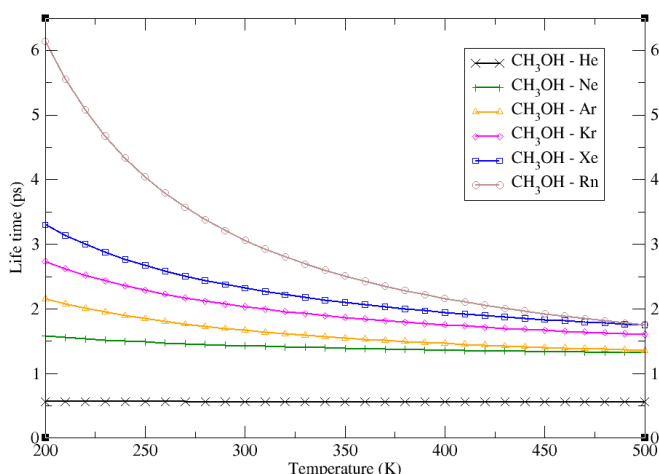


Figure 1. Life time of complexes CH₃OH-He, CH₃OH-Ne, CH₃OH-Ar, CH₃OH-Kr, CH₃OH-Xe and CH₃OH-Rn.

CONCLUSIONS

The calculation of spectroscopic constants with both methods presented excellent agreement with each other. All systems except CH₃OH-He are considered stable (lifetimes over 1 ps). The lifetime of CH₃OH-Kr was 2.8 ps (200K) and 1.61 ps (500K), comparable to previous estimations of 3.12 ps and 1.62 ps, respectively.⁵

BIBLIOGRAPHY

- J. Matthiesen, R. S. Smith, B. D. Kay. Mixing It Up: Measuring Diffusion in Supercooled Liquid Solutions of Methanol and Ethanol at Temperatures near the Glass Transition. *J. Phys. Chem. Lett.* 2011, 2, 557–561.
- A. Demirbas, *Prog. Energy Combust. Sci.* 31 (2005) 466
- F. Pirani, S. Brizi, L. F. Roncaratti, P. Casavecchia, D. Cappelletti, F. Vecchiocativi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 5489 (2008).
- CAPPELLETTI, F. P. S. B. L. F. R. P. C. D.; VECCHIOCATIVI, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 10, p. 5477–5640, 2008
- Cunha, W.F.; Aquino, A.B.M de; Leal, L.A.; Silva, V.H.C; Gargano, R.; Junior, L.A.R. The quest for long-lived complex in ground states of CH₃OH-Kr adducts. *Universidade de Brasília.*

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial suporting of IF-UnB, CNPq, CAPES.



A computational Study of Junctions between Niobium and Titanium oxides

Fernando Steffler (PQ),¹ Roberto L. A. Haiduke (PQ).¹

fernando.steffler@gmail.com; fernando.steffler@gmail.com

¹Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

Keywords: Metal Oxide, Rutile and Junction metal oxide.

INTRODUCTION

Metal oxides such as the ones from Titanium and Niobium present a well-established medium range bandgap, in the UV-VIS region.^{1,2}

These metal oxides also exhibit a great number of stable phases, where the most common is Rutile. This phase shows several stable surfaces such as (110), (100) and (001).¹⁻³

The junctions between metal oxides are an open research area in material science. Using this alternative to produce structures, properties such as bandgap, magnetism and catalytic sites may be optimized.³

Therefore, this work focuses on the investigation of properties from metal oxide junctions between titanium and niobium oxides.

METHODS

The solid state analysis of Bands and density of states was carried out using the software Quantum Espresso 6.3⁴, applying the PBE functional with plane augmented waves. The K-Points mesh used are 4x4x4 for bulk and 4x4x1 for slabs. The slabs have 4 layers of metal oxide and junctions 6 layers for metal oxides.

RESULTS

The cohesive energy for different cleavage surfaces from Titanium and Niobium oxides, with respect to the bulk, is show in Table 1.

Table 1: Variation of cohesive energy with respect to the bulk (in eV/unit).

Rutile TiO ₂	ΔE
110	0.09
100	0.16
001	0.34
Rutile NbO ₂	
110	0.61
100	0.26
001	0.40
Junction TiO ₂ /NbO ₂	
110	0.21
100	0.11
001	0.25

Figure 1 illustrates the results from density of states (DOS). One can notice that there is a bandgap narrowing of approximately 0.4 eV in all Rutile phases when the surfaces are compared to the bulk.

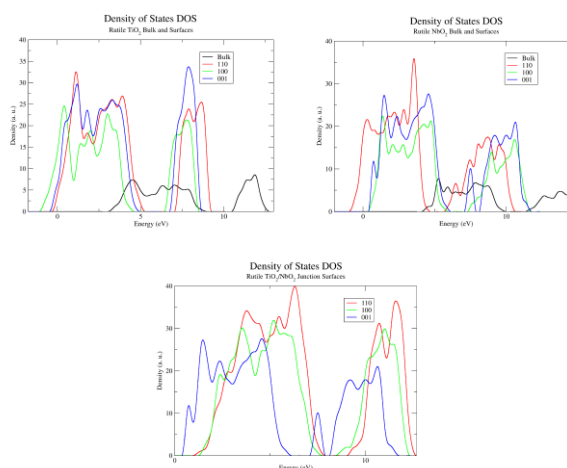


Figure 1: Density of states of all solid state studied.

The density of states of junctions maintains the narrowing of band gap and the shift to lower energies.

CONCLUSIONS

The cleavage surface that generates the most stable junctions is (100). The density of states indicates a band shift to low energy along with a bandgap narrowing during the cleavage. The junction formation shows the same pattern together with a structure stabilization.

REFERENCES

- ¹ S. Zarrin, F. Heshmatpour, J. H. Materials, 2018, 351, 147–159.
- ² J. Yan *et al.*, A. Catalysis B: Environmental, 2014, 153, 280-288.
- ³ A.L. da Silva *et al.*, Ceramics Int., 2017, 43, 11986–11991.
- ⁴ P. Giannozzi *et al.*, J.Phys. Condens. Matter, 2017, 29, 465901.

AKNOWLEDGMENTS

The authors thank CAPES and FAPESP (2014/23714-1) for financial support.



Non-adiabatic dynamics study of photoinduced hydrogen migration in thiophenol

Filipe B. Lima (PG),^{1*} Silmar A. Monte (PQ),¹ Elizete V. Monte (PQ),¹ Gessenildo P. Rodrigues (PQ).²

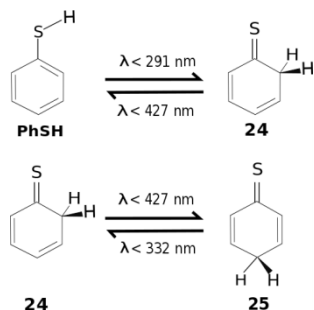
filipebelima52@hotmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB; ²Faculdade Rebouças, Campina Grande-PB.

Keywords: Thiophenol, Conical intersection, Dynamics.

INTRODUCTION

Reva *et al*¹ have conducted an experimental study concerning the photochemistry of thiophenol (**PhSH**) isolated in a solid argon matrix. The authors observed formation of the following two isomers: Cyclohexa-2,4-diene-1-thione (**24**) and cyclohexa-2,5-diene-1-thione (**25**) – never observed so far in the literature (figure below).



The phototransformation **PhSH** \rightarrow **25** involving **24** as an intermediate has been verified experimentally. However, the direct photoisomerization **PhSH** \rightarrow **25** could not be confirmed (or discarded). The reactions, induced by UV irradiation, were dominated by H-atom transfer.

In order to explain the aforementioned reactions, we have performed quantum chemistry calculations at several levels.

METHODS

Ground-state geometry has been optimized at the MP2/aug-cc-pVDZ level. The vertical excitation energies for **PhSH** have been computed using high level correlation methods – MCSCF and MR-CIS – and low-cost calculations (TDDFT/t-HCTHHYB), using aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S) basis. The active space for CASSCF consists of twelve electrons distributed among eleven orbitals: σ_{SH} , σ_{CS} , n_{π} , σ_1^* , σ_2^* and three bonding (π) and anti-bonding (π^*) orbitals. For MR-CIS calculation, the antibonding orbitals were included in the auxiliary (AUX) space. Only single and double CAS \rightarrow AUX excitations were allowed. The reaction paths were generated by linear interpolation coordinates from reactant to

product. Potential energy curve calculations (at the MR-CIS, MCSCF and t-HCTHHYB levels) for three excited states were carried out. Adiabatic and non-adiabatic dynamics have also been performed at the t-HCTHHYB level.

RESULTS

The antibonding orbitals (σ_1^* and σ_2^*) have neither pure σ_{SH}^* nor σ_{CS}^* , but are rather mixed. Besides, the non-bonding orbital on S is part of the π system. The calculated vertical excitation energies obtained at MR-CIS(+Q) and at t-HCTHHYB levels have mean absolute errors of 0.46 and 0.21 eV, respectively, which is in good agreement with previous theoretical CASPT2 reference values.² For the **PhSH** \rightarrow **24** reaction two conical intersections (CI) between S_1/S_2 and S_0/S_1 at MR-CIS/aug-cc-pVDZ(C,H)/TZ(S) level have been obtained. The S_0/S_1 CI also holds for the **PhSH** \rightarrow **25** reaction. We then analyzed the formation of **24** and **25** from this CI adiabatically. The non-adiabatic dynamics started in S_2 for **PhSH**. Besides, when each trajectory calculation stops due to a small (<0.1 eV) S_0/S_1 gap, a $S_1 \rightarrow S_0$ non-adiabatic transition has been assumed. A total of 13 trajectories out of 70 showed the generation of the photoproduct **24**, while only one lead directly to **25**, but in a longer time. One argon atom has also been included in the (**PhSH** + **Ar**) system, but such it did not improve efficiency of the photoreaction **PhSH** \rightarrow **24**. To confirm theoretically the stepwise photoreaction **PhSH** \rightarrow **24** \rightarrow **25**, new dynamics calculations are necessary.

CONCLUSIONS

- ✓ The photogeneration of **24** from **PhSH** is favored, in comparison with **25**.
- ✓ The inclusion of one argon atom did not increase the efficiency of the photoreaction **PhSH** \rightarrow **24**.

REFERENCES

- ¹ I. Reva et al. PCCP, 2005, 17, 4888.
- ² M. N. R. Ashfold et al. PCCP, 2012, 12, 1218-1238.

ACKNOWLEDGEMENTS

CAPES, CNPq, UFPB, CESUP (UFRGS) and LMMRQ.

Analysis of the overlap properties of inter/intramolecular bonds in TH₅⁺

Francielle C.M. Santos (IC), Renaldo T. Moura Jr. (PQ).*

franmachadosantos@gmail.com; renaldo.mourajr@cca.ufpb.br

Department of Chemistry and Physics, Federal University of Paraíba, Areia-PB.

Keywords: Tetrel Bonds, Overlap Properties, QTAIM, Localized Molecular Orbitals.

INTRODUCTION

The CH₅⁺ molecule was discovered in mass spectrometry experiments, where different theories can point to a different interpretation of its chemical bonds, given the its fluxional structure.^[1,2] The electron localization function analysis^[2] of CH₅⁺ structure supports the concept of a 3-center-2-electron (3c2e) bond that holds CH₃⁺ together. However, recent studies^[1] of CH₅⁺ provide a structure with three short and two long C–H covalent bonds and no H–H, which is inconsistent with the popular characterization as a weakly bound CH₃⁺ and H₂ moieties. On the other hand, Valence Bond calculations indicate a CH₃...H₂⁺ bond pattern that changes to a CH₃⁺...H₂ pattern upon dissociation.^[3]

Different chemical bond analysis methodologies can be employed to study the chemical bonds in tetrel bonds, where the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) provides, by topological analysis of the electron density, information about the bond. Another chemical bond analysis available and developed in our group is the chemical bond overlap properties (OP model), that uses data obtained from localized molecular orbital (LMO) calculations to obtain two-centers properties. The aim of this work is to apply the QTAIM and OP model to study TH₅⁺ systems, comparing the results with other analysis.

METHODOLOGY

All geometry and single point calculations were done at ωB97X-D/aug-cc-pVTZ, using the GAMESS program. The LMO were obtained using the Pipek-Mezey method and used to calculate the overlap properties: bond overlap polarizability (α_{OP}) and overlap charges (q_{OP}) were calculated using our ChemBOS software. Finally, The QTAIM analyses were performed using the Multiwfn software.

RESULTS

The CH₅⁺ structure has three C–H σ-type LMOs and one LMO located at C...H–H atoms, supporting the concept of a system consisting of three 2-centers-2-electron (2c2e) bonds and one 3-centers-2-electron bond (3c2e)^[3]. On the other hand, the topological analysis provides bond critical points in C–H bonds but no critical points are found in H–H moiety (Figure 1a). The 3c2e LMO can be decomposed in a sum of

two-centers contributions, separating the properties of H–H bond. Table 1 summarizes the results obtained with QTAIM and OP analyses.

Table 1. H–H chemical bond properties: Bond distance R (in Å), overlap polarizability α_{OP} (in Å³) and charge q_{OP} (e), electron density ρ_{BCP} (in e/a₀³) and Laplacian ∇²ρ_{BCP} (e/a₀⁵) of density at the BCP.

H–H	R	α _{OP}	q _{OP}	ρ _{BCP}	∇ ² ρ _{BCP}
CH ₅ ⁺	0.989	0.114	0.241	-	-
C ₂ H ₇ ⁺	0.932	0.077	0.334	0.213	-0.496
SiH ₅ ⁺	0.781	0.341	0.677	0.246	-1.021
GeH ₅ ⁺	0.774	0.279	0.705	0.248	-1.051

QTAIM analysis of TH₅⁺ and GeH₅⁺ indicates a TH₃⁺...H₂ type of interaction, similar to CH₃CH₂⁺...H₂ (Figure 1b-d). The OP analysis allows the study of the interactions in each atomic pair (Table 1 and Figure 1e-h), revealing peculiar trends. The more negative the ∇²ρ_{BCP}, the bigger are α_{OP} and q_{OP}, corroborating the interpretation of negative ∇²ρ_{BCP}, that indicate a concentration of negative charge at BCP.

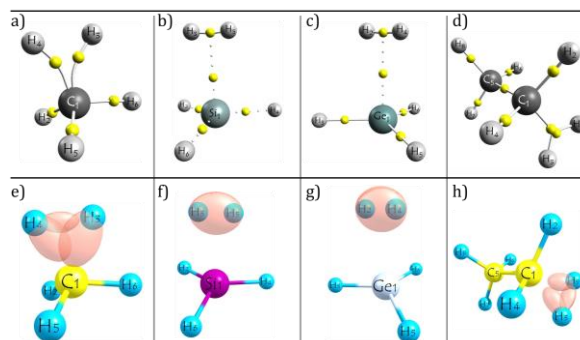


Figure 1. Bond critical points and overlap densities (isosurface with 0.04 e/a₀³) of studied systems.

CONCLUSIONS

The QTAIM analysis indicate a five C–H bond system at CH₅⁺ molecule, differing from another chemical bond analysis, including OP model. Dissociation patterns are being performed to a better understanding of the bond in these systems.

REFERENCES

- S. P. Gnanasekar, E. Arunan, *J. Phys. Chem. A*, **2019**, 123, 1168.
- D. Marx, A. Savin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 2077-2080.
- F. P. Fleming, A. G. H. Barbosa, P. M. Esteves, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 11903.

ACKNOWLEDGEMENTS

UFPB, CNPq, CAPES.



Efeitos estruturais e energéticos dos filmes ultrafinos de grafeno em água

Francilio Ribeiro Junior (IC),¹ José Roberto dos Santos Politi (PQ).^{2*}

franciliojunior@gmail.com; politi@unb.br

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF.

Palavras Chave: Grafeno, Água, Dinâmica, Interação.

INTRODUÇÃO

Recentemente, tem-se aumentado o interesse no estudo da interação do grafeno e seus derivados com outras moléculas, das mais simples, como o hidrogênio, às mais complexas como fármacos e proteínas. Dentre elas, a água tem recebido bastante atenção, visto que está presente em quase todas as aplicações do grafeno. E, embora as observações experimentais indiquem que o grafeno é um material hidrofóbico, há um grande número de estudos que indicam que tanto a água muda as propriedades do grafeno ¹ como o grafeno provoca alterações estruturais na água ².

MÉTODOS

A interação entre o grafeno e a água foi estudada utilizando dinâmica molecular. As moléculas de água foram modeladas utilizando o modelo TIP3P. Já as folhas de grafeno, foram mantidas rígidas durante toda a simulação, somente com as interações intermoleculares com a água sendo computadas. Essa interação foi modelada pelo potencial de Lennard Jones expresso na equação (1).

$$U_{Van\ der\ Waals} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

No procedimento de minimização da energia do sistema, utilizou-se o *ensemble* NVE e o termostato tipo Langevin por 25 ps. Depois, uma etapa de equilíbrio com o *ensemble* NPT foi realizada por 1 ns e finalmente uma etapa de produção com *ensemble* NVT foi realizada também por 1 ns.

RESULTADOS

Foram feitos ensaios para duas folhas de grafeno com distâncias de 8, 10 e 15 angstroms, envoltas por moléculas de água. O perfil de densidade (figura 1) indica que a água apresenta picos de densidade na região próxima às folhas.

Além disso, a distribuição radial de pares, $g(r)$, para os átomos de oxigênio das moléculas de água localizadas na região entre as folhas (figura 2) apresenta distorções mais pronunciadas que em

outras regiões do sistema e dependem das distâncias entre as folhas.

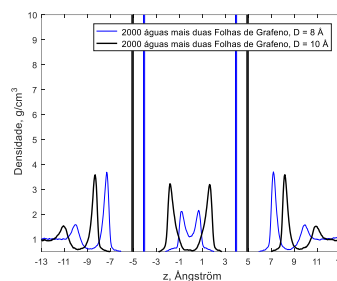


Figura 1

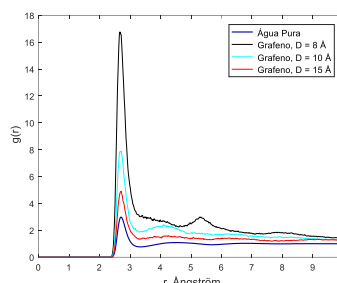


Figura 2

CONCLUSÕES

Conclui-se que o grafeno provoca anomalias estruturais na água, favorecendo o empacotamento das moléculas na região próxima às folhas. Além disso, a anomalia é acentuada na região entre as folhas, provocando grande distorção na distribuição radial de pares para os átomos de oxigênio da água. Esse efeito é acentuado ainda mais com a diminuição das distâncias entre as folhas.

REFERÊNCIAS

- 1 Reza Vakili-Nezhaad, G & Al Wadhahi, Majid & M. Gujarathi, A & Al-Maamari, R & Mohammadi, Mahnaz, SN Applied Sciences, 2019, vol. 1.
- 2 Cortes, Eduardo & Magaña, L. F. & Arellano, Juan. Revista Mexicana de Física S, 2013, vol. 59 (1), pg. 112.

AGRADECIMENTOS

UnB, CNPq, CAPES, FAPDF



Stability of Doped Acenes from Multireference Calculations

Francisco B. C. Machado (PQ),^{1*} Max Pinheiro Jr (PQ),¹ Adélia J. A. Aquino (PQ),^{2,3,4} Hans Lischka (PQ).^{2,3,4}

fmachado@ita.br

¹Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos-SP; ²School of Pharmaceutical Sciences and Technology, Tianjin University, Tianjin-China; ³Institute for Theoretical Chemistry, University of Vienna-Austria; ⁴Department of Chemistry and Biochemistry, Texas Tech University, Lubbock-USA.

Key words: aromaticity, radical character, singlet fission, excited states.

INTRODUCTION

The development of organic materials whose controllable molecular spins and charge-carrier mobilities could lead to architectures of unprecedented spintronic devices has motivated researchers toward the study of polyaromatic hydrocarbons (PAHs). Oligoacenes are prototypical PAH models that provide the basis for addressing fundamental issues regarding aromaticity, strong electron correlation, and ultimately about chemical bonding. In principle, a wide range of optical and electronic properties attractive for semiconducting applications might be accessed by controlling the conjugation length of acenes [1]. The acenes and some derivatives have also become the standard reference systems for singlet fission (SF), as the evolution of low-lying excitation energies with increasing chain length tends to favor exoergic conditions. Modifying the π -bond topology through chemical doping modulated the electronic properties of graphene-related materials [2]. For the present purposes, we have doped two acene oligomers with boron (B) or nitrogen (N) atoms.

METHODS

As implemented in the COLUMBUS program, multireference (MR) methods (CASSCF(8,8)/MR-AQCC/6-31G*), which provide for a rigorous description of the strong electron correlation inherent to radicaloid systems when quasi-degeneracies are present, were employed in the calculations of two acene oligomers doped with boron (B) or nitrogen (N) atoms.

RESULTS

Moving the dopants from the terminal rings to the central ones leads to a remarkable variation in the biradicaloid character (and hence also in the chemical stability) [3]. The interplay between the aromaticity and radical character of octacene induced by nitrogen substitution in the pyridinic and graphitic doping types, in which a $-CH-$ group at the zigzag edge is replaced by an N atom or by an $-NH-$ group, respectively was examined. The results provided a

greater influence of NH-substitutions on the aromatic character of octacene as compared to substitutions of CH groups by N. [4]. Also, we did a systematic and comprehensive investigation on the feasibility conditions for SF in a series of 60 BN-substituted tetracene molecules. The relationship between the extent of biradical character, given by the number of effectively unpaired electrons, and excitation energies is discussed. This survey allows us to identify the ideal B,N doping configurations within the pool of promising candidates for SF that result in a good balance between chemical stability and SF efficiency [5].

CONCLUSIONS

The results presented show that a strong modulation of the radical character of the acenes is attainable through chemical doping by varying the positions of the impurities along the carbon backbone. The radical character of octacene showed low sensitivity with the introduction of pyridinic N-defects regardless of the doping positions. However, a significant quenching in the radicaloid character of the NH-doped occurs by moving the NH groups more centrally. Our results provide not only useful guidelines to design new efficient SF sensitizers for solar cell applications, but also provide a detailed understanding on how the BN-doping can be used to fine tune the excitonic properties and chemical stability, associated with the diradicaloid character of acenes.

REFERENCES

- 1 J. Lee, P. Jadhav, P. D. Reusswig, S. R. Yost, H. J. Thompson, D. N. Congreve, E. Hontz, T. Van Voorhis, M. A. Baldo, *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 1300.
- 2 F. Plasser, H. Pašalić, M. H. Gerzabek, F.; Libisch, R. Reiter, J. Burgdörfer, T. Müller, R. Shepard, H. Lischka, H.; *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2013, 52, 2581.
- 3 M. Pinheiro Jr, L. F. A. Ferrão, F. Bettanin, A. J. A. Aquino, G. B. C. Machado, H. Lischka, H.; *PCCP.*, 2017, 19, 19225.
- 4 M. Pinheiro Jr, A. Das, A. J. A. Aquino, H. Lischka, F. B. C. Machado, *J. Phys. Chem. A*, 2018, 122, 9464.
- 5 M. Pinheiro Jr, F. Plasser, A. J. A. Aquino, H. Lischka, F. B. C. Machado, To be submitted.

ACKNOWLEDGMENTS

CNPq, CAPES, FAPESP.

Shape resonance spectrum of acrylic acid ($C_3H_4O_2$)

Francisco F. Frighetto (PG)¹, Márcio H. F. Bettega (PQ)^{1*}.

francisco@fisica.ufpr.br; bettega@fisica.ufpr.br

¹Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR

Keywords: Elastic, Electron, Scattering, Acrylic, Acid, Resonance.

INTRODUCTION

Acrylic acid ($C_3H_4O_2$) and its related compounds are components of several materials with applications in medicine and industry. Besides that, the presence of acrylic compounds in interstellar medium¹ gives another reason for which it is interesting to study acrylic acid. Lastly, it's worth noting that it wasn't identified theoretical or experimental data related to the electron scattering integral cross section (ICS) and differential cross sections (DCS) of acrylic acid.

The main objective of this work is to theoretically propose and analyze the electron elastic scattering ICS of acrylic acid in its two most stable conformations, s-cis and s-trans, in order to identify its shape resonances. Since acrylic acid contains a vinyl group bound to a carboxylic group, it is also interesting to compare the acrylic acid ICS with the ones of ethylene (C_2H_4) and formic acid (CH_2O_2) in its cis conformation.

METHODS

The method used to determine the geometries and electronic structures of the molecules of interest was the variational Hartree-Fock method, in the Born-Oppenheimer approximation.

The scattering calculations were done using the Schwinger multichannel² method implemented with Bachelet, Hamann and Schluter pseudopotentials^{3,4} in the static-exchange (SE) and static-exchange plus polarization (SEP) approximation, considering only the elastic channel as open.

RESULTS

Using the appropriate scale law proposed by Staley and Strnad⁵ for the calculation done for the geometry and the electronic structures, it's expected that two π^* shape resonances exist around 0.3 eV and 3.4 eV for both conformers of acrylic acid, whose existence can be observed in Figure (1).

It is interesting to notice that the molecular orbitals responsible for those resonances in acrylic acid (LUMO and LUMO+3) are linear combinations of the LUMO's from ethylene and formic acid, as can be seen in Figure (2), in a way similar to a degeneracy break.

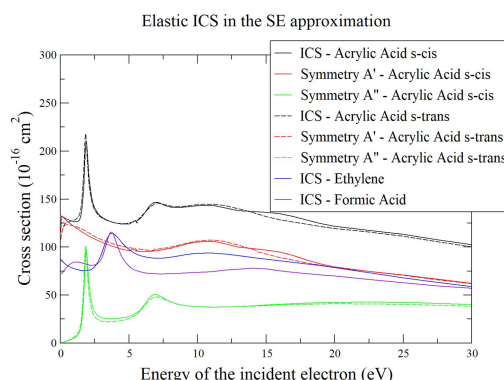


Figure (1) – ICS of the molecules of interest in the SE approximation, and its symmetry decomposition for acrylic acid.

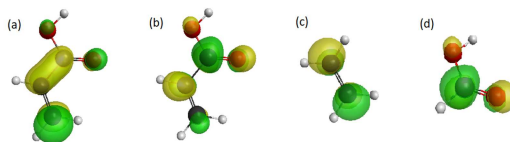


Figure (2) – (a) LUMO and (b) LUMO+3 of acrylic acid s-cis (which are practically the same to the s-trans), (c) LUMO from ethylene and (d) formic acid.

CONCLUSIONS

This work reported the elastic ICS of acrylic acid in the SE approximation, in which is possible to identify two π^* shape resonances. Those seem to be related with the π^* shape resonances of ethylene and formic acid. It is also possible to identify a difference between the σ^* structures of both conformers, which is probably related to the different ways the σ^* molecular orbitals of both conformers of acrylic acid are organized.

REFERENCES

- S. Eden, et. al., Eur. Phys. J., 2003, 26, 201-210.
- K. Takatsuka; V. McKoy, Phys. Rev., 1981, 24, 2473-2480.
- G. B. Bachelet; D. R. Hamann; M. Schluter, Phys. Rev., 1982, 26, 4199-4228.
- R. F. da Costa, et. al., Eur. Phys. J., 2015, 69, 159-183.
- S. W. Staley, J. T. Strnad, J. Phys. Chem., 1994, 98, 116-121

ACKNOWLEDGMENTS

CAPES, CNPq, and to Prof. Carlos de Carvalho for the computational support in LFTC-DFis-UFPR and LCPAD-UFPR.

On the Relation Between Curvature-Induced Potentials and Fullerenes

Franklin F. da S. Filho (PG),^{1*} Eudes T. G da Silva (IC),¹ Cristiano C. Bastos (PQ),² Fernando J.S. Moraes (PQ).¹

franklin.ferreira@ufrpe.com;

¹Departamento de Física, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE;

²Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE;

Palavras Chave: Fullerenes, Carboxyfullerenes, DFT, Quantum Mechanics.

INTRODUCTION

Fullerenes constitute a family of spheroidal nanostructures composed by sp^2 -hybridized carbon atoms, first described by Kroto et al. in 1985.¹ Some members of this group are the C_{60} , C_{36} and C_{70} . Yet, those molecules can be functionalized in numerous ways to achieve specific physical-chemical properties. Those molecules have plentiful applications ranging from photoelectronic devices to pharmaceutical.² One possible way to study those molecules in quantum mechanics, is applying the confining potential formalism, proposed by Da Costa in 1981.³ In this way, we consider the compound as electrons confined to a surface embedded in R^3 . As a result, the Hamiltonian of the system will have a geometry-induced potential (V_{geo}). In this work we intend to compare and explore relations between the confining procedure in spheroids and computational simulations of fullerenes. Specifically, we aim to simulate physical-chemical properties of the (a) C_{36} , C_{60} and C_{70} using Density Functional Theorem (DFT); and (b) pKa of two carboxyl-functionalized C_{70} using PM6.

METHODS

We have studied the Schrödinger equation using the Hamiltonian proposed by Da Costa:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_{LB} + V_{geo})\psi(u, v) = -\frac{\hbar^2}{2m}[\Delta_{LB} + (M^2 - K)]\psi(u, v) = E\psi(u, v)$$

where Δ_{LB} , M and K are the Laplace-Beltrami operator, the mean and gaussian curvatures, respectively. Computational simulations were made with Gaussian 09 using DFT/B3LYP/6-31G(d) and semiempirical calculations were made via MOPAC/PM6.

RESULTS

Considering the following parametrization for a spheroid:

$$\mathcal{S}(u, v) = (a \sin v \cos u, a \sin u \sin v, c \cos v), \quad u \in [0, 2\pi]; \quad v \in [0, \pi]$$

If $a > c$ we have an oblate spheroid, and if $a < c$ we have a prolate spheroid. The geometry-induced potential in these cases is:

$$V_{geo} = \frac{c^2[3a^2 + c^2 + (a^2 - c^2) \cos 2v]^2}{2a^2[a^2 + c^2 + (a^2 - c^2) \cos 2v]^3} - \frac{4c^2}{[a^2 + c^2 + (a^2 - c^2) \cos 2v]^2}$$

Painel | PN.0066

Finally, if $a=c$, $V_{geo}=0$. Those potentials are correlated to the electron distribution on fullerenes (Fig. 1).

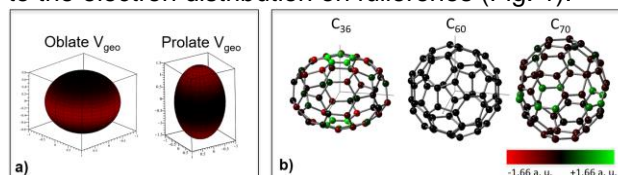


Fig. 1 – a) curvature-induced potential mapped on surface (red is stronger); b) Simulated Mulliken charges on fullerenes (B3LYP).

It can be noted that regions where V_{geo} is stronger are correlated to a higher electron density. One possible application to this effect is on the study of pKa of the C_{70} -COOH (Fig. 2).

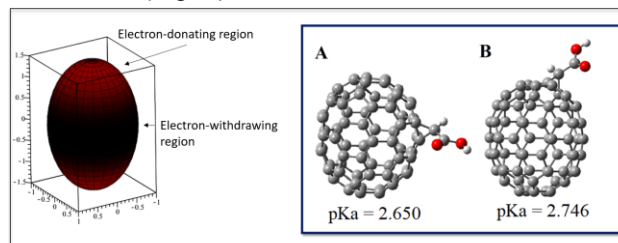


Fig. 2 – Relation between the induced potential and the calculated pKa. The values of the pKa were obtained using MOPAC/PM6.

Since the induced potential is attractive, bottom and top regions of the fullerene can act similarly as donor group due to the electron density.

CONCLUSIONS

We demonstrated that the curvature-induced potential from our model is potentially correlated to the electron density calculated using DFT on spheroidal fullerenes. The observed effects have a significant influence on physical-chemical properties, such as pKa.

REFERENCES

- H. W. Kroto et al, Nature, 1985, 318, 162.
- Acquah, S., et al. ECS Journal of Solid State Sci. and Technol., 6(6), M3155-M3162.
- R. C. T. da Costa, Phys. Rev. A, 1981, 23, 1982-1987.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Brazilian agencies CNPq and CAPES.

Avaliação de atividade antitumoral de alcaloides aporfinoídeos por inibição enzimática via docking molecular

Gabriel de A. Barros (IC),^{1*} Kelson M.T. Oliveira (PQ),¹ Renyer A. Costa (PQ).¹

gabrieldealbuquerquebarros@gmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus-AM.

Palavras Chave: DNA Topoisomerase, Docking Molecular, Alcaloide

INTRODUÇÃO

As plantas do gênero *Guatteria*, amplamente encontradas no Brasil, apresentam marcadores quimiotaxonômicos. Destes, três alcaloides aporfinoídeos foram selecionados para avaliação de potencial antitumoral e antineoplásico: guadiscidina, guadiscina e tetraidromelosmidina (Figura 1). A avaliação foi feita pela inibição enzimática de alvos importantes no tratamento de câncer (DNA topoisomerasas I e II).

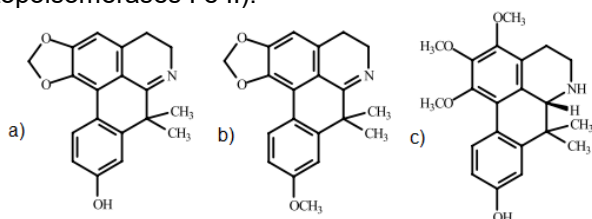


Figura 1. Alcaloides guadiscidina (a), guadiscina (b) e tetraidromelosmidina (c), marcadores quimiotaxonômicos em avaliação de potencial antitumoral¹.

MÉTODOS

As enzimas foram obtidas pelo Protein Data Bank (PDB). Foi feito o redocking dos inibidores topotecano e amsacrina com as DNA topoisomerasas I e II, respectivamente, a fim de se obter o desvio médio quadrático (RMSD) abaixo de 2 para validação dos parâmetros usados. Em seguida, fez-se o docking das moléculas em estudo, obtendo-se as energias de interação e comparando aos inibidores usuais. Esta análise foi realizada com auxílio do pacote AutoDock Vina (ADTV).²

RESULTADOS

Os valores de RMSD do redocking foram de 0,88 Å para o topotecano e de 0,90 Å para a amsacrina (figura 2). Os gridboxes, parâmetros espaciais adotados no docking, foram centrados nos ligantes sob os espaçamentos (x,y,z): (39,39,39) com enzima topoisomerase I e (32,35,27) com enzima topoisomerase II.

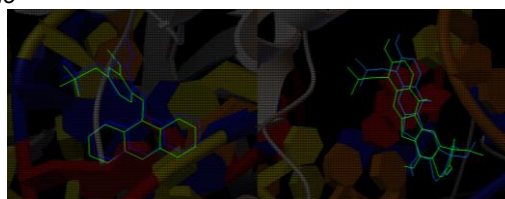


Figura 2- redocking da amsacrina (à esquerda) com RMSD de 0,90 Å e topotecano (à direita) com RMSD de 0,88 Å. Em azul os inibidores iniciais das estruturas cristalizadas, e em verde, as estruturas realocadas.

Os dockings das moléculas em estudo foram realizados para ambas as enzimas, obtendo-se os valores apresentados na tabela 1, em comparação aos valores de energia para os inibidores citados.

Tabela 1 – Energia livre de ligação ΔG (kcal/mol) dos inibidores usuais e moléculas alvo (A – guadiscidina; B- guadiscina; C- tetraidromelosmidina) no docking molecular com as enzimas (I) DNA topoisomerase I e (II) DNA topoisomerase II pelo pacote ADTV

Enzimas	Inibidores usuais	A	B	C
I	-9,2	-10,6	-10,5	-8,2
II	-10,0	-8,5	-8,2	-6,8

CONCLUSÕES

Observando-se a menor energia livre de Gibbs como a tendência a ser seguida pelo sistema, temos o favorecimento da guadiscina e da guadiscidina como inibidores da DNA topoisomerase I (superiores ao topotecano). Este estudo, portanto, apresenta o potencial antitumoral *in silico* destas moléculas e instiga o prosseguimento da avaliação de aplicação das mesmas como antineoplásicos.

REFERÊNCIAS

- Costa, E. V. (2009) *Estudo fitoquímico e atividades biológicas de Guatteriopsis blephsrophylla, Guatteriopsis friesiana e Guatteriopsis hispida (Annonaceae)*. Universidade Federal do Paraná.
- Trott, O. and Olson, A. J. (2010) 'AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading', *J Comput Chem*, 31(2), pp. 455–461. doi: 10.1002/jcc.21334.AutoDock.

AGRADECIMENTOS

Magic numbers of simple, main group and transition metals identified by the ε^3 stability ranking function.

Gabriel F.S. Fernandes (PG),^{1*} Luiz F.A Ferrão (PQ),¹ Francisco B. C. Machado (PQ).¹

gabrielsanzovo@hotmail.com;

¹Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos-SP

Palavras Chave *Simple metals, main group elements and transition metals nanoclusters, Ab initio calculations, Computational chemistry.*

INTRODUÇÃO

The conception of new materials based on stable clusters ("magic numbers"), called cluster-assembled materials^{1,2} is quite intriguing since their properties would be given from the molecular properties of the clusters, which in turn are size-dependent due to quantum confinement. Thus, clusters of different sizes of a given element (or combinations of elements) can lead to different technological applications than the usual solid-state materials of that element (or alloys, composites, ceramics, ...). In this way, a stability rule applicable to clusters/molecules can be very useful as a starting point in designing new materials. In the present work, we tested the applicability of ε^3 , previous developed and applied it to determine the magic number of pure and doped silicon clusters^{3,4}, to a significantly broader group: nanoclusters formed by simple metals ($\text{Na}^{0/+}$, $\text{Mg}^{0/+}$), main group elements ($\text{Al}^{0/+}$) and transition metals ($\text{Cu}^{0/+}$, $\text{Ti}^{0/+}$).

MÉTODOS

- Geometry optimization: M06/DFT/Def2TVZP
- Single-Point:MS-CASPT2//M06/Def2TVZP

RESULTADOS

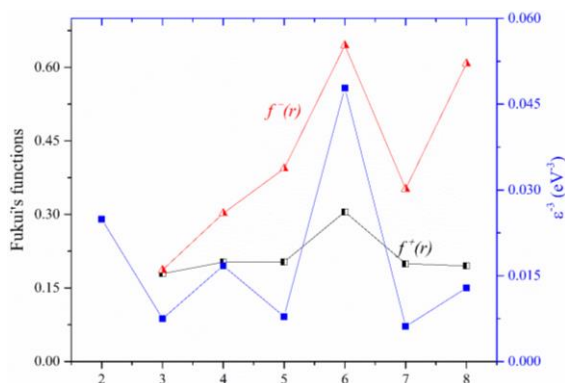


Figure 1. Fukui's functions and ε^3 applied on Cu_n^+ clusters.

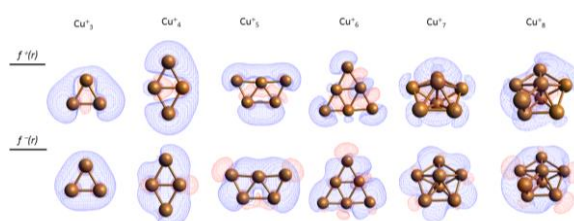


Figure 2. Fukui's functions calculated using electronic density difference between the neutral and ionic species obtained using CASPT2//M06/DFT/Def2TVZP with isosurface value of $0.001 e. bohr^{-3}$.

CONCLUSÕES

This simple ε^3 function was able to identify the possible magic numbers of the studied clusters across the periodic table in a good agreement with previous experimental and theoretical works, in special concordance with the jellium model for simple metals. We also compared a reactivity version of our stability function (ε^{-3}) with a well established reactivity function derived from conceptual DFT, the Fukui's functions. From the comparison, we were observed that the ε^3 function is more complete than the Fukui's function to treat stability/reactivity of a molecular system.

REFERÊNCIAS

- 1 S. A. Claridge, A. W. Castleman, S. N. Khanna, C. B. Murray, A. Sen and P. S. Weiss, *ACS Nano*, 2009, **3**, 244–255.
- 2 M. Qian, A. C. Reber, A. Ugrinov, N. K. Chaki, S. Mandal, H. M. Saavedra, S. N. Khanna, A. Sen and P. S. Weiss, *ACS Nano*, 2010, **4**, 235–240.
- 3 G. F. S. Fernandes, F. B. C. Machado and L. F. A. Ferrão, *J. Mol. Model.*, 2018, **24**, 203.
- 4 G. F. S. Fernandes, M. P. Júnior, F. B. C. Machado and L. F. A. Ferrão, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 247–256.

AGRADECIMENTOS

(FAPESP) grants 2018/22669-3, 2017/07707-3; (CNPq) grants 309051/2016-9, 406107/2016-5, 404337/2016-3 and 307052/2016-8.

Cálculos DFT e W1CEP da fotoisomerização do azofenol.

João V. C. Fleury (IC),¹ Gabriel Heerdt (PQ).^{1*}

gabheerdt@gmail.com

¹Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG.
Palavras Chave: Azobenzeno, Barreira rotacional, DFT, Teoria Composta, W1CEP.

INTRODUÇÃO

Os derivados de azobenzenos vêm sendo amplamente estudados devido a conhecida característica de fotoisomerização reversível.¹ Recentemente, tal propriedade está sendo abordada em fluidos fotoreológicos, materiais inteligentes que alteram suas propriedades com a luz, que nos azobenzenos induz isomerização *cis-trans*.²

Teoricamente, as energias envolvidas nas rotações devem ser computadas utilizando cálculos de alto nível de correlação eletrônica e com um conjunto de funções de base extenso. Devido ao alto custo computacional, algumas técnicas indiretas estão sendo utilizadas, como as teorias compostas. Elas têm por objetivo extrapolar as energias de uma sequência de cálculos de menor custo, para uma energia eletrônica com alto nível de correlação e conjunto de funções de base completos.³

O presente estudo, utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e a teoria composta W1CEP³, tem por objetivo a avaliação das barreiras rotacionais envolvidas na fotoisomerização do composto azofenol (AzoOH). A avaliação do perfil de rotação, nos estados fundamental e excitado, permitirá uma melhor compreensão desse fenômeno, possibilitando sua utilização em diferentes sistemas, como em materiais inteligentes.

MÉTODOS

O estudo iniciou-se pela avaliação das energias relativas para a isomerização *cis-trans*, no estado fundamental, do azofenol em sua forma neutra, Figura 1. As barreiras rotacionais foram avaliadas em intervalos de 20°, sendo a molécula completamente relaxada em cada etapa, exceto o ângulo diedro avaliado. O funcional de troca-correlação M06, com a função de base de Pople 6-31G+(2df,p), foi utilizado para comparação com a teoria W1CEP. O efeito de solvatação da água foi incluído nos cálculos DFT, com o modelo SMD. Estudos envolvendo as barreiras rotacionais no estado excitado estão sendo realizados, afim de compreender todo processo de fotoisomerização.

A teoria W1CEP, uma adaptação da teoria W1 incluindo funções de pseudo-potencial, caracteriza-se por uma sucessão de cálculos *ab initio* de alto nível, sendo a energia final do método:

$$E_{W1CEP} = E_{SCF(CEP),\infty} + E_{CCSD(CEP),\infty} + E_{CC(T,CEP),\infty} + E_{CV(CEP)} + E_{ZPE(CEP)} + E_{SO} \quad (1)$$

RESULTADOS

As barreiras rotacionais para o azofenol neutro, no estado fundamental, são apresentadas na Figura 1.

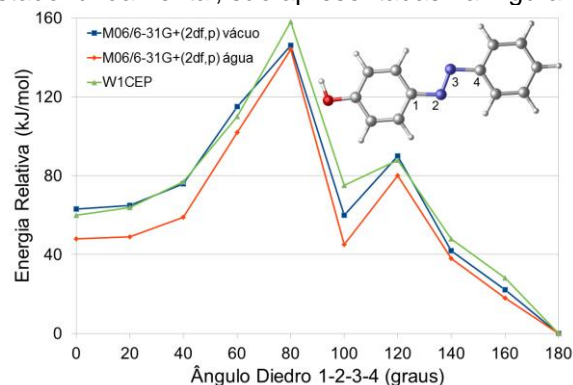


Figura 1: Energias relativas relacionadas a barreira rotacional, estado fundamental, para o azofenol.

Como pode ser observado na Figura 1, existe uma ótima concordância entre os cálculos, tanto com diferentes teorias, quanto em água ou vácuo. O perfil das curvas nos níveis DFT e W1CEP sendo equivalentes, permite que o funcional M06 possa ser utilizado nos estudos subsequentes, uma vez que a teoria W1CEP foi validada para o estudo de barreiras rotacionais.³ Já o fato do efeito de solvatação não acarretar em diferenças significativas nos resultados, indica que os cálculos para o estado excitado podem ser realizados no vácuo.

CONCLUSÕES

Podemos concluir que os cálculos no nível DFT descrevem corretamente a isomerização *cis-trans* estudada. O efeito de solvatação, incluído de maneira implícita, não mudou a forma da curva observada no vácuo. A elevada barreira energética observada, cerca de 160 kJ/mol, mostra porque a isomerização não ocorre espontaneamente, logo, cálculos em estados excitados devem ser realizados para compreender melhor esse processo.

REFERÊNCIAS

- Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.
- Heerdt, G.; Tranca, I.; Markvoort, A.; Szyja, B.; Morgon, N.; Hensen, E. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *510*, 357-367.
- Heerdt, G.; Pereira, D.; Custodio, R.; Morgon, N. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1067*, 84-92.

AGRADECIMENTOS

ICEx-UFGM, CNPq (426727/2018-5), LCC-CENAPAD/MG.



Computer-assisted discovery of compounds with insecticidal activity against *Musca domestica*

Gabriela Cristina Soares Rodrigues (PG),^{1*} Mayara dos Santos Maia (PG),¹ Andreza Barbosa Silva Cavalcanti (PG),¹ Renata Priscila Costa Barros (PG),¹ Natália Ferreira de Sousa (PG),¹ Luciana Scotti (PQ),¹ Carlos L. Céspedes (PQ)² Eugene N. Muratov (PQ)³, Marcus Tullius Scotti (PQ).¹

¹Laboratory of Cheminformatics, Program of Natural and Synthetic Bioactive Products (PgPNSB), Health Sciences Center, Federal University of Paraíba, João Pessoa-PB, Brazil; ²Laboratorio de Bioquímica Vegetal y Fitoquímica-Ecológica, Departamento de Ciencias Básicas, Facultad de Ciencias, Universidad del Bio Bio, Chillan, Nuble, Chile; ³Laboratory for Molecular Modeling, Division of Chemical Biology and Medicinal Chemistry, UNC Eshelman School of Pharmacy, University of North Carolina, Chapel Hill, NC, 27599, USA.

Palavras Chave: *insecticidal activity*, QSAR, *docking*.

INTRODUÇÃO

Musca domestica L. (Diptera: Muscidae) is a species with a synanthropic character, abundant in the urban region, it develops in several types of substrates: decomposing organic matter, such as feces, garbage, corpses and carrion. It is important for the health and is closely related to animals and the human environment, acting as an important vector of pathogens such as bacteria, protozoa, helminths, fungi and viruses (Pinto et al., 2015). They have great flying capacity (hundreds of meters to several kilometers) from their breeding grounds and are attracted by odors of food or organic residues in fermentation or putrefaction (GOMES; SANTOS, 2015).

MÉTODOS

From the ChEMBL database (<https://www.ebi.ac.uk/chembl/>), a set of molecules with known activity for *Musca domestica* (ChEMBLID 3045037) was selected for the construction of the predictive model using the Random Forest algorithm (RF) and MuDRA. The bank consists of 118 unique diterpenes and was classified from pLC50 (-log LD50 (mol / l)), noting that LD50 represents dose of a given substance or type of radiation to kill 50% of a population under test. The molecules with pLD50 > 6 were considered active, and those with pLD50 < 6 inactive, totaling 67 active and 51 inactive. The compounds used in this study to predict activity against *M. domestica* were obtained from a review by Céspedes et al., 2013, which integrated information on biological activities of natural weed products of the genus *Calceolaria*. *Calceolaria* spp. is toxic to insects and the presence of diterpenes, triterpenes, naphthoquinones, flavonoids and phenylpropanoids has been reported. The data set of *Calceolaria* spp. included 117 chemical records with defined structure. Sequences of *Musca domestica* Acetylcholinesterase (AChE) were obtained from the GenBank database (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>) (Benson et al, 2013).

The search for 3D solved structures for mold candidates was performed using the Basic Local Alignment Search Tool - BLAST (<https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi>) (Altschul et al, 1990), using the criterion of greater similarity and identity with the target sequences. The docking studies were performed with the models of the enzymes generated by homology modeling, obtaining the AChE for *Musca domestica*.

RESULTADOS

The predictive models obtained good prediction rates, with hit rates higher than 77% for cross validation and 79% for the test, revealing good model stability. Through the ligand-based virtual screening using the RF algorithm to generate the prediction model, it was possible to select 5 diterpenes with a probability of being active against *M. domestica* superior to 82%. Already using the MuDRA it was possible to select four diterpenes with probability of activity exceeding 81%, and these four diterpenes were also classified as active in the RF model. The docking studies with the generated models confirmed the potential of five molecules to be active against *Musca domestica*.

CONCLUSÕES

In this study, we selected five secondary metabolites as potential activity against *Musca domestica* through rapid approaches using ligand-based and structure-based virtual screening of 118 diterpenes. The selected structures are a start point to further studies in order to develop new compounds against *Musca domestica* based on natural products.

REFERÊNCIAS

PINTO, Z. T. et al. Chemical composition and insecticidal activity of *Cymbopogon citratus* essential oil from Cuba and Brazil against housefly. *Revista Brasileira de Parasitologia Veterinária*, v. 24, n. 1, p. 36–44, 2015.
CESPEDES, C. L. et al. Chemistry and biological activities of *Calceolaria* spp. (*Calceolariaceae*: *scrophulariaceae*). *Phytochem Rev*, v.12, p. 733–749, 2013.

AGRADECIMENTOS

UFPB; CAPES

Elaboração de Modelos Preditivos da Atividade Biológica de uma Série de Compostos Arilpiperazínicos frente ao Receptor 5-HT_{2a}

Genisson dos Reis Santos (PG) *,¹ Célio Fernando Lipinski (PG),¹ Aline Alves Oliveira (PG),¹ Albérico Borges Ferreira da Silva (PQ).¹

genisson_reis@usp.br; lipienske@gmail.com; line_quimica@hotmail.com; alberico@iqsc.usp.br.

¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

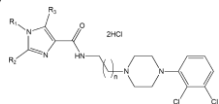
Palavras-Chave: Depressão, 5-HT_{2a}, Arilpiperazinas, QSAR, PLS, ANN.

INTRODUÇÃO

A depressão afeta hoje cerca de 300 milhões de pessoas sendo essa a doença mais incapacitante do mundo. O receptor humano 5-HT_{2a} tem sido associado a inúmeras condições neurológicas e moléculas ligantes seletivas a esse receptor podem apresentar potencial terapêutico no tratamento de distúrbios de comportamento, tais como a depressão.

MÉTODOS

Realizou-se um estudo de QSAR (do inglês *Quantitative structure-activity Relationship*)¹ com um conjunto de 106 compostos arilpiperazínicos utilizando os métodos de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e Redes Neurais Artificiais (ANN).²



RESULTADOS

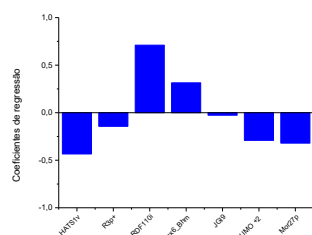


Figura 1 - Coeficientes de regressão para o modelo PLS.

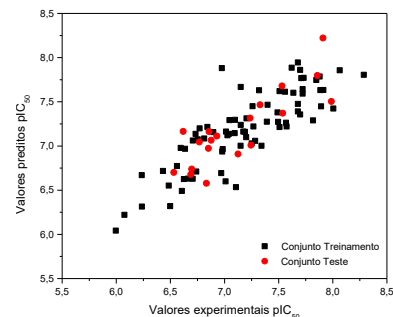


Figura 2 - Predição da atividade biológica pelo modelo PLS.

O modelo de PLS foi obtido com 76 compostos no conjunto de treinamento e 11 compostos no

conjunto teste ($r^2 = 0,749$ e $q^2 = 0,696$). Testes de validação *leave-N-out*, randomização e detecção de *outliers* confirmaram a robustez e estabilidade dos modelos.

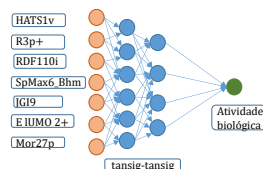


Figura 3 – Representação da MLP-ANN selecionada.

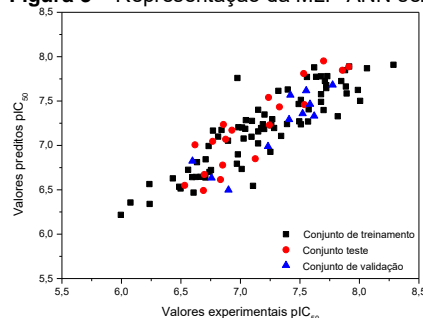


Figura 4 - Predição da atividade biológica pelo modelo ANN.

O modelo MLP-ANN foi gerado utilizando funções de transferência *tansig-tansig*. Tal modelo apresentou valores de erro quadrático médio (EQM) igual a 0,00964, desvio médio absoluto (DMA) igual a 0,0775 e $r^2_{\text{treinamento}}$, $r^2_{\text{validação}}$ e r^2_{teste} iguais a 0,794, 0,795 e 0,788, respectivamente.

CONCLUSÕES

Os modelos gerados via PLS e ANN são estáveis e apresentam capacidade preditiva satisfatória. A interação dos descritores é satisfatoriamente relacionada tanto por aproximações lineares quanto não-lineares.

REFERÊNCIAS

¹BULTINCK, P.; WINTER, H.; LANGENEKER, W.; TOLLENARE, J. P. CRC Press, ed. 1, 2003. 1169pg.

²HOLDEN, C. Science, v.302, 2003, 810-813pg.

AGRADECIMENTOS

IQSC-USP, CNPq, CEMEI.

Estudo computacional de complexos de Zn(II) com ligantes Púrpura de Ruhemann de interesse forense

Gerlânia Francelino Rodrigues (IC),^{1*} Eduardo de Castro Aguiar (PQ).¹

gerlania.bel@gmail.com.

¹ Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Serra Talhada-PE.

Palavras Chave: Zn(II), Púrpura de Ruhemann, compostos de coordenação, modelagem computacional, DFT.

INTRODUÇÃO

A ninidrina é amplamente aplicada na revelação de impressões digitais latentes devido a sua conversão no cromóforo Púrpura de Ruhemann (RP) (Figura 01). A complexação do RP com metais de transição melhora a identificação da impressão digital por formar complexos fotoluminescentes¹. A coordenação com Zn(II) desloca a principal banda de absorção do RP de 575 nm para 485 nm e aumenta sua intensidade². Essas modificações foram relacionadas a diminuição do ângulo de torção, θ , entre os anéis indandiônicos² (Figura 01).

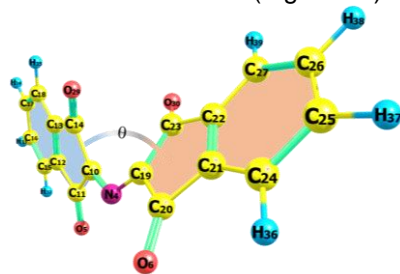


Figura 01. Representação da torção (θ) do RP.

Neste trabalho, realizamos o estudo geométrico e energético dos complexos $[\text{ZnRP}(\text{Cl})_2]^-$ (I), $[\text{ZnRP}(\text{Cl})\text{MeOH}]$ (II) e $[\text{ZnRP}_2]$ (III), reportados na literatura³ como primeiro passo para a racionalização das mudanças do RP quando complexado.

MÉTODOS

Os ligantes e complexos foram completamente otimizados ao nível DFT com os funcionais B3LYP e BP86, ambos com o conjunto de funções de base def2-TZVP em fase gás e com solvatação implícita em MeOH (Orca 4.0.1). As geometrias de equilíbrio foram confirmadas por cálculos de frequência.

RESULTADOS

Os níveis de teoria empregados forneceram geometrias satisfatórias, considerando os baixos desvios médios quadráticos (RMSD) quando comparados aos dados cristalográficos³ (Tabela 1). A solvatação aproxima mais a geometria calculada da experimental, sendo que o B3LYP fornece menores RMSD e torções mais próximas do experimental (6,5°). Aqui é importante destacar que

o artigo experimental não explicita como essa torção é medida.

A literatura reporta dados cristalográficos os compostos pentacoordenados I e II. Assim, para avaliar III, tomamos a média experimental das ligações Zn-N e Zn-O: 2,109 Å e 2,205 Å, respectivamente. Ambos os funcionais apresentaram ótimas representações, sendo o BP86 aquele com menor RMSD, 0,001 Å em fase gás e em MeOH. Neste complexo III, ambos os métodos descreveram o Zn(II) hexacoordenado, com geometria octaédrica distorcida.

Tabela 1. Ângulo de torção (em °), RMSD das distâncias (em Å) do poliedro de coordenação e energias relativas de complexação (em kJ·mol⁻¹). Valores em fase gás e em MeOH (entre parênteses).

	I	II	III
θ (B3LYP)	26,0 (20,9)	19,6 (14,7)	18,9 (17,7)
θ (BP86)	29,6 (24,9)	19,6 (19,4)	19,9 (18,3)
RMSD _{Dist} (B3LYP)	0,172 (0,091)	0,119 (0,091)	0,011 (0,003)
RMSD _{Dist} (BP86)	0,180 (0,099)	0,128 (0,090)	0,001 (0,001)
E _{rel} (B3LYP)	0,00 (0,00)	174,91 (52,05)	277,62 (82,78)
E _{rel} (BP86)	0,00 (0,00)	183,74 (58,51)	288,32 (98,20)

As energias de complexação foram calculadas de acordo e mostram que a presença de íons cloreto confere maior estabilidade aos complexos sendo I o mais estável e III o menos estável.

CONCLUSÕES

Os níveis de teoria aplicados descreveram bem a geometria do poliedro de coordenação destes complexos. A coordenação com espécies Cl⁻ resulta em maiores energias de complexação.

REFERÊNCIAS

- R. N. Warrener, R. Lennard, *Forensic Sci.* 1987, **32**, 597;
- E. Menzel, et al., *J. Forensic. Sci.* 1990, **35**, 25;
- P. J. Davies, et al. *Acta Crystallogr. C.* 1995, **51**, 1802.

AGRADECIMENTOS

PIC-UFRPE/UAST, PRPPG/UFRPE.



Study of UV-Photoexcitation and Ultrafast Dynamics of Fluorine substitution in HCFC compounds.

Gessenildo P. Rodrigues (PQ),^{1*} Elizete Ventura (PQ),² Silmar A. do Monte (PQ).²

gessenildoquimica@gmail.com

¹Faculdade Rebouças, Campus II, Campina Grande-PB; ²Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB.

Palavras Chave: *Atmospheric photochemistry, hydrochlorofluorocarbons, surface hopping, TD-DFT*

INTRODUCTION

The issue of greenhouse gas emissions to the atmosphere and the ozone hole depletion phenomenon are topics of major importance. The main compounds reported as contributors to this fact are the chlorofluorocarbons (CFCs)¹. These were replaced by the hydrochlorofluorocarbons (HCFCs)². The understanding of HCFC's photodissociation is of great importance for the elucidation of their behavior in the upper atmosphere.

The aim of this research is to compute excited-states properties with TD-DFT methodology and compare with MR-CISD results. Nonadiabatic dynamics calculations were also performed to investigate the photochemical deactivation process of HCFC-133b (CH₂FCF₂Cl), HCFC-142 (CF₂HCH₂Cl), HCFC-142b (CH₃CF₂Cl) and HCFC-124 (CF₃CHFCl), analyzing the influence of fluorine substitutions in comparison with previous calculation performed for HCFC-133a (CF₃CH₂Cl)³.

METHODS

Static calculations and excited-states properties were calculated at TD-DFT (CAM-B3LYP and ω B97XD functional) and MR-CISD levels with Gaussian 09 and COLUMBUS programs, respectively. In all calculations aug-cc-pVDZ (C, F and H)/d-aug-cc-pVDZ (Cl) basis set was used.

UV photoabsorption spectrum calculation was carried out and simulations of ultrafast gas phase nonadiabatic dynamics were performed, taking into account 25 electronic states at TD- ω B97XD level starting in two different spectral windows (8.5 \pm 0.25 and 10.0 \pm 0.25 eV), using Newton-X program interfaced with Gaussian 09.

RESULTS

In comparison with HCFC-133a (CF₃CH₂Cl) previous results³, the removal of a fluorine atom has shown a considerable shift to the left in the photoabsorption spectrum (lower energy region), revealing n- σ^* excitations with higher intensity. On the other hand, addition a fluorine atom to the HCFC

molecule changes same spectral characteristics. The source region is now formed by both n- σ^* and n-4s excitations and great reduction of photoabsorption. The first band, now related to n-4p_x states is in the same region as in the case of HCFC-133a, but with greater intensity. For this reason, excitation in the region of 10 eV should prioritize the formation of products in excited states and the output of fluorine atoms.

Ultimately, changing the position of two fluorine atoms removing another one leads to an increase of spectral band intensities. The spectrum presents a low energy region corresponding to n- σ^* excitation and three major bands. A peak with lower intensity at 8.8 eV corresponds to n-4p_x excitation and a shoulder at n-4s states at 8.4 eV. In addition to two high intensity bands, a composite band peaked at 9.4 due to n-4p_y and shoulder excitation at n-4p_z states at 9.8 eV. These structural changes and the presence of the symmetrical CH₃ group may also works in favor of F dissociation and FCl product formation, as well as, atomic dissociations.

CONCLUSION

Fluorine structural changes in the HCFC molecules generally lead to an increase of vertical excitation values for all studied states. A reduction of photoabsorption for n-4s state and an increase in n-4p state intensity peaks lead us to believe that most of photochemical products for molecules of this class dissociate in excited state as the population of n-4p states should be given priority. In addition to a greater diversity of photoproducts with the presence of fluorine.

REFERENCES

- ¹M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature*, 1974, 249, 810 (1974).
- ²Montreal Protocol, 1983 Report of the Technology and Economic Assessment Panel, New York, 1993.
- ³G. P. Rodrigues, E. Ventura, S. A. do Monte, M. Barbatti, *J Phys Chem A*, 2014, 118, 51, 12041-12049.

ACKNOWLEDGMENTS

CNPq and CAPES for financial support and Max-Planck-Institut für Kohlenforschung (Germany) for the computational facilities.

TD-DFT e ADC(2) fluorescence spectra of fluorone

Gisely R. Chagas (PG)*, Itamar Borges Jr. (PQ)¹

giselychagas@gmail.com; itamar@ime.eb.br

¹Chemistry department, Military Institute of Engineering (IME).

Keywords: Fluorescence, Fluorone

INTRODUCTION

Fluorescence is a type of luminescence extensively used in biotechnology.¹

The fluorone (3H-Xanthen-3-one) molecule is a starting point for synthesizing different chemical substances, especially rhodamines and fluorescent probes. The latter are employed in selective detection of chemical and biological species.²

The fluorescence spectrum of fluorone is unavailable, but only of some derivatives.^{3,4} Therefore, the purpose of this work is to compute the fluorescence emission spectrum of fluorone to assist the identification of its derivatives.

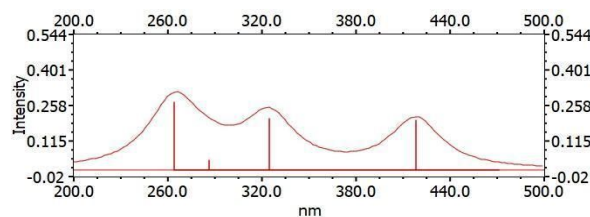
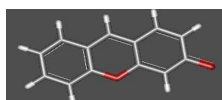


Figure 1: Vertical B3LYP/TD-DFT fluorescence spectrum of fluorone.

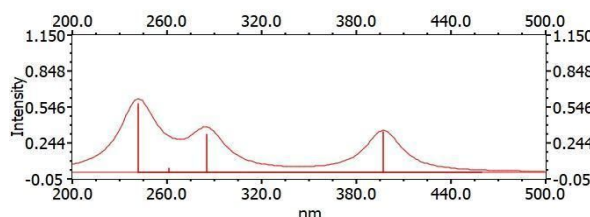


Figure 2: Vertical ADC(2) fluorescence spectrum of fluorone.

METHODS

The gas-phase calculations were carried out using TURBOMOLE.

Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT)²/B3LYP and the Algebraic Diagrammatic Construction Method to Second Order (ADC2)⁵ was employed to compute the vertical fluorescence spectrum. The SV(P) basis set was used for all calculations

RESULTS

The computed vertical gas-phase spectra are shown in Figures 1 and 2.

There is an overall blue shift of about 20 nm of the ADC(2) spectrum as compared to TD-DFT.

Both S_1 transition energies are in the range of the experimental fluorescence spectra of derivatives of fluorone (i.e., between 387nm and 455nm), depending on the type and concentration of solvent used.⁶

FINAL REMARK

The fluorescence spectra of other molecules such as rhodamines, including solvent effects, will also be presented at the Symposium.

REFERENCES

- ¹ K. Yagi, Appl Microbiol Biotechnol (2007) 73:1251–1258
- ² G. Li, K. Han, WIREs Comput Mol Sci 2018, 8:e1351.
- ³ R. El-Shaheny, Microchemical Journal 147 (2019) 1192–1202
- ⁴ T. Keawwangchai, N. Morakot, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 202 (2018) 290–300
- ⁵ T. Cardozo, A. Aquino, M. Barbatti, I. Borges, J. Phys. Chem. A 2015, 119, 1787–1795
- ⁶ M. Hepel, M. Stobiecka, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 192 (2018) 146–152

ACKNOWLEDGMENTS

CNPq.



New Insights in the Alkenes Ozonolysis: a DFT and *Ab Initio* Study

Elaine Cesar do Carmo A. Souza (PQ),* Glauco Favilla Bauerfeldt (PQ),² Graciela Arbilla (PQ).¹bauerfeldt@ufrj.br; elainecesar.ufrj@gmail.com¹Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ; ²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ.

Keywords: Ozonolysis, Alkenes, Transition State Theory, Rate Coefficients, Reaction Path

INTRODUCTION

The gas-phase ozone reactions with alkenes have special importance in the troposphere, since contribute to the formation of OH radicals (an important oxidant of the troposphere) and secondary organic aerosol (SOA)¹. In this work, the performance of some density functionals has been evaluated in describing the propene, *Z*-2-butene, *E*-2-butene, 1-butene and isoprene ozonolysis, using the *ab initio* method and experimental data as reference.

METHODS

Stationary points and reaction paths have been described at the Density Functional Theory and *ab initio* level. For each unsaturated bond, four addition channels (endo/up, endo/down, exo/up, exo/down) have been considered and the individual contribution of each addition channel for the global reaction was investigated. At DFT level, have been adopting the BHandHLYP, M06-2X, ω B97, ω B97X and ω B97XD functionals, with the 6-31G(d,p), 6-311G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311++G(d,p), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ basis sets. The performance of these functionals have been evaluated adopting the CCSD/aug-cc-pVDZ and CCSD(T)/aug-cc-pVTZ methods as reference. Rate coefficients (200 K to 400 K) have been calculated at the canonical variational transition state theory level, using the *k*cvt program². Theoretical calculations were performed using the Gaussian G09 program³.

RESULTS

Propene ozonolysis was considered in order to evaluate the performance of some density functionals with different basis sets. The best results were achieved by the ω B97 and ω B97X functionals with the aug-cc-pVTZ basis set. The barrier energy, at the ω B97/aug-cc-pVTZ and ω B97X/aug-cc-pVTZ levels, are 3.53 and 3.00 kcal mol⁻¹, respectively. These results are in agreement with the predicted value at CCSD/aug-cc-pVDZ level (3.65 kcal mol⁻¹) and the experimental data (3.73 kcal mol⁻¹).⁴ The rate coefficient at 298 K for propene ozonolysis at the ω B97/aug-cc-pVTZ level is 1.49×10^{-17} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ and is in good agreement with the obtained at CCSD/aug-cc-pVDZ level (1.13×10^{-17} cm³ molecule⁻¹

s⁻¹) and the experimental data⁴ (1.00×10^{-17} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹). The ozone addition to unsaturated bond occurs preferentially by exo channel (60% to 75%). The Figure 1 shows the performance of the ω B97 and ω B97X functionals in describing the *Z*-2-butene, *E*-2-butene, 1-butene and isoprene ozonolysis.

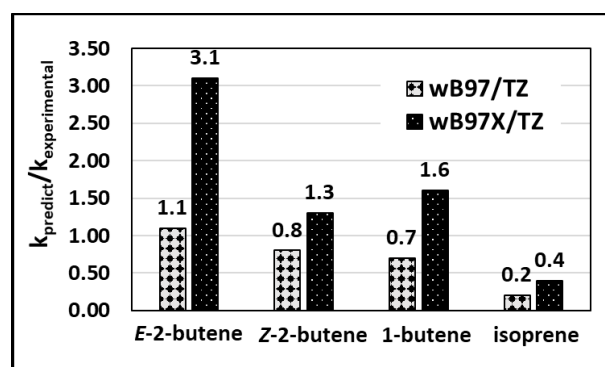


Figure 1. Performance of ω B97 and ω B97X functionals in predicting the rate coefficients of *E*-2-butene, *Z*-2-butene, 1-butene and isoprene ozonolysis.

The $k_{\text{predict}}/k_{\text{experimental}}$ values show a good agreement with experimental data at ω B97/aug-cc-pVTZ and ω B97X/aug-cc-pVTZ levels.

CONCLUSIONS

Comparing the results of propene ozonolysis at DFT and *ab initio* (CCSD/aug-cc-pVDZ) level, the best performance was obtained by ω B97 and ω B97X functionals with aug-cc-pVTZ basis set. Similarly, the best results were obtained for these functionals in describing the *Z*-2-butene, *E*-2-butene, 1-butene and isoprene ozonolysis.

REFERENCES

- 1 R. Atkinson, J. Arey. Chem. Rev., 2003, 103, 4605.
- 2 R. C. M. Oliveira, G. F. Bauerfeldt, J. Phys. Chem. A, 2015, 2802.
- 3 M. J. Frisch et al. Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
- 4 R. Atkinson et al. J. Phys Chem Ref Data, 1997, 26, 521.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank CNPq



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

The Virial Theorem for Spherically Confined Atoms

Guilherme de Souza Tavares de Moraes (PG),^{1*} Rogério Custodio (PQ).¹

guilherme.morais@iqm.unicamp.br; rogerct@unicamp.br

¹Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP;

Keywords: Virial theorem; Numerical Hartree-Fock.

INTRODUCTION

The virial theorem is based on a balance of forces and corresponds to an important concept in classical and quantum mechanics. Among its many applications, one of the most important is to determine the total kinetic energy of complex systems that do not present an exact solution¹.

The virial theorem for free atoms is satisfied when: $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$, where $\langle T \rangle$ and $\langle V \rangle$ represent the average kinetic and potential energies, respectively. However, the equation that relates $\langle T \rangle$ and $\langle V \rangle$ through the virial theorem for confined multielectronic atoms is not disseminate. In this work, the authors are going to analyze the virial theorem for confined atoms of the second period and the helium atom in a spherical confinement.

METHODS

A grid-based integral variational numerical method was developed to solve the time-independent Schrödinger equation. This method combines techniques of numerical differentiation and integration and was developed to yield the solution for multielectronic atoms using the Hartree-Fock approximation. While the angular part is well-defined, the solution of the radial equation was performed with a generalized exponential spacing referred to as q-exponential².

This method, called q-VGB (Variational Grid-Based method using q-exponential), allows to determine the kinetic and potential energies of multielectronic confined atoms in spherical boxes with infinite potential in walls and, consequently, the virial ratio.

RESULTS

The virial ratio ($v(r)$) for an N electron atom at the Hartree-Fock level of approximation confined in a spherical box of radius r is given by:

$$v(r) = -\frac{\langle V \rangle}{\langle T \rangle} = 2 + \frac{r}{\langle T \rangle} \left(\frac{\partial E}{\partial r} \right) \quad (1)$$

where E represents the electron energy of the confined atom³.

Calculations for the helium atom in spheres with different radius presented the behavior shown in Fig. 1.

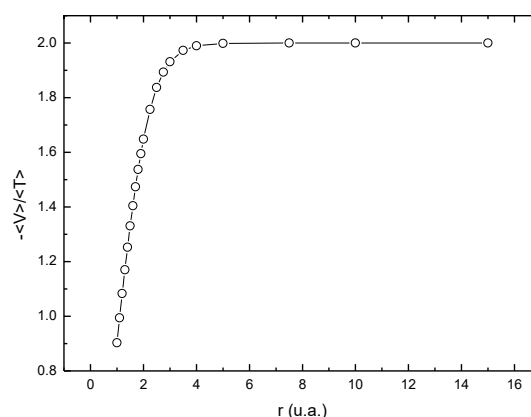


Figure 1. Behavior of the $v = -\langle V \rangle / \langle T \rangle$ ratio for the helium atom in the $1S$ state as a function of the radius of the sphere in which the atom is confined.

As the confinement radius increases, the $v = -\langle V \rangle / \langle T \rangle$ ratio converge to the value 2, expected by the virial theorem for free atoms.

Curves similar to Fig. 1 were obtained for the other atoms studied.

CONCLUSIONS

The results indicate that by increasing the confinement of atoms, there will be an enlargement of the kinetic and potential energy absolute values. When performing the confinement, the system can reach an equilibrium, but the kinetic energy modulus will be larger than the potential energy one.

REFERÊNCIAS

- ¹ J. C. Slater, *J. Chem. Phys.* **1**, 687 (1933).
- ² R. Custodio, G. de Souza Tavares de Moraes, and M. G. Rodrigues, *J. Mol. Model.* **24**, 188 (2018).
- ³ M. Ross, *Phys. Rev.* **179**, 612 (1969).

AGRADECIMENTOS

The authors would like to thank the financial support from: FAPESP and CNPq.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Seleção de restrições experimentais baseada em discriminação estrutural para modelagem biomolecular assistida

Guilherme Z. M. F. Bottino (PG), Leandro Martínez (PQ).*

gfhurbottino@gmail.com; leandro@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP; Center for Computing in Engineering and Sciences, Campinas-SP.

Palavras Chave: *Bioinformática Estrutural, Modelagem Assistida, Correlação Bisserial*

INTRODUÇÃO

Existem diferentes maneiras de otimizar a modelagem computacional de proteínas, sendo que uma delas é a provisão de dados estruturais complementares obtidos por experimentos realizados com a proteína em solução. Um desses experimentos é a Espectrometria de Massas de Cross-Linking (XL-MS), que fornece informações sobre a separação máxima de átomos na superfície da proteína [1]. Para aplicar as restrições geradas por meio dessa técnica à modelagem de estruturas terciárias, é necessário contrapor ruídos e redundâncias nos dados gerados, maximizando ao mesmo tempo a informação estrutural codificada por um conjunto de restrições, donde surge o problema da seleção de dados [2]. Dessa forma, esse trabalho propõe o desenvolvimento de métodos estatísticos baseados em análise de discriminação para selecionar dados de XL-MS para modelagem assistida de proteínas.

MÉTODO

Propusemos a aplicação do coeficiente de correlação ponto-bisserial para medir univariadamente a relação entre a qualidade dos modelos e a obediência a cada restrição. Sugerimos que devem ser recuperadas as restrições que mais diferenciam as estruturas corretas das estruturas erradas, enquanto as restrições que codificam informações triviais devem ser evitadas [3]. Testamos essa hipótese em quatro sistemas diferentes, com modelagens iterativas e com quatro critérios de recuperação diferentes [4]: restrições ideais (cristalográficas); coeficiente bisserial usando como estrutura de referência tanto a cristalográfica quanto um bom modelo gerado na própria modelagem; e a frequência de cada restrição [5].

RESULTADOS

A Tabela a seguir sumariza as porcentagens de modelos com topologia correta obtidos com cada critério de recuperação proposto.

Tipo de Modelagem	Sistema Estudado			
	SALB3	HSAD1	HSAD2	HSAD3
Sem restrições	0,3 %	0,7 %	0,0 %	0,0 %
Teóricas	10,3 %	6,9 %	15,0 %	2,1 %
Teóricas + 5 Å	44,4 %	13,3 %	56,1 %	6,5 %
BIS + Crist.	37,2 %	29,1 %	35,7 %	0,3 %
BIS + Modelo	22,4 %	17,1 %	3,1 %	0,1 %
Frequência	0,4 %	3,2 %	0,2 %	0,0 %

Em alguns casos, a seleção utilizando o coeficiente bisserial chega a superar a modelagem com restrições teóricas, por substituir restrições triviais por outras mais informativas [3].

CONCLUSÕES

As técnicas de recuperação baseadas no coeficiente bisserial permitem grandes incrementos na qualidade das modelagens. Em alguns casos, esse aumento foi superior a 150 vezes em relação à recuperação baseada apenas na frequência.

REFERÊNCIAS

- 1 S. Ovchinnikov et al. *Proteins*, 2018, 86, 113–121.
- 2 A. Karhman et al. *PLOS ONE*, 2013, 8, e73411.
- 3 G. Bottino. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2019.
- 4 A. Ferrari et al. *Bioinformatics*, 2019, btz014.
- 5 A. Ferrari et al. *Bioinformatics*, 2019, btz013.

AGRADECIMENTOS

FAPESP - Processos 2010/16947-9, 2013/05475-7, 2013/08293-7, 2018/14274-9; CNPq - Processo 140317/2019-8; CAPES - Código de financiamento 001; Center for Computing in Engineering and Sciences.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Energia de interação de dímeros de metano por Monte Carlo Quântico

Gustavo M. Barbosa (IC)^{1*}, José R. S. Politi²

gustavobbosa@outlook.com

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília

Palavras Chave: Metano, Dímero, QMC, DMC

INTRODUÇÃO

Os métodos Monte Carlo Quântico (QMC) são métodos estatísticos para resolver a equação de Schrödinger. O Monte Carlo de Difusão (DMC) é o mais utilizado por promover melhoria dos resultados de uma função de onda inicial, chamada função de onda tentativa (Ψ_T)¹.

Trata-se de um método novo, porém vem se mostrando competente^{2,3,4}. Para testar as capacidades do método, foram simulados dímeros de metano, espécies fracamente ligadas que são um desafio para a química computacional, usando Ψ_T 's bem simples. Como o DMC segue o princípio variacional¹, a energia absoluta pôde servir de parâmetro de qualidade.

MÉTODOS

A energia de interação foi calculada através da diferença entre a energia dos dímeros e a soma das energias dos monômeros.

As Ψ_T foram calculadas usando o método Hartree Fock (HF) com a base aug-cc-pVTZ pelo software GAUSSIAN09.

As geometrias dos dímeros CH₄-H₂O, CH₄-HF e CH₄-CO foram retiradas das referências^{2,3,4} e passaram por otimização no HF. A geometria do CH₄-CH₄ não passou por otimização e a do CH₄-N₂ foi determinada pela otimização de várias geometrias a fim de determinar a de menor energia.

As simulações Monte Carlo foram executadas com 3.500.000 de passos, sendo 500.000 de equilíbrio. Foram empregados passos de tempo entre 0,0005 s e 0,0015 s e o software utilizado foi o CASINO.

Por fim, foram executados cálculos *single point* nas geometrias otimizadas pelo método CCSD(T) com aug-cc-pV5Z para servir de comparação.

RESULTADOS

Em todos os sistemas estudados, a energia absoluta medida pelo DMC foi menor que a medida pelo CCSD(T) mesmo levando em conta a barra de erro (energias absolutas na tabela em hartree).

A energia de interação do DMC, porém, mostrou ter ordem de grandeza próxima (se não igual) ao erro da simulação.

Sistema	CCSD(T)	DMC
CH ₄	-40,4920947	-40,5046 ±0,0004
H ₂ O	-76,4084429	-76,4195 ±0,0004
CO	-113,2699332	-113,2869 ±0,0005
HF	-100,4257242	-100,4397 ±0,0004
N ₂	-109,4858152	-109,4983 ±0,0005
CH ₄ -CH ₄	-80,9850738	-81,0100 ±0,0005
CH ₄ -H ₂ O	-116,9016222	-116,9255 ±0,0006
CH ₄ -CO	-153,7624101	-153,793 ±0,001
CH ₄ -HF	-140,9200411	-140,9479 ±0,0006
CH ₄ -N ₂	-149,9782307	-150,007 ±0,001

O custo computacional do método HF+QMC foi muito próximo do CCSD(T), com exceção de algumas simulações que falharam em usar o modo *multi-core* devido a uma inconsistência na instalação do CASINO.

Foi verificado que os resultados têm variações dependendo da versão do CASINO, em que a versão 2.12 sempre apresentou energias absolutas menores que a versão BETA 2.13 para o mesmo sistema.

CONCLUSÕES

Os métodos QMC mostram ter potencial de gerar resultados comparáveis a métodos mais convencionais como CCSD(T) mesmo usando Ψ_T 's mais baratas computacionalmente. Isso foi evidenciado pela energia absoluta menor no QMC que no CCSD(T).

Entretanto, o cálculo de energias de interação muito fracas depende de uma alta precisão, que não foi obtida com os parâmetros aqui utilizados, o que gerou resultados inconclusivos sobre seu valor.

REFERÊNCIAS

- 1 B. L. Hammond, W. A. Lester Jr, P. J. Reynolds. Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry. World Scientific, Singapore (1994)
- 2 C. M. C. Carvalho. Dissertação de Mestrado em Química Universidade de Brasília, Brasília (2016)
- 3 S. Azadi, R. E. Cohen. J. Chem. Phys. 143, 104301 (2015)
- 4 S. Nasiri, M. Zahedi. Computational and Theoretical Chemistry. 1114, 160 (2017)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo companheirismo e incentivo, à minha futura esposa pela paciência e apoio, ao meu orientador pelos ensinamentos e suporte e ao CNPq pelo apoio financeiro e pela oportunidade.



ELECTRONIC STATES AND ABSORPTION SPECTRA OF 7-DEAZAGUANINE AND 5-AZA-7-DEAZA-GUANINE

Gustavo J. Costa (PG),*¹ Antonio Carlos Borin (PQ)¹

cjgustav@iq.usp.br

¹Department of Fundamental Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo

Keyword: Nucleobases, DNA, Excited States, Photophysics, Ab initio, MS-CASPT2.

INTRODUCTION

Nanotechnology is in evidence nowadays due to the demand for nanodevices, for which DNA can be used as a template. However, natural DNA needs to be modified in order to acquire specific properties¹. In this sense, new modified nucleobases have been synthesized and tested, two examples being 7-deaza-guanine (⁷C_G) and 5-aza-7-deaza-guanine (^{5N7}C_G). Their spectroscopic properties have not been elucidated; in this work, we will present results about their electronic structures, absorption and emission spectra.

METHODOLOGY

⁷C_G and ^{5N7}C_G electronic states have been studied at the SA-CASSCF/MS-CASPT2 level, with the ANO-RCC-VDZP atomic basis sets. The active spaces were selected by the natural orbitals occupations numbers. MS-CASPT2 calculations have been performed without IPEA shift correction and imaginary level shift of 0.10 a.u. Spectra have been obtained the MS(4)-CASPT2 level for ⁷C_G and MS(5)-CASPT2 for ^{5N7}C_G.

RESULTS

Excitation energies for the bright states agree with the experimental data for both molecules (see Table 1). As to the S₂ state has a different character and the energy difference between them is not insignificant (0.6 eV). Based on the nature and energies of the low-lying electronic states, it can be predicted a low value for spin-orbit couplings (SOCs). From the optimized geometry of the S₁ state, adiabatic emission energies were computed at the level MS(5)-CASPT2 (16,12), amounting to 2.88 eV for ⁷C_G and 2.85 eV for ^{5N7}C_G.

Table 1: Vertical excitation energy (ΔE , eV), oscillator strength (f) and character of the low-lying singlet and triplet electronic states of ⁷C_G at MS(5)-CASPT2(14,11) and ^{5N7}C_G at MS(5)-CASPT2(16,12) level of theory.

⁷ C _G			^{5N7} C _G		
State	$\Delta E(f)$	Exp ²	State	$\Delta E(f)$	Exp ³
³ ($\pi\pi^*$)	4.0	-	³ ($\pi\pi^*$)	4.2	-
³ ($\pi\pi^*$)	4.2	-	³ ($\pi\pi^*$)	4.4	-
¹ ($\pi\pi^*$)	4.5(0.13)	4.5	¹ ($\pi\pi^*$)	5.0(0.18)	4.9
³ ($\pi\pi^*$)	5.1	-	³ ($\pi\pi^*$)	5.0	-
¹ ($\pi\pi^*$)	5.1(0.08)	4.8	³ ($\pi\pi^*$)	5.4	-
³ ($n_o\pi^*$)	5.4	-	³ ($n_o\pi^*$)	5.6	-
¹ ($n_o\pi^*$)	5.5	5.7	¹ ($n_o\pi^*$)	5.7	-
¹ ($\pi\pi^*$)	6.2	-	¹ ($n_o\pi^*$)	5.9	-
-	-	-	¹ ($n_N\pi^*$)	6.6	-

CONCLUSION

In this work the electronic spectra of the ⁷C_G and ^{5N7}C_G molecules have been investigated. Computed bright states excitation energies agree with experimental data; due to the nature of the lowest-lying electronic states, SOC's are predicted to be small. The photochemical relaxation pathways have been investigated.

REFERENCES

- ¹ M. Tintore, R. Eritja, C. Fabrega, ChemBioChem, 2014, 15, 1374.
- ² J. Davoll, J. Chem. Soc, 1960, 1, 131.
- ³ H. S. Kim, M. G. D. Barthilomew, B. L. Allen, K. R. Robins, G. R. Revankar, P. Dea, J. Med. Chem, 1978, 21, 883.

ACKNOWLEDGEMENT

IQ-USP, CAPES and FAPESP 2018/19454-5.

Maximizing Nonlinear Optical Properties of Bridged Model Systems

Gustavo L.C. Moura (PQ)^{1*}

gustavo.moura@ufpe.br

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Keywords: Nonlinear Optics, Two-photon Absorption Cross-section, Hyperpolarizability, Pariser-Parr-Pople.

INTRODUCTION

Materials possessing nonlinear optical (NLO) properties have many important technological applications. Among such NLO processes we have second harmonic generation, that depends on the first hyperpolarizability β , and two-photon absorption (TPA), whose cross-section $\delta_{\max}(\omega)$ depends on the imaginary part of the second hyperpolarizability γ . In this work, we are studying how to maximize the values of $\delta_{\max}(\omega)$ and the absolute value of the static vector component of β , $|\beta_{\text{vec}}(0)|$, of simple four-center bridged molecular models.

METHODS

We employed an idealized 1,3-butadiene geometry for our models. The Hamiltonian employed in our calculations was the Pariser-Parr-Pople (PPP) parameterization of Schulten, Ohmine and Karplus¹. The NLO properties were obtained using sum over states (SOS) procedures.

To induce asymmetry on our models we changed the ionization potentials of the centers as: $I_1=I_C-\alpha_1$, $I_2=I_C+\alpha_2$, $I_3=I_C-\alpha_2$ and $I_4=I_C-\alpha_3$.

RESULTS

Figure 1 shows how $\delta_{\max}(\omega)$ varies for a symmetric model. We have that the maximum value of $\delta_{\max}(\omega)$ is obtained for $\alpha_1=\alpha_3=\pm 0.46\text{eV}$. Figure 2 shows what happens when we induce asymmetry in this model. We can observe some increase in the TPA cross section. Figure 3 shows the maximum values of β obtained by freely varying α_1 and α_3 and fixing α_2 .

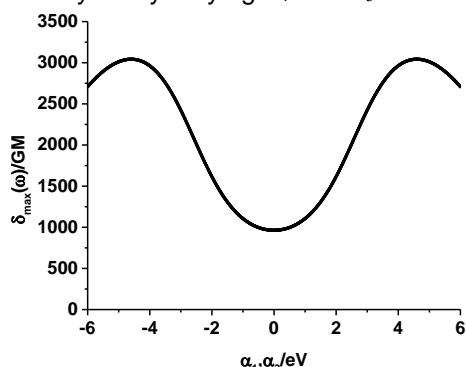


Figure 1. Value of $\delta_{\max}(\omega)$ for a symmetrically substituted ($\alpha_1=\alpha_3$) symmetric bridge ($\alpha_2=0$).

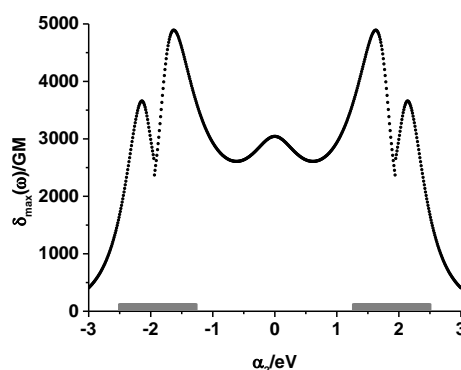


Figure 2. Value of $\delta_{\max}(\omega)$ for a symmetrically substituted ($\alpha_1=\alpha_3=0.46\text{eV}$) asymmetric bridge. In the region marked gray the distance between the one-photon and two-photon absorption peaks is smaller than 0.25eV .

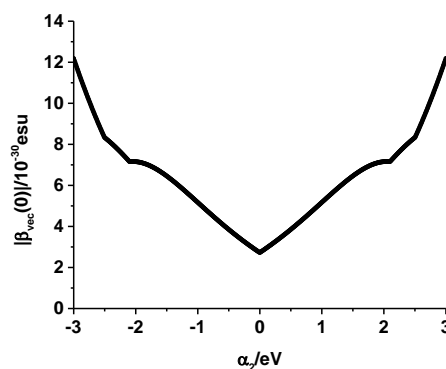


Figure 3. Optimized hyperpolarizability as a function of the asymmetry of the bridge (α_2).

CONCLUSIONS

Experimentally, the value of $\delta_{\max}(\omega)$ is optimized using symmetrically substituted symmetric bridges. Our results suggest that the inclusion of asymmetry in the bridge may increase the TPA cross section. But care must be exercised to avoid transparency problems. Attempts to further increase the value of β by varying all three parameters of the model resulted in unphysical values for α_1 , α_2 and α_3 and diverging β .

REFERENCES

¹ Schulten, K.; Ohmine, I.; and Karplus, M. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4422.

ACKNOWLEDGEMENTS

CNPq, CAPES, PRONEX/FACEPE.

The electronic structure of regular and distonic radical acylium ions

Gustavo N. de Oliveira (PG),^{1*} João G. S. Monteiro (PQ),¹ André G. H. Barbosa (PQ).¹

gustavoo@id.uff.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

Keywords: Acylium cation, Distonic radical cation, Ab initio, Multi-Configuration-Spin-Coupled.

INTRODUCTION

Acylium cations are reactive intermediates derived from the loss of a hydroxyl anion from a carboxylic acid. They are mainly known as the electrophile in a Friedel-Crafts reaction¹.

Distonic radical ions are species that have radical and ionic centers localized on different sites within the same molecule, in such a way as to exhibit independent radical and ionic chemical reactivities².

The electronic structure of an acylium cation (regular and distonic) is necessarily depicted as a superposition of chemical structures³ (Figure 1). It also should be noted that by Lewis's empirical rules, the positive charge would preferably be located on oxygen atom. However, these cations are known to react through the carbon atom³. Hence, a coherent description of the chemical bonding and electronic structure of these cations present an interesting challenge to existing calculation methodologies.

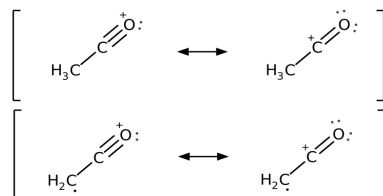


Figure 1

This work attempts to present a cogent description of the electronic structure of acylium ions (five regular and four distonic) using the Multi-Configuration-Spin-Coupled (MC-SC) method.^{4,5}

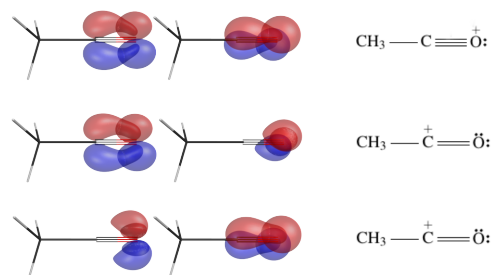
METHODOLOGY

All molecular geometries were optimized through DFT/M08-SO⁶/cc-pVTZ calculations within the GAMESS package. MC-SC calculations were performed with the VB2000⁷ program.

RESULTS

All CO bonds were described through a superposition of three modes of bonding. One mode consists on a plain triple bond with the cation positive charge attributed to the oxygen atom. The other two modes are equivalent double bonds in perpendicular planes resulting also in a triple bond but with the cation positive charge attributed to the carbon atom.

In all molecules considered the result of the MC-SC calculation points out to similar description: an essentially even participation of the two modes of triple bond. Thus, our results depict that the cation character is shared between the carbon and oxygen. The singly-occupied non-orthogonal orbitals defining the “pi” bonds and lone pairs are depicted below for the CH₃CO⁺ molecule.



For the distonic acylium ions, no significant departure from the above description was found. However, in these cases the spin density associated with the MC-SC wave function was computed. The MC-SC method yields a correlated wave function that is a true “ \hat{S}^2 ” eigenfunction. The resulting spin distribution is fundamentally different from the delocalized ones obtained with UHF and UDFt based calculations. In all cases the unpaired spin densities are essentially located on one specific atom.

CONCLUSIONS

The MC-SC method is able to provide new and unique insights on the electronic structure and chemical bonding of regular and distonic acylium ions. The results are consistent with the available chemical and physical data on these molecules.

REFERENCES

- ¹ K. M. Stirk et al., Chemical Reviews, 1992, vol 92, n 7, p 1649
- ² S. Gronert, Chemical Reviews, 2001, vol 101, n 2, p 329
- ³ J. A. Nummela, B. K. Carpenter, JACS, 2002, v124, n29, p 8512
- ⁴ A. M. Henriques et al., Theo Chem Acc, 2017, vol 136, n 4, p 1
- ⁵ A. G. H. Barbosa et al., Theo Chem Acc, 2018, vol 137, n 21 p 1
- ⁶ Y. Zhao, D. G. Truhlar, JCTC, 2008, vol 4, n 11, p 1849
- ⁷ J. Li, R. McWeeny, IJQC, 2002, vol 89, n 4, p 208

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge CAPES and PETROBRAS/CENPES for financial support.

Análise estrutural de complexos de rutina com zinco (II) por meio de cálculos DFT de deslocamentos químicos de RMN de ¹H em DMSO.

Haroldo Candal Da Silva (PG),¹ Leonardo Aparecido De Souza (PQ),² Wagner Batista De Almeida (PQ).¹
haroldocandal@id.uff.br; desouza.leonardo.chem@gmail.com; wbdealmeida@gmail.com

¹ Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

² Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG.

Palavras Chave: *Rutina, zinco, DFT, RMN, antitumoral, complexo.*

INTRODUÇÃO

A capacidade antitumoral dos flavonoides e de seus complexos com metais de transição é uma das mais importantes propriedades dessa família de produtos naturais. As duas principais formas de atuação desses compostos são o sequestro de metais pesados do corpo por meio da complexação e a interação com o DNA, alterando as atividades vitais da célula cancerígena, em especial a duplicação^{1,2}. Em ambos os casos a estrutura química influencia diretamente no mecanismo de ação, uma vez que a conformação é decisiva no encaixe do fármaco nas fitas de DNA e na coordenação com o metal. Neste trabalho foi adotada uma metodologia mista entre a análise do espectro de RMN de ¹H obtido experimentalmente com cálculos DFT dos deslocamentos químicos dos prótons na tentativa de chegar à conformação real do composto em DMSO.

MÉTODOS

Os cálculos de otimização de geometria, frequências e RMN foram feitos no nível B3LYP/6-31G(d,p)-LanI2DZ-Zn²⁺-PCM-DMSO para quatro estruturas modelo de complexos de rutina-Zn(II) propostos experimentalmente: [Zn(C₂₇H₃₀O₁₆)]²⁺, [Zn(C₂₇H₂₉O₁₆)]⁺, [Zn(C₂₇H₃₀O₁₆)₂]²⁺ e Zn(C₂₇H₂₉O₁₆)₂. Para melhorar o acordo com o espectro experimental foi feita a manipulação dos ângulos diédricos mais importantes da estrutura, procedimento adotado em nossa análise conformacional prévia do ligante livre³. Os ângulos entre as ligações também foram analisados para a determinação da geometria do centro metálico.

RESULTADOS

Os centros metálicos dos complexos 2, 3 e 4 apresentaram geometria tetraédrica distorcida e o complexo 1 apresentou centro metálico com geometria de pirâmide de base quadrada, na qual o oxigênio da glicose também se coordenou ao metal. As atribuições foram feitas com base nos índices de tetragonalidade (τ_4) e trigonalidade (τ_3)^{4,5}. A figura 1 mostra os sinais de RMN de ¹H obtidos e o

acordo com o experimental, confirmado pela diferença máxima de aproximadamente 0,5 ppm.

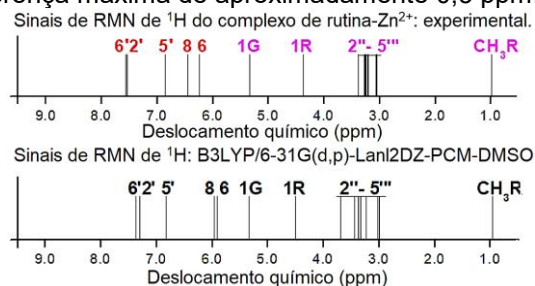


Figura 1: Sinais obtidos teoricamente (estrutura do complexo mostrada na Fig. 2) e experimentalmente⁶.

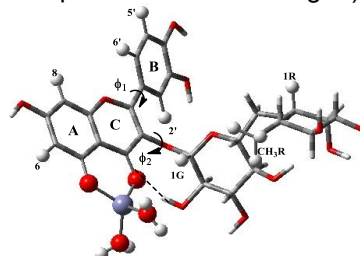


Figura 2: [Zn(C₂₇H₂₉O₁₆)]⁺

CONCLUSÕES

Os sinais de RMN de ¹H revelaram que, mesmo após a coordenação com o metal, os três anéis do ligante rutina não são coplanares em DMSO. Também foi possível concluir pela análise da estrutura do complexo 1 que a rutina também pode se coordenar pelos átomos de oxigênio da fração glicídica, fato ainda não relatado na literatura.

REFERÊNCIAS

- Zhai, G.; Qu, W.; Yan, Z.; Zhu, W.; Duan, Y.; Wang, J. *S Chemistry of Natural Compounds*. 2014, v.50, p. 955-967.
- Raza, A.; Bano, S.; Xu, X.; Zhang, R. X.; Khalid, H.; Iqbal, F. M.; Xia, C.; Tang, J.; 2017, v.178, p.160-169.
- De Souza, L.A.; Da Silva, H.C.; De Almeida, W.B. *ChemistryOpen*, 2018, v.7; p. 902-913.
- Addison, A. W.; Rao, N. T.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C.; *J. Chem. Soc.*, 1984, v. 7, p. 1349-1356.
- Yang, L.; Powell, D.R.; Houser, R.P.; *Dalton Trans.* 2007, v.9, p.955-964
- Wei, Y.; Guo, M. *Bio Trace Elem Res*, 2014, v.161 p. 223-230.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FAPERJ.

Chemically modified carbon nanohorns as nanovectors of the cisplatin drug: a molecular dynamics study

Eduardo R. Almeida (PG),^{1*} Leonardo A. De Souza (PQ),^{2,3} Wagner B. De Almeida (PQ),² Hélio F. Dos Santos (PQ)¹

helio.santos@ufjf.edu.br, eduardoe.r.a@hotmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora; ²Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense; ³Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.

Keywords: Carbon nanohorns, Drug delivery system, Cisplatin, Molecular dynamics.

INTRODUCTION

Carbon nanohorns (CNH) are carbon-based cylindrical nanostructures that include a conical closed end.¹ They have been considered promising drug delivery systems (DDS) for cancer treatments, since they present high purity, low toxicity, biodegradation route, and suitable diameters to accommodate clusters of drug.² The encapsulation of the cisplatin (cddp) drug is a potential application of the CNH to minimize the severe side effects of this antitumor drug.³ However, when it comes to nanomedicine applications, surface functionalization of CNH is an essential step in order to overcome undesirable properties of these carbon-based nanomaterials, such as the high hydrophobicity, low reactivity, and low dispersibility in polar solvents.⁴ Chemical oxidation and reduction reactions are examples of this post-synthesis process that can improve the biocompatibility of the CNH. In this context, the present work involved the modeling of new CNH topologies based on chemical oxidation⁴ and reduction⁵ mechanisms, and then, the investigation of the influence of these chemically modified structures on the dynamics of cddp@CNH inclusion complexes by means of molecular dynamics (MD) simulations.

METHODS

Starting from a pristine CNH model,^{6,7} the oxidized (CNHox) and reduced (CNHh) prototypes were built by following sequential oxidation stages based on chemical processes previously described^{4,5} (Fig. 1).

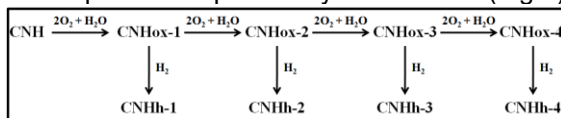


Fig. 1. Reaction scheme for producing the chemically modified CNHox and CNHh models.

Next, both monomer and dimer of the cddp drug³ were incorporated inside the aforementioned models resulting in the cddp@CNHox, and cddp@CNHh complexes. The MD of these complexes in aqueous solution was performing MD at the temperature of 310 K, pressure of 1 atm, production time of 100 ns, and using the AMBER12[®] software.

RESULTS

Both oxidation and reduction mechanisms lead to the opening of nanowindows on the CNH surface.

Table 1. Average size of the nanowindows on the CNH surface based on internuclear distances as function of the oxidation stages (N).

N (stage)	1	2	3	4
CNHox / Å	4.6	6.9	8.5	8.7 (1.6)
CNHh / Å	4.3	6.3	8.2	8.9 (3.2)

*Values in parenthesis are considering the van der Waals radius of C, O, and H atoms.

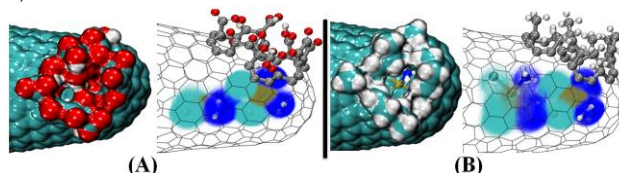


Fig. 2. van der Waals surface and mobility (spatial distribution) of the cddp dimers inside the CNHox-4 (A) and CNHh-4 (B).

It is observed an increase of the nanowindows size as the oxidation reaction progresses through the four stages. In addition to minimize the hydrophobic surface that is exposed to the solvent by forming a number of hydrogen bonds, the CNHox also plays an increase in the electrostatic interaction and the restriction of the cddp mobility in the cddp@CNHox complexes, in contrast to the ones involving pristine and reduced CNH. However, the effective hole size on the CNHox is sterically hindered for spontaneous cddp releasing.

CONCLUSIONS

The results reported in the present study include structures and stability for a series of cddp@CNH complexes, in which the pristine and chemically modified CNH are discussed. Overall, we found that cddp and its dimer do not release spontaneously from inside the cavity due to the sterically hindered nanowindow. Work is now in progress aiming to improve the CNH models.

REFERENCES

- S. Ijima, et al, Chem. Phys. Lett., 1999, 309, 165-170.
- N. Karousis, et al. Chem. Ver., 2016, 116, 4850-4883.
- K. Ajima, et al. ACS Nano, 2008, 2, 2057-2064.
- L. A. De Souza, et al. RSC Adv., 2017, 7, 13212-13222.
- K. Ajima, et al. J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 5773-5778.
- H.F. Dos Santos, et al. J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 24761-24768.
- E.R. Almeida, et al. J. Mol. Graph. and Model., 2019, 89, 167-177.

ACKNOWLEDGMENTS

CAPES, CNPq, FAPEMIG, RQ-MG.



Theoretical simulation of photoionization: spectroscopy properties of CFCs

Henrique B. C. de Azevedo (IC),¹ Bruno N. C. Tenório (PG)¹, Alexandre B. Rocha (PQ)¹

henrique.cerqueira94@gmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ;

Palavras Chave: cross-section, photoabsorption, chlorofluorocarbon, spectroscopy .

INTRODUÇÃO

Chlorofluorocarbon (CFCs) compounds have been used on industries as aerosols and cooling gases for several decades. Besides its use has decreased significantly, its banishment is not yet complete and its effect on the ozone layer and the environment suggest that further studies are needed to understand the interaction between this class of compound and electromagnetic radiation in the ultraviolet region. The determination of oscillators strengths and photoabsorption cross-section has a fundamental importance on chlorofluorocarbons because of their role on the decomposition of atmospheric ozone, due to the production of chlorine free radicals^[1,2]. Accordingly, accurate values of oscillator strengths and photoabsorption cross section on the UV region are necessary to understand how those free chlorine radicals are formed.

We simulated the spectra using a method proposed by our group to build the dynamic polarizability function, defined on the complex plane, through a procedure of analytical continuation using continued fractions, in which L^2 wave functions and high level quantum mechanical methods were employed.^[3]

Our goal is obtain the transition energies, optical oscillator strengths and photoabsorption cross-section of CF_4 , CF_3Cl , CF_2Cl_2 and $CFCl_3$ on the ultraviolet region to simulate the photoabsorption spectra from the discrete to the continuous region.

MÉTODOS

A simple way to obtain the photoionization cross-section is using the complex valued dynamical polarizability of the system. We obtain the transition energies and optical oscillator strengths to the CF_4 molecules using the linear response *coupled cluster single and doubles* approximation (LR-CCSD) from which we compute the approximated dynamic dipole polarizability function using L^2 basis set.

The photoionization cross-section is extracted from the dynamical polarizability of the system, on the complex plane, using a procedure of analytical continuation with continued fractions.^[3]

We approximate the polarizability function to a finite series using the computed pseudo-spectrum, that is equivalent to a Padé approximants and the photoionization cross section is directly obtained from equation the imaginary part of the dynamical polarizability.

RESULTADOS

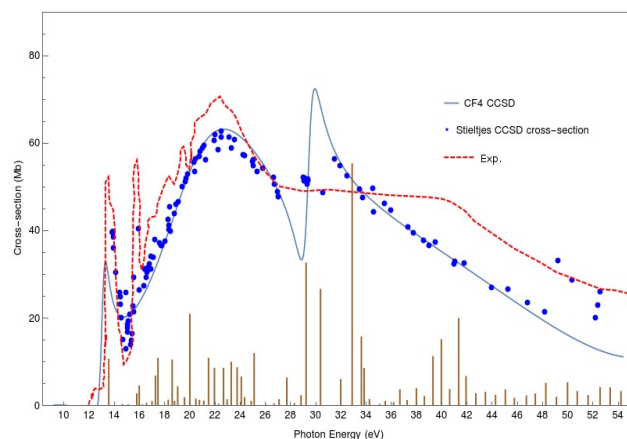


Figure 1: CF_4 cross-section (cc-pVTZ/LR-CCSD Lanczos dimension: 1500)

CONCLUSÕES

We succeed in obtain the photoabsorption spectra on the discrete region and the initial part of the continuum region for the CF_4 molecule but the choosed basis wasn't accurated enough to describe the continuum correctly. Our new aim become perform a basis set study to solve the problem with halogens in the continuum.

REFERÊNCIAS

- 1 W. Zhang, T. Ibuki, C.E.Brion, *Chemical Physics*, 1992, vol.160, pg.435-450
- 2 W. Zhang, G. Cooper, T. Ibuki, C.E.Brion, *Chemical Physics*, 2002, vol.137, pg.391-405
- 3 B.N.C. Tenório, M.A.C. Nascimento, S. Coriani, A.B.Rocha, *Journal of Chemical Theory and computation*, 2016, vol.12 pg.4440-4459

AGRADECIMENTOS

We acknowledge the CNPq for the funding.



Conformational effects on the solvatochromism of mesityl oxide: the importance of an ergodic sampling

Henrique M. Cezar (PQ),¹ Sylvio Canuto (PQ),¹ Kaline Coutinho (PQ).^{1*}

henrique.cezar@usp.br; kaline@if.usp.br

¹Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP

Keywords: Monte Carlo, Molecular Dynamics, Sampling, Electronic Structure, Solvent Effect, Mesityl Oxide.

INTRODUCTION

Molecules have properties that are closely related to their geometry. The relative stability of conformers on different solvents may, for example, affect the transition energies, therefore changing the absorption spectra of the molecule. In this work, we illustrate this behavior by discussing the effect of solvatochromism on the Mesityl Oxide molecule (MOx), which has been previously investigated by experimental¹ and theoretical² methods. We show that the *syn:anti* conformer population is solvent dependent being majorly *syn* in gas phase and apolar solvents and majorly *anti* in polar solvents such as water and methanol. This difference on the *syn:anti* population can not be observed by conventional Molecular Dynamics (MD) due to the high energy barrier (of about 10 kcal/mol) between the two conformers. We show that a Configurational Bias Monte Carlo (CBMC) method developed by the authors can overcome this energy barrier and sample ergodically, yielding the right conformational populations.

METHODS

The torsional potential defining the *syn/anti* conformations was parametrized to reproduce the free energy difference previously reported in the literature.² We perform CBMC and MD simulations (using DICE and GROMACS, respectively) of MOx in gas phase, acetonitrile, methanol and water. The CBMC simulation uses our implementation of the CBMC with fragments, in which the molecule is divided into smaller fragments that are joined with a biased move. Details of the simulations are given elsewhere.³ The excitation energies are calculated using TDDFT as implemented by Gaussian 09, using the B3LYP and BHandHLYP functionals and the 6-311++G(d,p) basis set.

RESULTS

We observe that the *syn:anti* populations change according to the solvent, in a way that the *anti* conformer becomes dominant for polar solvents. This is shown by the CBMC simulation, as these simulations can sample both conformers, changing between them during the steps. The MD simulations,

on the other hand, tends to stay on the initial conformation or change at most one or two times, leading to results that are strongly dependent on the initial configurations, making the populations meaningless. The non ergodic sampling of MD is due to the rotational barrier of the *syn/anti* conformational change, which is about 17 times larger than the thermal energy. The CBMC method does not have problems regarding ergodicity in this case because it does not need to overcome the rotational barrier to generate a configuration in a different conformation. We attribute the stabilization of the *anti* conformer on the polar solvents to the higher dipole moment (7.2 D) of this conformer in comparison with the *syn* conformer (5.2 D).

The conformational populations are important to the excitation energies, since it introduces a blue shift which is compensated by the red shift caused by the solvent. The blue shift is not polarity dependent because of the C=O stretch introduced by the hydrogen bonds formed with the solvent. However, the total effect due to the conformational population, conformational changes and solvent effects, generates a solvatochromic effect (a shift of the excitation energy) that is in very good agreement with the experimental data.

CONCLUSIONS

We use the conformational changes introduced by the interaction with the solvent to explain the solvatochromic effect of MOx. By combining CBMC simulations with a classical force field and TDDFT calculations, we show that the *syn:anti* population and C=O stretch are fundamental to describe the MOx spectroscopy, obtaining shifts that are, in the worst case, different than the experimental shifts by 4 nm.

REFERENCES

- ¹ Kosower, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 3261.
- ² Damasceno, M. V. A., Costa Cabral, B. J. & Coutinho, K. *Theor. Chem. Acc.* 2012, 131, 1214.
- ³ Cezar, H. M., Canuto, S. & Coutinho, K. *Int. J. Quantum Chem.* 2019, 119, e25688.

AKNOWLEDGEMENT

The authors thank the financial support of CNPq and CAPES and the infrastructure provided by USP.



Problema Inverso da Equação de Schrödinger Unidimensional

Hisla S. Cavalcante (IC),^{1*} Luiz C. B. Da Silva (PQ),² Fábio G. Ribeiro (PQ),³ Cristiano C. Bastos (PQ).¹

hislacavalcante@gmail.com.

¹Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE-BR.

² Departamento de Física de Sistemas Complexos, Instituto Weizmann de Ciência, Rehovot-IL.

³Laboratório de Física, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - Campus Picuí-PB-BR.

Palavras Chave: Problema Inverso, Mecânica Quântica, Geometria Diferencial.

INTRODUÇÃO

O problema inverso da equação de Schrödinger (ES) consiste em, dada sua solução, dizer qual o sistema físico associado. Na abordagem extrínseca¹ do confinamento eletrônico, temos, além do laplaciano, o potencial induzido por geometria (V_{geo}) referente a região confinante.² Buscamos comparar casos em que se conhece a região dado o V_{geo} e a solução da ES.

MÉTODOS

A equação de Schrödinger unidimensional para o confinamento extrínseco possui um V_{geo} dependente da curvatura da curva ($\kappa(s)$):

$$\frac{d^2}{ds^2} \psi(s) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\kappa(s)^2}{4} - \frac{E}{\hbar^2} \right) \psi(s) \quad (1)$$

Onde, o $V_{\text{geo}} = -\frac{\hbar^2}{8\mu} \kappa(s)^2$ (sempre atrativo), μ é a massa da partícula confinada e s é a variável comprimento de arco. Dada uma curvatura só existe uma curva plana associada e vice versa, cuja parametrização por comprimento de arco é:

$$x(s) = \int \cos \left(\int \kappa(s) ds \right) ds; y(s) = \int \sin \left(\int \kappa(s) ds \right) ds \quad (2)$$

Onde, $x(s), y(s)$ são as coordenadas da curva, que nem sempre é trivial determinar.

O software algébrico *Maple*³ permite buscar casos analiticamente solúveis das Eq.1 e Eq.2..

RESULTADOS

Encontramos uma ES com solução analítica e cuja curva associada (Fig. 1) podemos descrever:

$$x(s) = \frac{1}{2} \cdot s \cdot (\sin(\log(s)) + \cos(\log(s))); y(s) = -\frac{1}{2} \cdot s \cdot (\cos(\log(s)) - \sin(\log(s)))$$

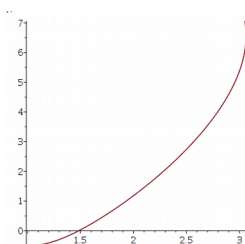


Figura 1: Curva de 0 a 10 com curvatura $k(s) = 1/s$.

O confinamento nessa região tem como solução a função de onda:

$$\Psi(s) = C_1 \cdot \sqrt{s} \cdot \text{Bessel}J(0, \sqrt{a} s) \quad (3)$$

Cujo os zeros são possíveis determinar.

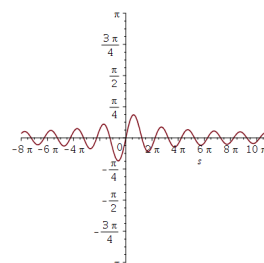


Figura 2: Solução da ES com $k(s) = 1/s$.

A periodicidade dessa função é similar a da função seno, com isso, o espectro é praticamente igual ao caso da região reta. Uma molécula ou nanoestrutura com essas geometrias deverão exibir mesmo espectro. Em outras curvas a energia da partícula confinada parece também não diferir tanto.

CONCLUSÕES

Resolvemos um problema inverso para o confinamento eletrônico extrínseco. Esse sistema tem um espectro idêntico ao da partícula numa região linear, porém, sua função de onda é diferente. Desejamos simular moléculas ou nanoestruturas com tais geometrias.

REFERÊNCIAS

¹DA COSTA, R. C. T. Quantum mechanics of a constrained particle. *Physical Review A*, v. 23, n. 4, p. 1982–1987, 1981.

²SILVA, L. C. da; BASTOS, C. C.; RIBEIRO, F. G. Quantum mechanics of a constrained particle and the problem of prescribed geometry-induced potential. *Annals of Physics*, v. 379, p. 13–33, 4 2017.

³MAPLE 2018. Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc., Waterloo, Ontario.

AGRADECIMENTOS

Laboratório Nachbin-Pauling de Físico-Química-Matemática (LnP- UFRPE).



Two helium atoms confined in a prolate spheroidal box

¹Hugo de Oliveira Batael (PG), ²Elso Drigo Filho (PQ).

hugobatelli@gmail.com

^{1,2}Departamento de Física, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas- Campus de São José do Rio Preto.

Keywords: Molecular Confinement, Eletronic Energy, Ground State, Variational Method

INTRODUÇÃO

Confined systems has recived a considerable attention by the scientific community this kind of system shows a different behavior than the free ones. Spatial confinement affects the chemical properties of atoms and molecules, such as: energy levels, polarizability and ionization potential. Confined systems has been used to simulate effects of high pressure and also for studies of zeolites and carbon nanotube [1].

The potential curve for ground states of confined helium molecule are studied in this work. The results show that the potential curve's minimum are more significant when compared to the one obtain for the free molecule. This result indicates that confinement can be relevant to formation of helium molecule.

MÉTODOS

The confined cavity are given by a revolution ellipsoid with the molecule nuclei clamped in the foci. The confining barrier is considered zero inside ellipsoid and infinity outside. The confinement parameter is the major axis do ellipsoid.

The ground state energy for confined helium molecule are computed using the variational method with the trial function given by Slater determinant. The molecular orbitals used here are inspired by functions obtain through Schrödinger equation factorization of the atomic system [2]. In prolate spheroidal coordinates the orbitals (bonding and antibonding) are given by:

$$\begin{aligned} 1s\sigma &= (\xi_c - \xi) \cosh(\mu\eta) \exp(-\mu\xi) \quad \text{and} \\ 1s\sigma' &= (\xi_c - \xi) \sinh(\mu\eta) \exp(-\mu\xi), \end{aligned} \quad (1)$$

where ξ_c is inverse of ellipsoid eccentricity and μ is a variational parameter.

RESULTADOS

To confined molecule the potential curve is calculate for each value of the major axis ($R\xi_c$). As the nuclei are fixed in the foci, then the change on R value implies in a variation on the ellipsoid's eccentricity. In this case, the radius of smallest energy is the same of the cavity that minimizes that energy. On figure 1 the potential curve for the confined helium molecule is showed for each value of major axis. For smaller values of $R\xi_c$, the minimum of potential curve is well characterized and as the value of R increases this minimum become less evident.

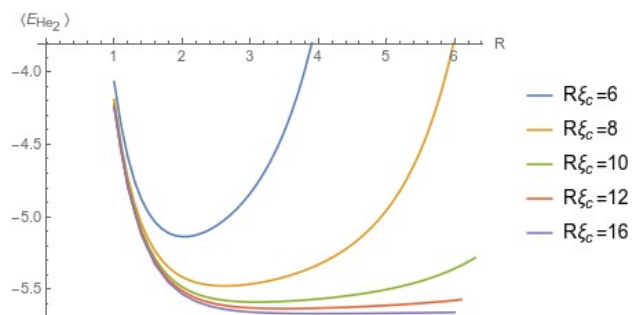


Figure 1: Potential curve for each value of major axis.

CONCLUSÕES

The minimal of ground state energy curve as a function of the internuclear distance for each major axis indicates that the confinement can induce the formation of helium molecule.

REFERÊNCIAS

- ¹Sabin, John R., and Erkki J. Brandas. *Advances in quantum chemistry: theory of confined quantum systems-part one*. Vol. 57. Academic Press, 2009.
- ²de Oliveira Batael, Hugo, and Elso Drigo Filho. "Ground-state energy for confined H 2: a variational approach." *Theoretical Chemistry Accounts* 137.5 (2018): 65.

AGRADECIMENTOS

CAPES, FAPESP e UNESP/IBILCE



Estudo teórico das reações de abstração de hidrogênio do formiato de metila pelo radical OH

Igor A. Lins (PG),¹ Maiara O. Passos (PG),¹ Tiago V. Alves (PQ).^{1*}

igoralins@gmail.com; tiagova@ufba.br

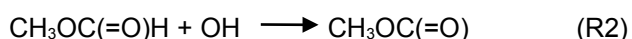
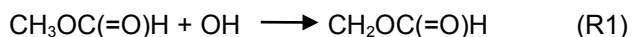
¹Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA;

Palavras Chave: Cinética Química, Teoria do Estado de Transição, Combustão, Formiato de Metila, DFT.

INTRODUÇÃO

A alta demanda energética conduziu a comunidade científica a buscar novas alternativas para a diminuição da emissão de poluentes na queima de combustíveis fósseis, como por exemplo o óleo Diesel. A adição do dimetil éter e do dimetoximetano à mistura do Diesel convencional se mostraram promissoras. Ambas estas espécies possuem como intermediário em sua combustão o formiato de metila (MF), CH₃OC(=O)H.

Nos últimos anos, uma série de estudos teóricos e experimentais de construção e validação dos mecanismos de oxidação do MF foram realizados [1-8]. Pela estrutura molecular desta espécie, nota-se duas posições diferentes em que a abstração do hidrogênio pode ocorrer:



Neste contexto, este trabalho tem como principal objetivo a determinação das constantes de velocidade térmica para estas reações de abstração de hidrogênio do MF pelo radical OH, tidas como fundamentais dentro deste mecanismo de combustão.

MÉTODOS

Inicialmente, para a validação da metodologia a ser empregada na determinação das constantes de velocidades térmica, foi construído um benchmark energético, utilizando os valores de alturas de barreira e energia de reação, para avaliar o desempenho de uma serie funcionais/bases atômicas, frente à aproximação altamente correlacionada CCSD(T)- F12a/CBS. O nível com o menor erro absoluto médio foi M06-2X/maug-cc-pVTZ. No aspecto da cinética e dinâmica química, as constantes de velocidade térmica foram determinadas utilizando as aproximações TST, CVT e CVT/SCT, numa ampla faixa de temperaturas (T= 233 - 2500 K). Todos os cálculos foram realizados utilizando os programas GAUSSIAN 09, MOLPRO 2010, GAUSSRATE e POLYRATE.

Painel | PN.088

RESULTADOS

A Figura 1 ilustra um plot de Arrhenius com os valores das constantes de velocidade globais determinadas por diferentes abordagens cinéticas, comparativamente aos resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura, para esta reação.

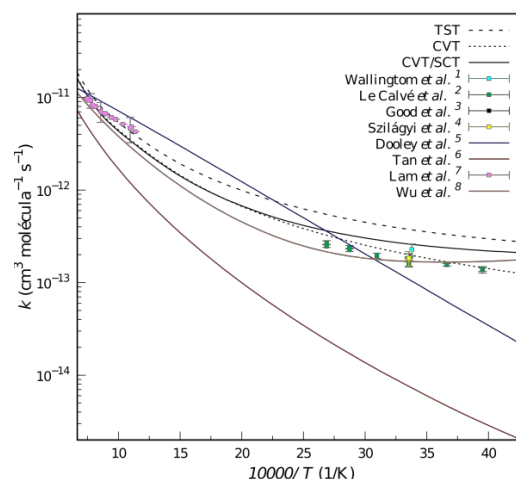


Figura 1: Constantes de velocidade térmica obtidas pela TST, CVT e CVT/SCT para (R1) e (R2).

CONCLUSÕES

Neste estudo, as constantes de velocidade térmica para as reações propostas foram determinadas por diferentes abordagens cinéticas. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram em excelente concordância com dados da literatura.

REFERÊNCIAS

- 1 T. J. Wallington *et al.*, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1988, **20**, 177.
- 2 S. L. Calvé *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 5489.
- 3 D. A. Good *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 10893.
- 4 I. Szilágyi *et al.* *Z. Phys. Chem.*, 2004, **218**, 479
- 5 S. Dooley *et al.*, *Int. J. Chem. Kinet.*, 2010, **42**, 527.
- 6 T. Tan *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 8431.
- 7 K. Y. Lam *et al.*, *Phys. Chem. A* 2012, **116**, 12229.
- 8 J. Wu *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 26190.

AGRADECIMENTOS

À UFBA pela infraestrutura, ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro, e à FAPESB pela bolsa de mestrado.



Application of Quantum Chemical Descriptors for Macromolecules Though PRIMoRDIA Software

Igor Barden Grillo(PG),¹Gabriel Urquiza Carvalho (PG),¹Gerd Bruno da Rocha(PQ).^{1*}

barden.igor@gmail.com; gbr@quimica.ufpb.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB

Palavras Chave: Software, Reactivity Descriptors, Quantum Mechanics, Fukui Functions, Biological Activity.

INTRODUÇÃO

Reactivity descriptors based on the electronic density, that are calculated using quantum chemical methods, provides relevant information of molecular systems, such as the susceptibility bond formation. For simple organic molecules, these descriptors are widely used to predict the regioselectivity of chemical reactions¹. For biomolecules, they can characterize active sites, protonation sites, depict interactions with ligands, etc². The main difficulties in their application for large molecules are the high computational cost of the methods and the generation and manipulation of scalar fields that contains the necessary information for calculations of the reactivity descriptors. The first problem can be solved using approximate methods and for the latter, a high-performance software with efficient memory management is required. In this work, we used PRIMoRDIA (Primordia Macromolecular Reactivity Descriptor Access), which is a parallel software, written in C++ to parse the output of traditional quantum chemical programs, store and manipulate molecular information, generate and write files with scalar fields containing electron density, molecular orbitals and the most relevant reactivity descriptors. In this work, we show some of the utility of our software for large molecules relevant to biology.

MÉTODOS

To show the utility of the descriptors obtained with PRIMoRDIA, we propose the study of the interactions of Ricin Toxin Chain A³ with molecules possible to inhibit it, as the localization of the most reactive regions of the entire Ricin structure (PDB: 2AAI). Fukui function and local hardness were calculated using the converged electronic structure from semiempirical PM7 Hamiltonian, and the values were correlated with experimental inhibition values⁴.

RESULTADOS

The Figure 1 shows correlation graph between the Measured IC50 values and the calculated from the model that used Fukui function and local Hardness as predictor variables. The model presented a satisfactory correlation score, with R-square of 0.94 and p-value of 0.0048. Both descriptors present

negative coefficients in this model, showing that complexes where residues that are closest to the ligands present greater values of Fukui function and local Hardness have smaller IC50. Also, for the Ricin structure, containing the A and B chains with more than eight thousand atoms, PRIMoRDIA efficiently calculated properties.

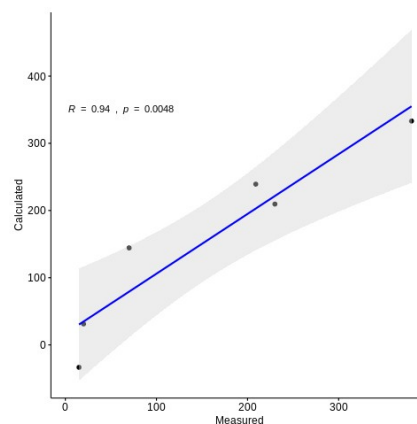


Figure 1: Measured IC50 values against the calculated by the model based on Fukui function and local Hardness

CONCLUSÕES

In this study, we show that quantum chemical information of large molecules can be retrieved and processed when is available a application built for it.

REFERÊNCIAS

- ¹P. Geerlings, F. De Proft}, and W. Langenaeker, Chem. rev. vol. 103, no. 5, pp. 1793–1873, 2003.
- ²K. M. Merz, Acc. Chem. Res. vol. 47, no. 9, pp. 2804--2811, 2014
- ³ J.m D. Robertus and A.F. Monzingo, vol.4, no.-5, pp. 477--486, 2004.
- ⁴E. J. Chaves, I. Q. Padilha, D. A. Araujo, and G. B. Rocha, Journal of chemical information and modeling}, vol.-58, no.-6, pp. 1205--1213, 2018.

AGRADECIMENTOS

UFPB, CNPq, CAPES, FAPESQ, FINEP (CENAPAD)

Estudo computacional de complexos de Tb(III) com ligantes Purpura de Ruhemann, *aqua* e *cloro* ($[\text{Tb}(\text{RP})_2(\text{H}_2\text{O})_{3-x}\text{Cl}_x]^{q1}$) em meio metanólico.

Inácio A. Santos (IC),^{1*} Eduardo de C. Aguiar (PQ)¹.

inacioalvs@gmail.com

¹ Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Serra Talhada-PE.

Palavras Chave: Complexos de térbio, Púrpura de Ruhemann, Solvatação implícita, DFT.

INTRODUÇÃO

O método de ninidrina é mundialmente utilizado pela ciência forense na revelação de impressões digitais latentes (IPL) em superfícies porosas. A ninidrina reage com os grupos amina dos aminoácidos presentes nos resíduos da IPL e forma o composto Púrpura de Ruhemann (RP).¹

O pós-tratamento do RP com sais de Zn(II), Cd(II), Eu(III) ou Tb(III) conferem melhor contraste, estabilidade e a durabilidade das impressões digitais reveladas. Neste sentido, Carneiro Neto e colaboradores², sugeriram com base em cálculos de energia de complexação e parâmetros de intensidade de emissão que os complexos responsáveis pelos resultados experimentais seriam $[\text{EuRP}_2\text{Cl}_2]^-$ e/ou $[\text{EuRP}_2(\text{OH}_2)\text{Cl}_2]^-$.

Este trabalho apresenta um estudo teórico sobre dos complexos formados pelo tratamento de RP com uma solução aquosa de TbCl_3 .

MÉTODOS

As estruturas foram otimizadas ao nível wB97X-D3/def2-TZVP com o modelo de solvatação contínuo CPCM. Todos os cálculos foram realizados com o programa ORCA 4.0.1. As energias de complexação foram calculadas subtraindo da energia do complexo o somatório da energia do metal e dos ligantes isolados. Os complexos tem fórmula $[\text{Tb}(\text{RP})_2(\text{H}_2\text{O})_{3-x}\text{Cl}_x]^{q1}$ com X = 0, 1, 2 e 3.

RESULTADOS

Ao todo, 12 complexos foram encontrados pela combinação de ligantes *cloro* e *aqua* (Figura 1).

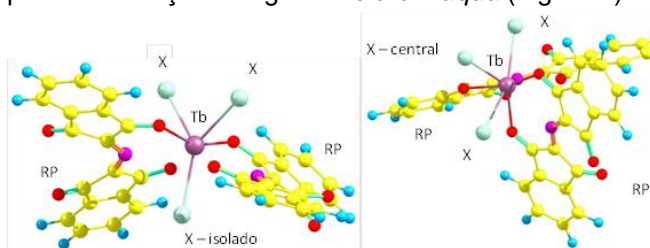


Figura 1: Confômeros Y, a esquerda, e T, a direita, dos complexos estudados. Aqui, X = Cl^- ou H_2O .

Assim como relatado na literatura², foi observado que a inclusão de ligantes *cloro* aumenta

a estabilidade dos complexos, por ser um ligante mais forte do que a água. No entanto, o complexo mais estável foi o $[\text{TbRP}_2(\text{OH}_2)\text{Cl}_2]^-$, devido ao ligante *aqua* diminuir a repulsão dos Cl^- , em especial no confômeros T-trans. As energias são mostradas na Tabela 1, abaixo.

Tabela 1. Energias de complexação (E_c) e relativa (E_{rel}), em kJ/mol, e momento de dipolo, em Debye.

#	Complexos	E_c	E_{rel}	Dipolo
1	Tb903T	-983,18	31,10	19,39
2	Tb903Y	-988,35	25,93	5,22
3	Tb912Ttrans	-1014,27	0,00	3,63
4	Tb912Tcis	-998,45	15,83	13,88
5	Tb912Ytrans	-995,52	18,75	7,41
6	Tb912Ycis	-988,81	25,47	14,31
7	Tb921Ttrans	-979,32	34,95	1,28
8	Tb921Tcis	-984,60	29,67	13,16
9	Tb921Ytrans	-969,24	45,04	7,81
10	Tb921Ycis	-969,66	44,61	17,39
11	Tb930T	-943,74	70,53	19,26
12	Tb930Y	-929,55	84,73	8,82

Em geral, a conformação T apresenta os complexos mais estáveis. Com relação a isomeria *cis* e *trans* não foi possível observar um padrão. Esta estabilidade está relacionada com as menores distâncias entre o metal e os ligantes observadas nestes complexos.

Os complexos Y (1 e 12) e T-trans apresentam menor momento dipolo, ao contrário dos complexos T com somente ligantes *cloro* ou *aqua*. Isto pode ser justificando pelo o alinhamento das cargas provocado pelo ligante central (Figura 1) que difere dos ligantes ao seu lado.

CONCLUSÕES

A inclusão de ligantes cloro estabiliza os complexos, apesar do composto de menor energia ser o T-trans- $[\text{TbRP}_2(\text{OH}_2)\text{Cl}_2]^-$, sendo este um bom candidato a ser responsável pela fotoluminescência do sistema experimental³.

REFERÊNCIAS

- ALVES, M.G. Dissertação de Mestrado UFSCar 2013.
- NETO, Albano N. Carneiro et al. *J. Lumin.* 2018, **201**, 451.
- I.M. Alaoui, R.E. Menzel, *Forensic Sci. Int.* 1994, **66**, 203.

AGRADECIMENTOS

UFRPE, PRPPG/UFRPE.

Análise das Propriedades Ópticas Não Lineares e das Propriedades Geométricas de Dois Derivados de Triazol.

Ítalo Nuta Ribeiro (PG),¹² Clodoaldo Valverde (PQ).^{12*}

italonuta@gmail.com; phdcv@gmail.com

¹Universidade Estadual de Goiás Campus de Ciências exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, Anápolis-GO;

²Laboratório de Modelagem Molecular Aplicada e Simulação (LaMMAS), Anápolis-GO.

Palavras Chave: Triazol, Propriedades Ópticas não Lineares, DFT.

INTRODUÇÃO

O estudo das estruturas orgânicas com propriedades ópticas não lineares (ONL) tem atraído interesse por serem facilmente manipuladas em relação a materiais inorgânicos, além disso, possuem diversas aplicações, como na fotônica¹, comunicação óptica², conversores de frequência e armazenamento de dados³. Neste trabalho, propriedades ONL dos compostos 1-(3,4-dimethylphenyl)-4-(3-methoxyphenyl)-5-trifluoromethyl-1H-1,2,3-triazole (DMTT) e 3-[4-(3,4-dimethoxyphenyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl]phenol (DTTP) foram investigadas a nível DFT.

MÉTODOS

Os dados estruturais e eletrônicos das moléculas DMTT e DTTP foram determinados com o programa Gaussian09. Os cálculos foram realizados em fase gasosa e em solvente. Utilizou-se o modelo contínuo polarizável (PCM) para a simulação de 19 solventes. As otimizações de geometria foram realizadas com o método DFT/B3LYP/6-311+G(d) e as propriedades ONL foram calculadas utilizando o método DFT/CAM-B3LYP/6-311+G(d), para um comprimento de onda de 1064 nm.

RESULTADOS

As propriedades geométricas das estruturas otimizadas foram analisadas através do rmsd em relação aos dados cristalográficos. Um dos maiores valores de rmsd observado ocorreu com o solvente DMSO (Figura 1), obtendo-se os valores de 0,1950 para o DMTT e 0,1907 para o DTTP.

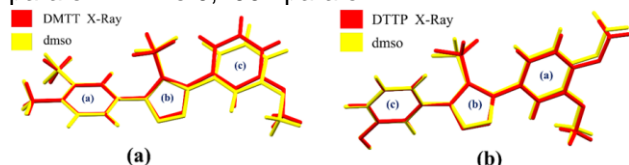


Figura 1. Overlap entre DMTT X-ray e dmsol (a) e DTTP X-ray e dmsol (b).

Para as estruturas otimizadas foram determinadas e analisadas as seguintes propriedades ONL: momento de dipolo μ ,

polarizabilidade linear média $\langle\alpha\rangle$, primeira hiperpolarizabilidade total β_{tot} e segunda hiperpolarizabilidade média $\langle\gamma\rangle$. Verificou-se que o aumento da constante dielétrica do meio eleva os valores para todas as propriedades ONL investigadas. Outra propriedade analisada foi o β_{HRS} (espalhamento hiper-rayleigh), para o qual se verificou que os valores da estrutura DTTP foram maiores que os da DMTT. No DMSO a DTTP é aproximadamente 3,6 vezes maior que o DMTT para o caso estático e 3,7 vezes maior para o comprimento de onda 1064 nm (Figura 2).

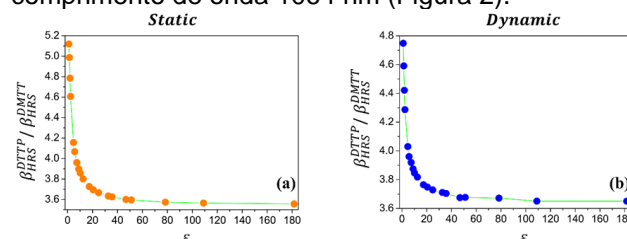


Figura 2. Razão entre a molécula DTTP e DMTT dos valores do β_{HRS} .

CONCLUSÕES

Os solventes pouco afetam a geometria das estruturas DMTT e DTTP. As propriedades ONL estáticas, aumentam com a elevação da constante dielétrica do solvente. Utilizando p-nitroanilina (pNA) como referência, notou-se que nossos resultados para a segunda hiperpolarizabilidade estática das moléculas DMTT e DTTP são 10 e 11 vezes maiores, respectivamente, do que o valor da pNA.

REFERÊNCIAS

- T. K. Kuruvilla, J. C. Prasana, S. Muthu, and S. A. Mathew, "NU SC," Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc., 2017.
- N. Ramos, F. Mahuteau-betzer, R. D. Fonseca, S. Canuto, D. L. Silva, and L. De Boni, "Two-Photon Absorption Study," 2018.
- J. Jeyaram, K. Varadharajan, B. Singaram, and R. Rajendhran, "Growth and characterization of organic second order nonlinear optical (NLO) 4-chloroanilinium-L-tartrate monohydrate single crystals," J. Cryst. Growth, vol. 486, pp. 96-103, 2018.
- C. Reichardt, Solvents and Related Titles from WILEY-VCH Organic Synthesis Workbook II Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids, 2003.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a CNPq, CAPES, UEG, LaMMAS.



Development of a specific force-field for Molecular Dynamics simulations: the case of the biliverdin in a phytochrome

Ingrid G. Prandi* (PQ),^{1,2} **Giacomo Prampolini** (PQ),³ **Javier Cerezo** (PQ),⁴ **Benedetta Mennucci** (PQ),⁵ **Antônio M. J. C. Neto** (PQ)² and **Teodorico C. Ramalho** (PQ)¹

ingrid.prandi@gmail.com

¹Department of Chemistry, Federal University of Lavras, 37200-000, Lavras, Brazil; ²Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, Brazil ³CNR, UOS Pisa, Istituto di Chimica dei Composti Organometallici ICCOM CNR, Area Ric, Via Giuseppe Moruzzi 1, I-56124 Pisa, Italy; ⁴ Departamento de Química, Universidad Autónoma de Madrid, 28049, Madrid Spain; ⁵Department of Chemistry, University of Pisa, Via Giuseppe Moruzzi 13, I-56124 Pisa, Italy.

Keywords: Force-Field, Molecular Dynamics, Biliverdin

INTRODUCTION

Phytochromes are macromolecules found in photosynthetic organisms. Their principal role is to detect environmental luminosity and to start a complex mechanism of structural changes in response to light variation.^{1,2} The key molecule for light detection is the biliverdin (LBV): a π -conjugated chromophore capable to absorb 660 nm light. When LBV goes to the first excited state, its conformation is modified by a dihedral rotation. This torsion is responsible to start a cascade of conformational protein changes that culminates in an organism response like metabolism rate or leaves opening.²⁻⁴ To date, the best computational strategy to study conformational changes in the protein environment is the Molecular Dynamics (MD). Unfortunately, general force-fields (FF) are not sufficient to model such subtle geometric changes and a specific force-field model is required.⁵ In this work, we developed a new LBV model capable to describe accurately structural temperature-dependent fluctuations along the time.

METHODOLOGY

The new set of parameters was developed accordingly with GROMACS FF formulation. The chosen minimum LBV structure for the FF development was the optimized geometry from a phytochrome crystal structure. Equilibrium bonds and angles parameters were modelled from the local minimum structure and force constants were derived by the diagonalization of the Hessian matrix. Dihedrals potentials were fitted from quantum mechanics (QM) relaxed scan calculations results. All QM calculations were performed by GAUSSIAN software and the LBV FF parameterization was assisted by JOYCE.

RESULTS

After the development of the new LBV model for MD, it is necessary to test the quality of the parameters. To do so, a classical MD simulation was performed. The results were compared with QM calculations and the average values of the most important backbone bonds, angles and dihedrals were compared with the optimized starting geometry. To ensure that different physical conformations could be obtained along the time, dihedral population analyses were performed.

CONCLUSIONS

The development of new parameters for the description of medium/large size π -conjugated chromophores requires a lot of precision. In this work, we developed a new set of parameters capable to recover some electronic effects from the molecular conjugation. The model is able to provide physical geometries along the time, which are in accordance with the starting crystallographic structure.

REFERENCES

- ¹Blankenship, R. E. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. (Wiley Blackwell, 2014).
- ²Hughes, J. *Phytochrome Cytoplasmic Signaling*. *Annu. Rev. Plant Biol* 64, 377–402 (2013).
- ³Wang, H. & Wang, H. *Phytochrome signaling: Time to tighten up the loose ends*. *Mol. Plant* 8, 540–551 (2015).
- ⁴Holmes, M. G. & Smith, H. *The function of phytochrome in plants growing in the natural environment*. *Nature* 254, 512–514 (1975).
- ⁵Prandi, I. G., Viani, L., Andreussi, O. & Mennucci, B. *Combining classical molecular dynamics and quantum mechanical methods for the description of electronic excitations: The case of carotenoids*. *J. Comput. Chem.* 37, 981–991 (2016).
- ⁶Abraham, M. J. et al. *GROMACS User Manual v. 5.1*. (2015).
- ⁷Frisch, M. J. et al. *Gaussian09, Revision A.1*; Gaussian, Inc., Wallingford CT; (2009)
- ⁸Barone, V. et al. *Joyce and Ulysses: integrated and user-friendly tools for the parameterization of intramolecular force fields from quantum mechanical data*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 3736–51 (2013).

Bifunctionalization of allenes by copper catalysts: a DFT study

Ivanna Gisele R. Domingos (PG),¹ Ana Paula de Lima Batista (PQ),² Atualpa A. C. Braga (PQ).^{1*}

ivanna@iq.usp.br; ataualpa@iq.usp.br

¹Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP;

²Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP.

Palavras Chave: (Bifunctionalization, Boraformylation, Mechanism, DFT, Copper).

INTRODUÇÃO

The bifunctionalization of allenes is a powerful tool for generating more complex molecules.

Recently, Tsuji and collaborators described the boraformylation of allenes using $B_2(\text{pin})_2$ and different formate ester molecules in the presence of a copper catalyst (Figure 1).¹ It was the first report on the simultaneous incorporation of boryl and formyl functional groups on unsaturated substrates, showing to be an efficient method for obtaining β -boryl β , γ -unsaturated aldehydes.



Figure 1: Boraformylation reaction of allenes performed in the presence of a copper catalyst.¹

The supposed mechanism for this catalyzed reaction is shown in Figure 2.

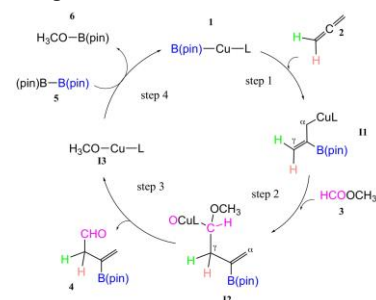


Figure 2: Proposed catalytic cycle.¹

Based on these observations, the present work carries out a DFT study on the mechanism involved in the bifunctionalization reactions of allenes catalyzed by two distinct copper complexes, a phosphine-copper catalyst and a NHC one. We also consider the intrinsic bond orbital (IBO) analysis.

MÉTODOS

DFT/B3LYP(D3)²/6-31G(d)/SDD(Cu)
DFRKS/PBE/def2-SVP/univ-JFIT³, for IBO analysis.

RESULTADOS

The mechanism observed for both ligands is composed of four steps, in which the substrate

addition to the active catalyst was found to be the rate-determining one, with $\Delta G = 11,7 \text{ Kcal mol}^{-1}$ for PPh_3 and $\Delta G = 14,5 \text{ Kcal mol}^{-1}$ for NHC. In step 3 of the mechanism, occurs a β -elimination through the transition states TSA-3 and TSB-3 to generate the reaction product, 4, (β -boryl β , γ -unsaturated aldehydes), and the intermediates I3-A and I3-B, respectively. This step is quite exoergic in both reactions. Although the IPr-Cu system provides lower energy barrier for TSA-3 ($-35,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, against $-39,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ in TSB-3), there is an extra stabilization in the van der Waals systems I3-0B, $-43,6 \text{ kcal mol}^{-1}$, than in I3-0A, $-39,6 \text{ kcal mol}^{-1}$. According to the figure below, the product release occurs more easily in the NHC-Cu catalyzed mechanism due to the weaker interaction between the C and O atoms that were previously involved in the bond breaking process.

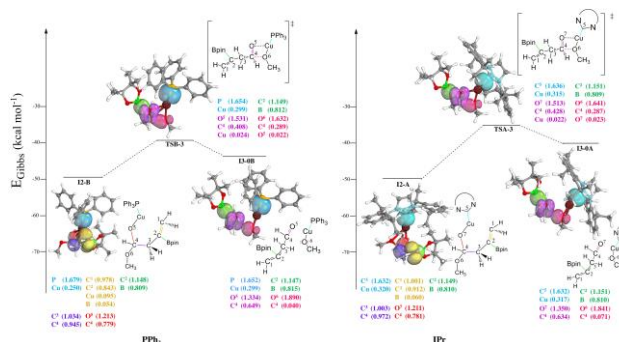


Figure 3: Main active IBOs present along the Step 3 of the reaction catalyzed by the $\text{PPh}_3\text{-Cu}$ and IPr-Cu active species.

CONCLUSÕES

Among the ligands under study, the NHC one trend to be a better choice for yielding β -boryl β , γ -unsaturated aldehydes products.

REFERÊNCIAS

¹Fujihara, T.; Tsuji, Y., et al *Angew.Chem. Int.Ed.* 2017, 56, 1539-1543.

²Grimme, S., et al. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 154104.

³Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 1057-1065.

AGRADECIMENTOS

CAPES and FAPESP



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Pontos críticos generalizados de campos de força para sistemas diatômicos homonucleares e propriedades quase críticas

Jakler Nichele (PQ),^{1,2*} Itamar Borges Jr. (PQ),^{1,2} Leonardo S. de B. Alves (PQ),³ Charles R. de A. Abreu (PQ),⁴ Laís G. Martins (PG),² Matheus F. Mello (IC),¹ Victor F. de Paula (IC).¹

jakler.ime@gmail.com

¹Seção de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro-RJ; ²Seção de Engenharia de Defesa, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro-RJ; ³Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ; ⁴Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ.

Keywords: Ponto crítico, Moléculas diatômicas, Dinâmica molecular, Propriedades termodinâmicas, Propriedades de transporte, Constante dielétrica.

INTRODUÇÃO

O cálculo de propriedades físico-químicas na vizinhança do ponto crítico requer o conhecimento de constantes críticas – T_c , P_c e ρ_c – precisas para os campos de força utilizados¹⁻⁴. É comum, no entanto, que tais constantes apresentem desvios relevantes em relação aos valores experimentais. Como muitas propriedades divergem na vizinhança do ponto crítico devido ao aumento brusco do comprimento de correlação⁵, pequenos desvios na localização dos pontos críticos são suficientes para gerar grandes erros no cálculo de valores para as propriedades.

No caso de sistemas densos constituídos por espécies poliátômicas, a anisotropia das interações intermoleculares é relevante para o cálculo de propriedades. Para estes, não são encontradas correlações precisas para as constantes críticas semelhantes às disponíveis para o modelo de Lennard-Jones⁶ – que descrevem bem gases nobres e sistemas de baixa densidade – gerando uma precariedade na descrição do comportamento de propriedades na vizinhança do ponto crítico.⁴ Além disso, a correta localização dos pontos críticos é fundamental para comparar resultados de simulações pela utilização de grandezas reduzidas.^{2,4}

Tais problemas indicam a necessidade de determinar com maior precisão as constantes críticas de campos de força. Como ponto de partida, este trabalho, busca a localização do ponto crítico de forma generalizada para sistemas diatômicos homonucleares.

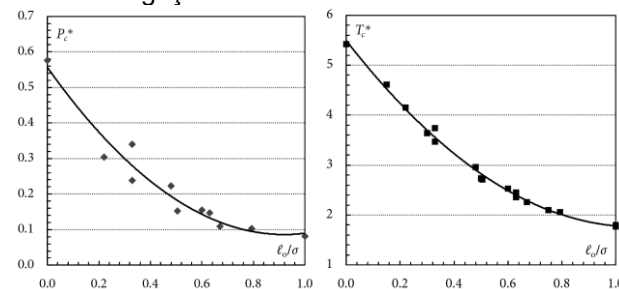
MÉTODOS

As propriedades termodinâmicas e a constante dielétrica foram calculadas a partir de simulações de dinâmica molecular no ensemble NPT utilizando o software LAMMPS. Três tipos de campos de força de sistemas diatômicos foram utilizados: comprimento fixo, harmônico e 4º grau. As interações entre átomos não ligados foram descritas pelo modelo de Lennard-Jones centrados nos átomos. A localização do ponto crítico foi feita a partir da avaliação do valor máximo da compressibilidade isotérmica (K_T) e da capacidade térmica a pressão constante (C_P)

numa faixa de temperatura e pressão na vizinhança do ponto crítico experimental. Como referência, foram usados valores experimentais para as propriedades do N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 e I_2 . Complementarmente, foi utilizado o estimador *Multi-state Bennet Acceptance Ratio* (MBAR)⁷ para explorar o volume de dados gerados nas simulações. As correlações de Green-Kubo foram utilizadas para o cálculo das propriedades de transporte no ensemble NVT combinadas com um método de pós-processamento baseado em decomposição temporal.⁸ A constante dielétrica foi calculada a partir das flutuações do momento de dipolo do sistema.⁹

RESULTADOS

Resultados preliminares para T_c e P_c adimensionalizados para campos de força baseados em comprimento de ligação fixo:



CONCLUSÕES

Os resultados indicam que há forte correlação entre a distância dos centros atômicos e as constantes críticas.

REFERÊNCIAS

- 1 J. Nichele et al. High Temp.-High Press., 2014, 43, 385.
- 2 J. Nichele et al. J. Supercrit. Fluids, 2016, 114, 46.
- 3 J. Nichele et al. J. Mol. Liq., 2017, 237, 65.
- 4 J. Nichele et al. J. Supercrit. Fluids, 2018, 135, 225.
- 5 P. Carlès. J. Supercrit. Fluids, 2010, 53, 2.
- 6 J.J. Potoff, A.Z. Panagiotopoulos. J. Chem. Phys., 1998, 109, 10914.
- 7 M.R. Shirts, J.D. Chodera. J. Chem. Phys., 2008, 129, 124105.
- 8 Y. Zhang, et al. J. Chem. Theory Comp., 2015, 11, 3537.
- 9 M. Neumann. Mol. Phys., 1983, 50, 841.

AGRADECIMENTOS

Brazilian Army, CNPq, CAPES, FAPERJ.

ESTUDO COMPUTACIONAL DA REAÇÃO DA CISTEÍNA DESPROTONADA COM O OZÔNIO EM FASE GÁS

Janiel J. de Oliveira (PG),^{1*} Ezequiel F. V. Leitão (PQ),² Renaldo T. Moura Jr (PQ),³

janiel.quimica@gmail.com

¹Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba - UEPB; ²Unidade Acadêmica de Ciências Exatas e da Natureza, Centro de Formação de Professores, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG; ³Departamento de Química e Física, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba - UFPB;

Palavras-Chave: Mecanismo, radicais, estado de spin.

INTRODUÇÃO

Para entender melhor os efeitos prejudiciais do ozônio no trato respiratório, estudos recentes¹ examinaram a reatividade intrínseca do ozônio com a cisteína desprotonada em fase gasosa levando à formação de vários produtos através do mecanismo em cascata, formados após a transferência de elétron ao longo da reação. Para explicitar o rearranjo molecular necessário para que ocorra essa reação, este trabalho tem como objetivo principal mapear o mecanismo de reação entre o ozônio e a cisteína desprotonada em fase gasosa.

MÉTODOS

Foram construídas as moléculas cisteína desprotonada [Cis-H]⁻ e ozônio O₃ no programa Gaussview 5.0. Em seguida, foram realizados cálculos para otimização de geometria e análise das frequências para cada ponto estacionário, nos estados singleto e tripleto (reagentes, produtos, intermediários e estados de transição), utilizando nível de cálculo UB2PLYP/aug-cc-pVDZ. Foram realizados cálculos de *scan* explorando várias coordenadas para encontrar a estrutura do ponto de máximo mais próximo possível de uma estrutura do estado de transição. Para confirmar a conexão entre os estados de transição e os seus respectivos reagentes, intermediários e produtos, foram realizados cálculos IRC (*Intrinsic reaction coordinate*). Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 09 (G09). Para caracterizar a estrutura no ponto de cruzamento, o cálculo de otimização e frequência do ponto estacionário MECP (*Minimum Energy Crossing Point*) foi feito utilizando o programa Orca 3.0.1.

RESULTADOS

Na descrição do mecanismo de reação, levou-se em consideração a mudança do estado de spin ao longo da reação fazendo uso da curva de energia potencial nos estados de spin singleto e tripleto. A reação entre a cisteína desprotonada e

o ozônio implica em uma transferência de elétron. Porém, essa transferência intra-complexo ocorre após uma complexação inicial. A energia relativa aos reagentes de todos os pontos estacionários caracterizados está esquematizada na Figura 1. O início da reação ocorre na curva de energia potencial do estado de spin singleto e no MECP há uma mudança do estado de spin singleto para o tripleto, levando à formação de vários produtos aniônicos. Essa mudança é configurada pelo ponto de cruzamento de menor energia que leva a caminhos de reação competitivos entre si.

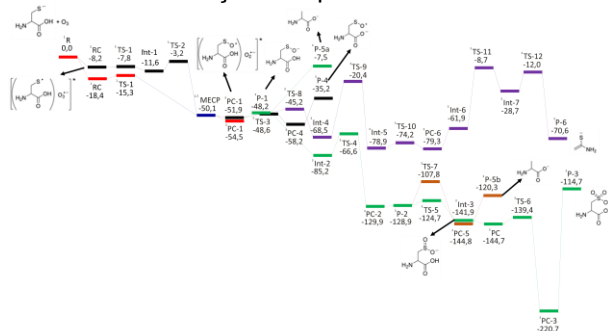


Figura 1. Perfil da energia potencial no nível UB2PLYP/aug-cc-pVDZ. As energias relativas estão em kcal.mol⁻¹.

CONCLUSÕES

Foi possível mostrar a dependência da reação com a mudança do estado de spin. O início da reação ocorre na curva de energia potencial do estado de spin singleto e no MECP há uma mudança do estado de spin singleto para o tripleto. Com base nas estruturas moleculares e nas suas respectivas energias, pode-se inferir que o canal de reação favorecido corresponde à proibida por spin, uma vez que a reação forma os produtos em um estado de spin diferente dos reagentes.

REFERÊNCIAS

¹Khairallah, G. N.; Maccarone, T. A.; Phan, H. T.; Benton, T. M.; Ly, T.; Da Silva, G.; et al. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 12947.

AGRADECIMENTOS

UEPB, CNPq, CAPES, GPQTC/UFPB, FINEP (CENAPAD-SP) e ao LMMRQ pela infraestrutura computacional.



Caminhos de Reações Unimoleculares de Metilamina, Etilamina e Etanolamina e Implicações em Astroquímica.

Jean Moniz B. A. da Silva (IC),¹ Glauco F. Bauerfeldt (PQ).^{1*}

jeanmoniz@outlook.com; bauerfeldt@ufrj.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ

Palavras Chave: aminas, caminhos de reação, meio interestelar, cinética química.

INTRODUÇÃO

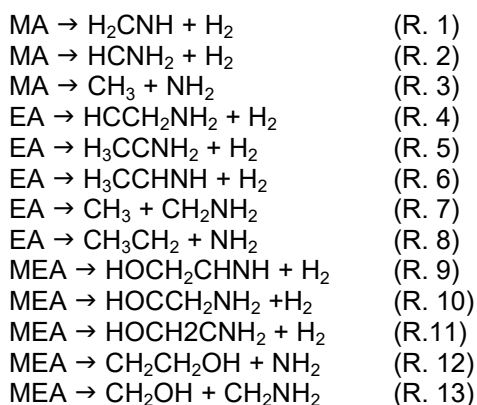
Evidências para a formação de aminas alifáticas em meteoritos, gelos e em nuvens no meio interestelar (ISM) têm sido apontadas na literatura.^{1,2} Ainda que estas espécies tenham sido detectadas, rotas para sua síntese não são bem conhecidas. A hipótese da hidrogenação de HCN é bem aceita,³ porém, trabalhos teóricos que tratam da cinética destas reações em fase gasosa, em condições de temperatura típicas do ISM, e em comparação com outros possíveis caminhos sintéticos² não são frequentes na literatura. Observada esta lacuna, este trabalho visa o estudo das reações unimoleculares de metilamina (MA), etilamina (EA) e etanolamina (MEA) a fim de colecionar dados termodinâmicos e cinéticos suficientemente precisos para que possam contribuir com a discussão acerca da formação e decomposição destas espécies em ambiente interestelar e que possam ser incorporados nos modelos cinéticos astroquímicos.

MÉTODOS

Cálculos teóricos foram realizados em nível MP2/aug-cc-pVTZ, incluindo otimizações de geometria, frequências vibracionais e caminhos de reação. Coeficientes de velocidade foram calculados adotando a teoria de estado de transição com correção de Wigner para o efeito túnel.

RESULTADOS

As reações estudadas foram:



Pontos de sela foram localizados para todas as reações unimoleculares, exceto as dissociações (R.3, R.7, R.8, R.12 e R.13), cujos caminhos de reação são representados por potenciais de Morse. Coeficientes de velocidade para as reações diretas (k(T)) e inversas (k_{rev}(T)) foram calculados. Para as reações diretas, a equação de Eyring foi adotada. Para as reações inversas, os coeficientes de velocidade foram obtidos considerando a reversibilidade microscópica. Para tanto, constantes de equilíbrio, em função da temperatura, também foram calculadas.

Os principais resultados deste trabalho são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Diferenças de energia de reação, ΔE⁰ e energias de barreira, E⁰ (kcal/mol) e coeficientes de velocidade, k (100 K, s⁻¹) e k_{rev} (100 K, cm³ molécula⁻¹ s⁻¹), obtidos em nível MP2/aug-cc-pVTZ.

	ΔE ⁰ (kcal/mol)	E ⁰ (kcal/mol)	k(100 K)	k _{rev} (100 K)
R. 1	25,73	103,53	4,29x10 ⁻²¹³	2,75x10 ⁻¹⁸⁰
R. 2	63,63	82,91	1,78x10 ⁻¹⁶⁸	7,88x10 ⁻⁵³
R. 3	86,09		3,28x10 ⁻¹⁷¹	2,69x10 ⁻⁷
R. 4	24,40	108,07	6,10x10 ⁻²²⁴	3,56x10 ⁻¹⁹⁴
R. 5	58,01	82,14	5,09x10 ⁻¹³⁴	1,18x10 ⁻⁶³
R. 6	21,20	98,43	7,75x10 ⁻¹⁸⁹	3,02x10 ⁻¹⁷⁹
R. 7	84,12		1,45x10 ⁻¹⁶⁹	3,77x10 ⁻¹¹
R. 8	88,10		3,55 x10 ⁻¹⁸¹	2,14x10 ⁻¹⁴
R. 9	24,04	99,51	2,28x10 ⁻²⁰⁴	1,36x10 ⁻¹⁷⁵
R. 10	70,43	88,49	7,92x10 ⁻¹⁸¹	1,47x10 ⁻⁵⁰
R. 11	57,80	82,68	4,98x10 ⁻¹⁶⁸	2,10x10 ⁻⁶⁵
R. 12	89,03		9,67x10 ⁻¹⁸³	3,63x10 ⁻¹⁴
R. 13	81,83		2,71x10 ⁻¹⁶¹	1,95x10 ⁻⁹

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitem concluir que R.2, R. 5 e R. 11 são os caminhos de decomposição mais importantes (entre os estudados) para MA, EA e MEA, respectivamente. As rotas de síntese cineticamente favorecidas, por outro lado, são as via de reações entre os radicais.

REFERÊNCIAS

- M. Förstel *et al.*, ApJ 2017, 845, 83.
- D. T. Halfen *et al.*, ApJ 2013, 767, 66.
- J. C. Aponte *et al.*, ACS Earth Space Chem. 2017, 1, 3–13.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFRJ.



Modelagem computacional do complexo luminescente de íon lantanídeo com beta-dicetonato: [Eu(hfa)₃bpyO₂]

Jéssica I. R. de Souza (PG),^{1*} Juliana A. B. da Silva (PQ),² Ricardo L. Longo (PQ).³

jeitaiane@gmail.com

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE; ²Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru-PE; ³Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Palavras Chave: Modelagem Computacional; Lantanídeos; Materiais Luminescentes; Parâmetros de Intensidade.

INTRODUÇÃO

As aplicações de materiais luminescentes baseados em íons lantanídeos trivalentes são dependentes da sensibilização do íon pelos ligantes (cromóforos). Assim, a modelagem desses materiais deve ser geral e consistente para explicar, e possivelmente prever, suas propriedades luminescentes, especialmente os rendimentos quânticos, os tempos de vida e as intensidades de emissão. Existem várias características eletrônicas e moleculares que afetam essas propriedades luminescentes, tais como, a posição relativa dos estados tripletos dos ligantes, taxas de cruzamento inter-sistema, taxas de decaimento radiativas e não-radiativas, entre outras. Neste contexto, os complexos de lantanídeos, especialmente com Eu³⁺, e Tb³⁺, com ligantes β-dicetonatos são estudados em detalhes há várias décadas e são plataformas interessantes para testar e validar modelos teóricos e métodos computacionais. Assim, foi realizado um estudo computacional do complexo [Eu(hfa)₃bpyO₂] para a modelagem das propriedades estruturais e luminescentes. O ligante hfa é o beta-dicetonato [F₃CC(O)CHC(O)CF₃]⁻ e bpyO₂ é o 2,2'-bipiridina-*N,N*-dióxido.

MÉTODOS

Métodos e programas utilizados nos cálculos das propriedades luminescentes do complexo [Eu(hfa)₃bpyO₂]:

Estruturas moleculares: Sparkle/AM1 e DFT (B3LYP e PBE1PBE). *MOPAC* e *Gaussian*;

Estados excitados: ZINDO/S-CIS e TDDFT/CAM-B3LYP. *ORCA* e *Gaussian*;

Parâmetros de intensidade: polarizabilidade de recobrimento da ligação química. *JOYSpectra*;

Taxas de transferência de energia: mecanismos direto e de troca¹. *MathCad*.

Tempo de vida e Rendimento Quântico: resolução numérica das equações de taxa com o método de Runge-Kutta de quarta ordem e passo temporal adaptativo. *Rates*.

RESULTADOS

Os métodos PBE1PBE e Sparkle/AM1 forneceram estruturas em melhor concordância com a experimental². Essa concordância foi quantificada pela raiz quadrada da média do desvio quadrático entre a estrutura calculada e cristalográfica.

O método ZINDO/S-CIS apresentou valores de energia dos estados tripletos inferiores ao do nível ⁵D₀ de Eu³⁺, o que é incompatível com a intensa luminescência observada para o complexo [Eu(hfa)₃bpyO₂].² O método TDDFT descreveu adequadamente as posições dos estados excitados do ligante, especialmente dos estados tripletos, em relação aos níveis 4f do Eu³⁺, que são consistentes com as propriedades luminescentes observadas. Obteve-se valores de Ω_λ diferentes para as geometrias Sparkle/AM1, PBE1PBE, B3LYP, e outras variantes em que o poliedro de coordenação foi mantido fixo. De fato, os resultados mais concordantes com os valores experimentais foram obtidos com a geometria Sparkle/AM1. Entretanto, os valores calculados sem nenhum parâmetro ajustável ainda apresentam erros significativos.

As taxas de transferência de energia obtidas com os modelos disponíveis tiveram valores consistentes e adequados para descrever a sensibilização do íon Eu³⁺ no complexo [Eu(hfa)₃bpyO₂]. A solução numérica das equações de taxa para os principais estados envolvidos na luminescência do complexo forneceu tempo de vida e rendimentos quântico compatíveis com os valores experimentais.

CONCLUSÕES

As metodologias propostas e aplicadas neste trabalho foram consistentes para explicar as propriedades luminescentes do complexo [Eu(hfa)₃bpyO₂], fornecendo resultados em boa concordância com os dados experimentais².

REFERÊNCIAS

¹ Malta, O. L. *J. Non-Crystal. Sol.*, 2008, v. 354, p. 4770–4776.

² Eliseeva, S. V.; Pleshkov, D. N.; Lyssenko, K. A.; Lepnev, L. S.; Bunzli, J.-C. G.; Kuzmina, N. P. *Inorg. Chem.* 50, 5137, 2011.

AGRADECIMENTOS

CNPq, UFPE, FACEPE.



Estudo do espectro Raman vibracional anarmônico de sistemas moleculares através do método VSCF/VCI

Jhonatas R. de Carvalho (PG),¹ Luciano N. Vidal (PQ).^{1*}

ihocar@alunos.utfpr.edu.br; Invidal@utfpr.edu.br

¹Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.

Palavras Chave: Espectro Raman vibracional, Método do Campo Auto-Consistente vibracional, Interação de Configurações vibracional, Método Coupled-Cluster eletrônico.

INTRODUÇÃO

O cálculo das transições fundamentais do espectro Raman dentro da aproximação harmônica está disponível em alguns programas de estrutura eletrônica. Entretanto, as frequências previstas pelo modelo do oscilador harmônico não são quantitativamente coerentes com os valores experimentais. Além disso, o caráter anarmônico das vibrações moleculares a alterações nas intensidades das transições Raman, bem como ao aparecimento das bandas de combinação e sobretudo.¹ Sendo assim, este estudo objetiva avaliar os efeitos de anarmonicidade sobre o espectro Raman através do método do Campo Auto-Consistente Vibracional (VSCF) e do método de Interação de Configurações Vibracional (VCI).

MÉTODOS

Inicialmente, desenvolveu-se um conjunto de expressões algébricas para representar o tensor de polarizabilidade das transições Raman dentro da abordagem VSCF. Em seguida foi desenvolvido um programa em linguagem Fortran para implementar o cálculo do espectro Raman da molécula de H₂O dentro da abordagem VSCF. Os cálculos de otimização de geometria e das constantes de força foram realizados no programa **CFOUR**, através do método CCSD, com a função de base cc-pVTZ. As polarizabilidades dinâmicas CCSD/aug-cc-PVTZ foram calculadas com o programa **DALTON** e suas derivadas geométricas de primeira e segunda ordem foram obtidas numericamente pelo programa desenvolvido. Os modais das funções VSCF foram representados analiticamente por funções de base harmônicas e o campo de força anarmônico foi representado por constantes de força cúbicas e quárticas semidiagonais.

RESULTADOS

Os resultados preliminares obtidos até o momento são mostrados na Tabela 1, que apresenta os deslocamentos Raman (*Raman shift*) e as respectivas seções de choque para as transições fundamentais (entre parênteses), utilizando funções

de onda vibracionais harmônicas e VSCF. Nota-se, portanto, que as frequências vibracionais do VSCF convergiram com sete funções de base harmônicas, apresentando maior coerência com os dados experimentais, devido a inclusão dos efeitos da anarmonicidade. No entanto, as seções de choque VSCF apresentaram uma menor coerência com os valores experimentais. Tal diferença pode estar relacionada a exigência de uma melhor representação da Superfície de Energia Potencial (PES),² como também a necessidade de introdução da correlação entre os modais VSCF, que será introduzida através do método VCI.

Tabela 1: Deslocamentos Raman, expressos em número de onda (cm^{-1}) e as respectivas seções de choque (entre parênteses, em $10^{-35} cm^2 \cdot sr^{-1}$) das transições fundamentais para a molécula de água, computadas no comprimento de onda de excitação 514,5 nm.

	Harm.	VSCF	Exp. ^{3,4}
ν_1^a	1678,5(0,38)	1614,5(2,0)	1594,8(0,33)
ν_2^b	3875,9(10)	3787,5(11)	3656,7(11)
ν_3^b	3979,1(2,4)	3941,5(3,3)	3755,8(1,8)

^a Temperatura de 430 K; ^b Temperatura de 400 K

CONCLUSÕES

Os resultados preliminares obtidos até o presente mostram que há uma melhora no deslocamento Raman das transições fundamentais da água com o uso do método VSCF, porém as seções de choque VSCF estão mais distantes dos valores experimentais que as respectivas harmônicas, possivelmente devido aos motivos expostos acima.

REFERÊNCIAS

- ¹ S. V. Krasnoshchekov, N. F. Stepanov, J. Phys. Chem. A, 2014, v. 119, p. 1616-1627.
- ² P. Seidler, J. Kongsted, O. Christiansen, J. Phys. Chem. A, 2007, v. 111, p. 11205-11213.
- ³ W. F. Murphy, Molecular Physics, 1977, v. 33, p. 1701-1714.
- ⁴ W. F. Murphy, Molecular Physics, 1978, v. 36, p. 727-732.

AGRADECIMENTOS

JRC agradece a CAPES pela bolsa de mestrado.



Studies on photophysics and spectroscopic properties of p-methoxyphenyl-pyranoflavylum cation by means of DFT approaches

Jhonathan Souza (PG)¹, Yuri A Aoto(PQ)², Paula Homem-de-Mello (PQ)¹

jhonathan.souza@ufabc.edu.br

¹ ABCSim, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC (UFABC), Avenida dos Estados, 5001, Bloco L, s 208, 09210-170, Santo André-SP, Brazil

² Centro de Matemática, Computação e Cognição, Universidade Federal do ABC (UFABC), Avenida dos Estados, 5001, Bloco L, s 101, 09210-170, Santo André-SP, Brazil

Keywords: Pyranoflavylum Cation, Electronic Structure, Excited States, Photophysics, TD-DFT

INTRODUCTION

During maturation of red wine, anthocyanines give rise to pyranoanthocyanin chromophores, which attribute the color of aged wines.¹⁻² The pyranoflavylum cations are analogue of pyranoanthocyanines and preserve a very similar molecular structure, as well as can be synthesized by routes already developed.³ Some of their properties such as intense visible light absorption, singlet-triplet energy difference, excited state reduction potential, and long lifetime of triplet states make them potential candidates to systems for applications in photodynamic processes, e. g., photodynamic therapy.⁴⁻⁵

Due to these aspects, mainly to photophysics properties, the electronic structure of these molecules is an interesting field to be investigated and understood. In this work, the electronic properties have been calculated and studied by DFT approaches.⁶⁻⁸

METHODS

Geometry optimization was performed using DFT self-consistent protocol combined with four different functionals, and the gaussian basis sets 6-311G(d,p) were applied to describe the Kohn-Sham orbitals. Both singlet and triplet excited states were calculated by the TD-DFT approach employing the same previous theory level. First excited singlet and triplet states were optimized with the same parameters described above. The IEF-CPM was applied to simulate a dielectric continuous of acetonitrile environment.

RESULTS

In the first singlet excited state (S1) the HOMO → LUMO transition is the major configuration both in vacuum and solvated. The second triplet excited state (T2) is the adjacent to S1 indicating that T2 can be activated before T1.

Table 1. Photophysical parameters and configurations.

Excited State	Acetonitrile						
	CAM-B3LYP/6-311G(d,p)			Configurations Eigenvalues Weight (%)			
	ΔE (eV)	λ (nm)	f				
S2	3,4216	362,36	0,345	95 > 97	0,66995	93,97	
				96 > 97	0,11435	2,74	
				96 > 98	0,12538	3,29	
S1	2,7398	452,53	1,572	95 > 97	0,13025	3,63	
				96 > 97	-0,6711	96,37	
T2	2,5027	495,4	0	95 > 97	0,53679	66,37	
				95 > 98	-0,12686	3,71	
				96 > 97	0,10009	2,31	
T1	2,1787	569,06	0	96 > 98	0,34621	27,61	
				90 > 97	-0,11237	2,61	
				95 > 97	0,15267	4,82	
				95 > 98	-0,1214	3,05	
				96 > 97	-0,64961	87,23	
				96 > 98	-0,10548	2,30	
Excited State	M06/6-311G(d,p)						
	ΔE (eV)	λ (nm)	f	Configurations Eigenvalues Weight (%)			
S2	3,0414	407,65	0,291	95 > 97	0,69261	95,36	
				96 > 97	0,10736	2,29	
				95 > 97	0,10873	2,42	
S1	2,5401	488,11	1,376	96 > 97	-0,69111	97,58	
				95 > 97	0,59753	77,05	
T2	2,437	508,75	0	95 > 98	0,10608	2,43	
				96 > 97	0,13549	3,96	
				96 > 98	-0,27706	16,56	
T1	1,9696	629,5	0	95 > 97	0,16022	5,46	
				96 > 97	-0,66664	94,54	

In comparison with ADC(2) reference method, it can be seen that M06 functional performed better than CAM-B3LYP describing energy values of states.

Table 2. Comparison between TD-DFT and ADC(2).

Excited State	Acetonitrile								
	CAM-B3LYP/6-311G(d,p)			M06/6-311G(d,p)			ADC(2)/def2-TZVP*		
	ΔE (eV)	λ (nm)	f	ΔE (eV)	λ (nm)	f	ΔE (eV)	λ (nm)	f
S2	3,422	362,4	0,345	3,041	407,7	0,291	3,17	391	0,18
S1	2,740	452,5	1,572	2,540	488,1	1,376	2,72	456	0,86
T2	2,503	495,4	0	2,437	508,8	0	-	-	-
T1	2,179	569,1	0	1,970	629,5	0	-	-	-

* Ref. 8

CONCLUSION

DFT performed well in simulating the molecule in question. In addition to obtaining reasonable geometry, the excited states were well described by TD-DFT when compared to the reference method.

REFERENCES

- 1 A. Marquez et al., *J. Chem.*, 2013, 1-15.
- 2 M. Schwarz et al., *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51, 3682-3687.
- 3 C. P. Silva et al., *ACS Omega*, 2018, 3, 954-960.
- 4 V. O. Silva et al., *J. Phys. Org. Chem.*, 2016, 29, 594-599.
- 5 G. T. M. Silva et al., *Photochem. Photobiol.*, 2019, 95, 176-182.
- 6 P. Trouillas et al., *Chem. Rev.*, 2016, 116, 4937-4982.
- 7 M. Rusishvili et al., *PCCP*, 2019, 21, 8757-8766.
- 8 F. Siddique et al., *Photochem. & PhotoBio. Sci.*, 2019, 18, 45.

ACKNOWLEDGE

FAPESP, UFABC, ABCSim

Caracterização da Superfície da Energia Potencial de Reações $X^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ ($X = \text{OH}^-$, OCH_3^- , $\text{Y} = \text{Cl}$, Br) Considerando o Mecanismo E2

Jhony R. Alves (IC),^{1*} Kaio H.O. Romão (IC),¹ Higo L.B. Calvalcanti (PQ).¹

ihonyribeiro-17@hotmail.com; kainromao@gmail.com; higo.calvalcanti@ifpb.edu.br

¹Departamento de Educação Superior, Instituto Federal da Paraíba, Sousa-PB

Palavras Chave: *Pes, Orgânica, Reação E2, Orgânica Computacional*

INTRODUÇÃO

Os estudos em Química Teórica abordando as reações orgânicas do tipo $\text{S}_{\text{N}}2/\text{E}2$ são interessantes casos de estudo devido a alguns fatores: podem ocorrer em fase gasosa, apresentam mecanismo de uma única etapa, entre outros [1]. Cálculos de *benchmark* para as reações $\text{S}_{\text{N}}2/\text{E}2$ tem sido realizados, normalmente utilizando átomos e grupos pequenos, visando um maior entendimento dos mecanismos e perspectiva da aplicação em dinâmica molecular [2,3].

No presente estudo foram investigadas reações do tipo E2 envolvendo como substrato os haletos orgânicos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ onde $\text{Y} = \text{Cl}$ e Br , e as espécies OH^- e OCH_3^- atuando como bases de Lewis. Foram determinadas as energia de ativação e os pontos de interesse nas superfícies de energia potencial.

MÉTODOS

As reações do tipo $X^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$, onde $X^- = \text{OH}^-$ e OCH_3^- e $\text{Y} = \text{Cl}$ e Br envolvendo o mecanismo de eliminação E2 foram modeladas utilizando-se o pacote computacional Gaussian09 com o método MP2/aug-cc-pVTZ para as otimizações de geometria de reagentes, produtos e o estado de transição. Considerou-se a reação no vácuo, o que leva à formação dos chamados complexos reagentes (CR) e complexos produtos (CP). Para determinar a altura da barreira de ativação, E_a , segue: $E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{CR}}$.

RESULTADOS

As geometrias das estruturas de estado de transição, complexos de reagentes e produtos para a reação $X^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ estão apresentado na figura 1, juntamente com os valores para a altura da barreira de ativação em kJ/mol.

Observou-se uma redução da ordem de 5 kJ/mol na barreira de ativação quando o grupo de saída é alterado de Cl para Br, pois a ligação C–Br é mais longa dado o volume do átomo de Br.

Houve também redução na E_a (aproximadamente 4 kJ/mol) quando o grupo OCH_3^- promoveu a eliminação, resultado esperado considerando a maior basicidade desse grupo.

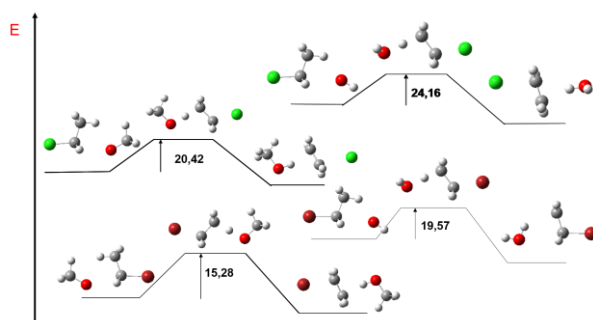


Figura 1. Diagrama de energia potencial de reagentes, produtos e estado de transição da reação $X^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y} + Y^-$ considerando o mecanismo E2 e o método MP2/aug-cc-pVTZ.

CONCLUSÕES

Foram obtidas satisfatoriamente as geometrias de mínimo e a geometria do estado de transição para a reação do título, no entanto, faz-se necessário a expansão do estudo utilizando cálculos de *benchmark*.

Os resultados aqui apresentados corroboraram, no mínimo qualitativamente, com os efeitos esperados considerando a natureza dos substituintes estudados e apontam um importante direcionamento para cálculos de dinâmica molecular bem como futuras investigações utilizando cálculos *ab-initio*.

REFERÊNCIAS

- [1] S.M. Bachrach, computational organic chemistry, 2ª ed, John Wiley & sons, 2014: New Jersey
- [2] V.Tajti, G. Czako, the J. Phys. Chem. A., 2017, 121, 2847 – 2854
- [3] L. Yang, J. Zhang, J. Xie, X.Ma, L. Zhang, C. Zhao, W.L. Hase, J.Phys. Chem. A, 2017, 121, 1078-1085.

AGRADECIMENTOS

IFPB, UFPB e CENAPAD -SP

Avaliação computacional de complexos de Tb(III) octocoordenados $[Tb(RP)_2(H_2O)_{2-x}Cl_x]^q$ em fase gás e em solvatação implícita

Jhulie Alexandre de Oliveira (IC),^{1*} Eduardo de Castro Aguiar (PQ)¹

jhuliealexandre@gmail.com

¹ Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Serra Talhada-PE

Palavras Chave: Complexos de térbio, Púrpura de Ruhemann, Solvatação implícita, DFT.

INTRODUÇÃO

A ninidrina ao reagir com aminoácidos produz um composto chamado Púrpura de Ruhemann (RP), responsável pela revelação de impressões digitais latentes (IDL) em cenas de crime.¹ Estudos têm sido realizados com o RP de modo a melhorar a revelação e da IDL. Alguns reportam uma melhor emissão do RP com a complexação,² em especial com íons lantanídeos devido a estreita e intensa faixa de emissão metal, que permite maior sensibilidade e contraste para a imagem.³

Neste sentido, buscamos realizar estudos computacionais sobre a complexação do RP a lantanídeos, de modo a contribuir com análises forense aplicadas à revelação de IDL.

MÉTODOS

Os ligantes e complexos foram otimizados com os funcionais wB97X-D3 e B3LYP em conjunto com as funções de base def2-TZVP e o EPC MWB54 para o Tb(III), em fase gás e com solvente implícito (MeOH) pelo modelo CPCM no programa Orca 4.0.1. Os complexos considerados são aqueles de número de coordenação 8 possíveis em uma solução aquosa de RP e $TbCl_3$. As energias de complexação (ΔE) foram contabilizadas a partir da subtração da energia do complexo, menos o somatório da energia do metal com a dos ligantes.

RESULTADOS

Ao todo, seis complexos foram analisados: $[TbRP_2Cl_2]^{-1}$ (**Tb802**), $[TbRP_2Cl(OH_2)]$ (**Tb811**) e $[TbRP_2(OH_2)_2]^{+1}$ (**Tb820**), considerando os isômeros *cis* e *trans* como representado na **Figura 01**.

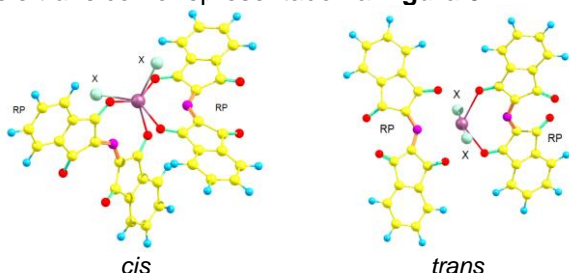


Figura 01. Complexos estudados, X = Cl⁻ ou H₂O

A ordem de estabilidade obtida foi **Tb802** > **Tb811** > **Tb820** (**Tabela 01**), assim como reportado na

literatura³, os ligantes *cloro*, por terem caráter aniônico aumentam a energia de complexação. Entre os complexos, aqueles com isomeria *cis* foram mais estáveis que os *trans* devido a repulsões estéricas dos ligantes RP.

A solvatação proporcionou maior estabilização, bem como a obtenção da geometria do composto *trans*- $[TbRP_2(OH_2)_2]^{+1}$, que ao longo da otimização se convertia no isômero *cis*. A estabilidade relativa em solução teve a mesma ordem observada no vácuo

Tabela 01. Energia relativa de complexação em fase gás e em solução; e energia de solvatação para os complexos calculados com wB97X-D3 e B3LYP, entre parênteses. Energias em kJ·mol⁻¹.

	$\Delta E_{rel}^{gás}$	ΔE_{rel}^{solv}	ΔE_{solv}
cTb802	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)	3501,15 (3483,56)
tTb802	39,39 (29,49)	43,89 (52,51)	3505,65 (3506,58)
cTb811	169,61 (166,86)	42,79 (55,43)	3374,33 (3372,13)
tTb811	216,29 (210,89)	83,68 (81,69)	3368,53 (3354,35)
cTb820	594,08 (586,86)	96,28 (110,87)	3003,34 (3007,56)
tTb820	–	126,53 (129,68)	–

Os valores obtidos com o wB97X-D3 se mostraram mais negativos do que os obtidos com B3LYP, isto acontece pois o primeiro considera interações de dispersão desprezadas pelo segundo.

CONCLUSÕES

Os complexos com mais ligantes *cloro* se mostraram mais estáveis do que aqueles com mais ligantes *aqua*. Os isômeros *cis* foram mais estáveis que os *trans*. O efeito do solvente se mostrou importante para a estabilização. O wB97X-D3 resultou em maiores energias de complexação.

REFERÊNCIAS

- R. Jelly, et al., *Anal. Chim. Acta*, 2009, **652**, 128.
- I. M. Alaoui, R. E. Menzel, *Forens. Sci.*, 1994, **66**, 203.
- A. N. C. Neto, et al., *J. Lumin.*, 2018, **201**, 451.

AGRADECIMENTOS

UFRPE, PRPPG/UFRPE.

Quantum chemistry study of the interaction between Fe₂ and organic corrosion inhibitors

João Bosco Paraiso da Silva (PG),¹ Nathália de Moraes Briano (IC)¹

paraiso@ufpe.br; nathalia.briano@ufpe.br

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

keywords: Iron, Fe₂, corrosion, inhibitor, PCA, quantum chemistry

INTRODUCTION

Corrosion of mild carbon steel is a serious problem in modern society with impact, for instance, in petroleum, civil and transport industries.

Chemical inhibitors are important tools used to prevent this unwished process. Oxadiazolic compounds (OXA) are potential organic inhibitors due the possibility to interact with the mild carbon steel surface through the π and lone-pair electrons.¹

In this work, density of functional theory (DFT) method was employed to evaluate the interaction energy a set of oxadiazolic compounds (OXA) with a model system representing the mild carbon steel.

METHODOLOGY

Fe₂ was used to represent the iron surface because the availability of experimental information. Fourteen functionals OPBE, B3LYP, B3PW91, BPW91, BP86, BB95, B1B95, M06, M06-2X, BLYP, B1LYP, B98, M05 and M05-2X with the 6-311G(d) basis set were used to calculate the geometric (R_e), energetic (IE, EA and D_0) and spectroscopic (ω_e) parameters in the multiplicities 7 and 9 for Fe₂ in gas phase. The created $X_{28,5}$ data matrix was submitted to a Principal component analyses (PCA) in order to compare the calculated and the experimental results. The projection of the experimental point on the score plot created by the calculated results was used to select the functional for the study of Fe₂-OXA complexes. The calculations were carried out using the Gaussian 09 program² using their internal default criteria. All calculations were performed in the Theoretical and Computational Chemistry Laboratory Manuel Braga.

RESULTS

The score plots for the first three principal components represent 98% of the original information. The projection of the experimental information on the score plot indicates that the functional OPBE and the multiplicity 7 are the most indicated to represent the Fe₂ system.

Figure 1 shows the structure of the corrosion inhibitors investigated in this work.

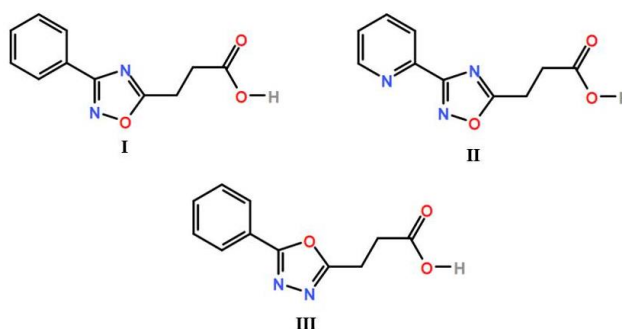


Figure 1 – Molecular structure of the inhibitors 1,2,4-oxadiazol (I and II) and 1,3,4-oxadiazol (III) derivatives.

The calculated interaction energy between Fe₂ and the inhibitors given in Figure 1 are shown in Table 1.

Table 1 – Interaction energy and the lowest vibrational frequency (ν_1) for the Fe₂-inhibitor complexes.

Inhibitor ^a	ΔE_0 (kcal mol ⁻¹)	ΔG (kcal mol ⁻¹)	ν_1 (cm ⁻¹)
I	-37.39	-28.33	13.53
II	-55.25	-45.00	15.40
III	-34.88	-25.24	20.99

^a See the structure of the inhibitors in Figure 1.

The results indicate that the complexes represent minima on the potential energy surface. The interaction energy is dependent on both the type of heterocyclic (1,2,4- or 1,3,4-oxadiazol) ring as well as the type of aromatic ring (phenyl or 2-pyridyl).

REFERENCES

- Lagrenee, M.; Traisnel, M.; Bentiss, F., Corrosion Science, 2000, 42, 127.
- Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 09, Revision C.01, Wallingford CT, 2010.

ACKNOWLEDGES

N.M.B. thanks FACEPE for her PIBIC/FACEPE scholarship.



Electronic structure and spectroscopic parameters of the transition metal diatomic dication scandium monosulfide, ScS^{2+}

João G.F. Romeu (PG),^{1*} Fernando R. Ornellas (PQ).¹

joao.romeu@usp.br; fornell@usp.br

¹ Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo-SP, Brazil.

Key-words: Electronic structure, Diatomic dication, Spectroscopy, CASSCF/MRCI method, Scandium monosulfide, Potential energy curves.

INTRODUCTION

Scandium, as the lightest transition-metal atom, is an ideal system in studies of electronic structure and reactivity of compounds containing this type of atoms. However, the d-type orbitals present in this species gives rise to a high density of molecular electronic states close in energy. [1] In this work, we calculated the potential energy curves (PECs) of the doublet states of the scandium monosulfide dication ScS^{2+} and the spectroscopic parameters associated with some of these states.

METHODS

The PECs were described using the SA-CASSCF and MRCI (including Davidson correction, +Q) methods, both with a cc-pV5Z [2] basis set and implemented in Molpro [3]. For this, seven electrons were distributed into ten orbitals active space (5, 2, 2, 1) and vibrational and rotational constants were calculated by the program INTENSITY [4].

RESULTS

As shown in Fig. 1, there is a high density of states near 15000 cm^{-1} . However, we identified that the states $X^2\Pi$, $A^2\Delta$, $B^2\Sigma^+$, $C^2\Sigma^-$, $D^2\Pi$, as well as the states $O^2\Delta$ and $P^2\Delta$ can be more easily assigned experimentally, thus, spectroscopic parameters of selected states are reported. For the four lowest-lying states, the set of parameters (R_e/a_0 , T_e/cm^{-1} , ω_e/cm^{-1}) are: $X^2\Pi$ (4.3520, 0, 405), $A^2\Delta$ (5.2355, 5287, 252), $B^2\Sigma^+$ (4.1455, 6066, 248), and $C^2\Sigma^-$ (5.3935, 8384, 217). From this, due to the shift between the equilibrium distances of the ground-state to the excited ones, and the closeness of their associated PEC, it is expected that the electronic transitions $B^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ and $D^2\Pi - X^2\Pi$ are more intense than the others. Also, for the sake of completeness, we show that the average dipole

moment calculated decreases in the following order: $F > E > D > C > O > A > P > X > B$, that is, the ground-state has one of the smallest averaged dipole moments.

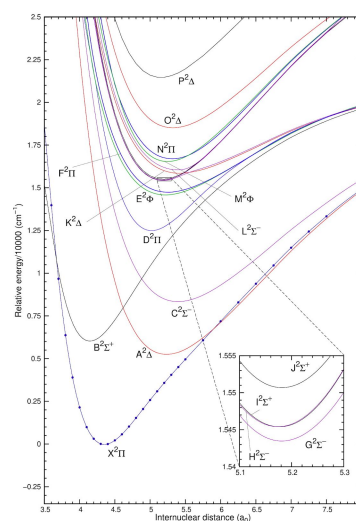


Fig. 1. PECs of the doublet states under 25000 cm^{-1} .

CONCLUSIONS

The methodology employed is reliable enough to provide a better assessment of the accuracy on this system and it is expected that this work can guide and motivate additional experimental and theoretical investigations.

REFERENCES

1. J. G. F. Romeu, F. R. Ornellas, *Comput. Theor. Chem.*, 2019, 1158, 29.
2. N. B. Balabanov, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 2005, 123, 064107.
3. H.-J. Werner, P. J. Knowles, *et. al.*, Molpro version 2010.1.
4. W. T. Zemke, W. C. Stwalley, *QCPE Bull.*, 1981, 4, 79.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by FAPESP (grant 2018/14845-6) and CNPq.



The effect of two coupled hindered rotors in the reaction rate of hydroperoxy-cyclopentyl and hydroperoxy-cyclopentenyl.

João G.S. Monteiro (PQ),^{1*} André G.H. Barbosa (PQ)¹

joao_guilherme@id.uff.br;

¹Laboratório de Química Teórica, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ

Keywords: *Hindered Rotor, Partition Functions, Transition State Theory, Autoignition, Hydroperoxyalkyl radicals*

INTRODUCTION

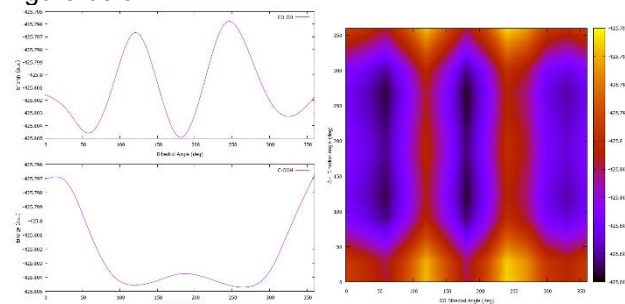
The accurate calculation of internal rotation partition function plays an important role in the computation of reaction rate constants using the transition state theory.¹ When more than one vibrational mode is associated with an internal rotation, the calculation of the vibrational partition function become difficult. Since this procedure involves computation of multidimensional potential energy surfaces, an approximate scheme may be adopted to decouple the internal rotational modes.^{2,3} In this work, we employ full two-dimensional calculation of hindered rotor potential energy surfaces of hydroperoxy-cyclopentyl and hydroperoxy-cyclopentenyl radicals. The two-dimensional time-independent Schrödinger equation is approximately solved for the eigenvalues that are used in the calculation of the partition function. The results are applied in the computation of rate constants of important reaction steps of the mechanism of cyclopentane and cyclopentene autoignition.

METHODS

The calculations of internal rotation potential energy surface were performed with the PyRotor¹ script interfaced with GAMESS program suite. The two-dimensional time-independent Schrödinger equation were solved for the eigenvalues using a variational procedure.⁴ Both the kinetic and potential energy are expanded in Fourier series. The canonical partition functions were computed using these eigenvalues and compared to partition functions calculated semi-classically. The configurational integral appearing in the semi-classical calculation was evaluated numerically for the two-dimensional potential. The reaction rates were calculated employing the conventional transition state theory. No tunneling correction were employed. The full two-dimensional results were compared to approximate one-dimensional schemes. All electronic structure calculations, including geometry optimizations and hessian computations were performed with GAMESS.

RESULTS

The full two-dimensionally coupled potential energy surface of the C–OOH and CO–OH rotors of hydroperoxy-cyclopentyl, together with the one-dimensional approximated curves are shown in the figure below.



The ratio between the partition function calculated using the present methodology and the harmonic oscillator approximation increases with increasing temperature. At 300 K, the ratio is between 2.0-2.5 increasing to 3.0 at 1000 K. The ratio is greater for the C–OOH internal rotation. The error adopting approximate one-dimensional schemes decreases with temperature.

CONCLUSIONS

The correction of partition functions for internal rotation contribution are very important in calculations of reaction rate constants using transition state theory. For the reactions involving the hydroperoxy-cyclopentyl and hydroperoxy-cyclopentenyl, the two internal rotors play an important role since they are missing in the transition state hence a large contribution to the reaction rate constant.

REFERENCES

- 1 J.G.S. Monteiro, *et al.* JPCA, 2018, 122, 610.
- 2 J. Pfaendtner, X. Yu, L. J. Broadbelt, TCA, 2007, 118, 881.
- 3 S. Sharma, S. Raman, W.H. Green, JPCA, 2010, 114, 5689.
- 4 A. Fernández-Ramos, JCP, 2013, 138, 134112.

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the Universidade Federal Fluminense (UFF) and CENPES-Petrobrás for financial support.



Radial distribution function from structure factor for liquid gallium: a Hopfield Neural Network approach

João P. Braga (PQ),^{1*} Felipe S. Carvalho (PG).¹

jppbraga@gmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG

Keywords: Hopfield Neural Network, Radial distribution function, Structure factor.

INTRODUCTION

Retrieve microscopic properties from experimental data is called an inverse problem. This sort of problem is an ill-posed problems which requires appropriated numerical methods such as SVD¹, Tikhonov Regularization² or Hopfield Neural Network (HNN)³ to solve it. In this work the HNN method is applied to recover the radial distribution function from experimental data for liquid gallium.

METHODOLOGY

The structure factor, $S(q)$, obtained experimentally in the neutron scattering process, is given by⁴

$$\langle S(q) \rangle = 1 + \rho_0 4\pi \int_0^\infty [g(R) - 1] R^2 \left(\frac{\sin(qR)}{qR} \right) dR \quad (1)$$

in which q is the scattering vector, ρ_0 is the atomic number density, R the radial coordinate and $g(R)$ is the radial distribution function. Equation (1) can be rewritten in matrix form as $\mathbf{Kf} = \mathbf{g}$ with $\mathbf{g} = \langle S(q) \rangle - 1$, $\mathbf{f} = g(R) - 1$ and $K_{ij} = 4\pi\rho_0 w_{ij} R_j^2 \left(\frac{\sin(q_i R_j)}{q_i R_j} \right)$. In the HNN method one must solve the set of differential equations for the neuron states³

$$\frac{du}{dt} = -\mathbf{K}^T \mathbf{Kf} + \mathbf{K}^T \mathbf{g} \quad (2)$$

These equations were integrated until the condition $\frac{du}{dt} = 0$ is reached. In this work experimental data obtained by Bellissent-Funel *et al*⁵ for liquid gallium at 959 K ($\rho_0 = 0.0490 \text{ \AA}^{-3}$) were used.

RESULTS

To solve equation (2) one must provide an initial condition for the neuron states. In this case it was used a step function as presented in Figure 1 (dotted line) and \mathbf{K} with dimension of 305×75 .

The inverted results for $g(R)$ obtained in this work (circles) and in reference 4 (crosses) for a modified structure factor, $S'(q)$, are presented in Figure 1, showing the results are in excellent agreement.

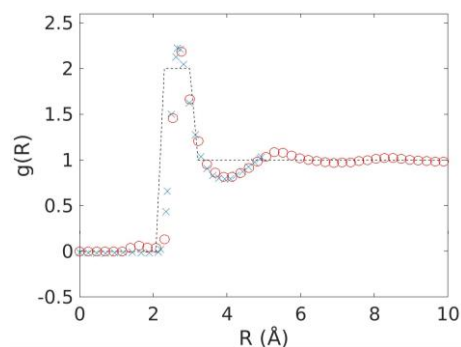


Figure 1 - Radial distribution function obtained in this work (o), in reference 4 (x) and initial condition (dotted line).

It is possible to see that a simple initial condition is sufficient to obtain an accurate result, only with a small deviation before the first peak.

The number of neurons and the maximum value of R may affect the final results. Thus, one must consider better parameters to perform the calculations for different systems, as will be discussed.

CONCLUSIONS

In the present work it was possible to perform the inversion of experimental data using the HNN method with a simple initial condition to obtain the radial distribution function of a liquid metal. The root mean squared deviation, for the experimental and recalculated $S(q)$, obtained in the present work was found to be 0.0118. Therefore, HNN is a powerful method to obtain the $g(R)$ for this and other systems with potential technological interest.

REFERENCES

- 1 N. H. T. Lemes, J. P. Braga, J. C. Belchior, Chem. Phys. Lett. 1998, 296, 233-238.
- 2 A. N. Tikhonov, V. Y. Arsenin, *Solution of Ill-posed Problems*. Washington: Winston & Sons, 1977.
- 3 J. P. Braga, M. B. de Almeida, A. P. Braga, J. C. Belchior, Chem. Phys, 2000, 260, 347-352.
- 4 J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel, S. H. Koenig, Phys. Rev. A, 1973, 7, 2130-2144.
- 5 M. C. Bellissent-Fune, P. Chieux, D. Levesque, J. J. Weis, Phys. Rev. A, 39, 6310-6318.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank CNPq for the financial support.



Papel da curvatura e índice cristalográfico na interação surfactante-superfície no mecanismo de crescimento anisotrópico de nanobastões de ouro: um estudo de dinâmica molecular

José Adriano da Silva (PG),^{1*}Paulo A. Netz (PQ),²Mario R. Meneghetti (PQ).¹

jose.adriano.ds@gmail.com

¹Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL; ²Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS.

Palavras Chave: *dinâmica molecular, nanobastões de ouro, mecanismo de crescimento, surfactantes, umbrella sampling, efeito da curvatura.*

INTRODUÇÃO

Nanobastões de ouro (AuNR) são nanopartículas muito estudadas devido às suas propriedades e aplicações.¹ Nanobastões com alta dissimetria são importantes para a modulação e controle da frequência das bandas de ressonância plasmônica localizada na superfície. O método mais comum de obtenção de AuNR é o método de síntese mediado por sementes, que separa a etapa de nucleação (solução com H₂AuCl₄, NaBH₄, CTAB) da etapa de crescimento da partícula (solução com H₂AuCl₄, ácido ascórbico, CTAB, AgNO₃).² O papel do surfactante brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) no mecanismo de crescimento anisotrópico é um tema muito debatido e existem várias hipóteses a respeito.³

MÉTODOS

Neste trabalho, usamos simulações de dinâmica molecular (DM) para gerar um modelo de interface da superfície de um AuNR em crescimento com surfactantes adsorvidos em meio aquoso. Para tanto, foram construídos sistemas em que estruturas de CTAB estão adsorvidas em superfícies de ouro com diferentes índices cristalográficos, tanto planas quanto curvas. Obtivemos estruturas de CTAB adsorvidas semelhantes as relatadas na literatura, contudo, realizamos comparações entre elas em função dos diferentes índices cristalográficos, com ou sem curvatura. Além disso, medimos o perfil de energia da passagem do precursor de Au(I) ([AuBr₂]⁻), a partir da solução até a superfície metálica, passando por canais intermicelares ou através das regiões hidrofóbicas das estruturas de CTAB adsorvidos, usando simulações de *umbrella sampling*. Todas as simulações foram feitas com o programa Gromacs 4.5.5.⁴

RESULTADOS

Mostramos que mediante a variação do número de íons brometos na interface Au/CTA⁺ é possível a reprodução de duas estruturas de adsorção de CTAB relatadas na literatura, a saber, de bicamada e micelas cilíndricas.⁵ Em seguida, mostramos que os canais de CTAB em superfícies planas de diferentes índices cristalográficos são semelhantes em estrutura e tamanho.^{6,7} Posteriormente, mostramos que a presença da curvatura, como modelos das extremidades do AuNR, gera canais maiores e diminui a barreira de energia para a passagem de [AuBr₂]⁻ da solução para a superfície.⁸ Finalmente, propomos uma nova interpretação para o papel do CTAB no mecanismo de crescimento anisotrópico de AuNR, defendendo a existência de uma transição da estrutura de adsorção de micelas cilíndricas com canais, nos estágios iniciais, para uma bicamada de CTAB, por conta do acúmulo de brometos na interface Au/CTA⁺.

CONCLUSÕES

Através de simulações de DM formamos gerados modelos confiáveis do mecanismo de crescimento de nanobastões de ouro, elucidando o papel do surfactante CTAB na anisotropia deste processo.

REFERÊNCIAS

- ¹Lohse S. E., Murphy C. J. Chem. Mater. 2013, 25, 1250.
- ²Nikoobakht B., El-Sayed, M. A. Chem. Mater. 2003, 15, 1957.
- ³Park K., Drummy L. F., Wadam R. C., Koerner, H., Nepal, D., Fabris L., Vaia R. A. Chem. Mater. 2013, 25, 555.
- ⁴Spoel D. V. D., Lindahl E., Hess B., Groenhof G., Mark A. E., Berendsen H. J. C. J. Comput. Chem. 2005, 26, 1701.
- ⁵Lee S., Anderson L. J. E., Payne, C. M., Hafner, J. H. Langmuir 2011, 27, 14748.
- ⁶da Silva J. A., Dias R. P., da Hora G. C. A., Soares T. A. Meneghetti M. R. J. Braz. Chem. Soc. 2018, 29, 191.
- ⁷da Silva J. A., Meneghetti M. R. Langmuir 2018, 34, 366.
- ⁸da Silva J. A., Netz, P. A., Meneghetti, M. R. Langmuir 2019, submetido.

AGRADECIMENTOS

UFAL, UFRGS, CNPq, CAPES, FAPEAL, CENAPAD, INCT-Catálise.



DFT Study of the Photophysics of the Complex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{DPPZ}]^{2+}$

José G.M. Castro Júnior (PG),^{1*} Willian R. Rocha (PQ),¹

juniorcastro1986@gmail.com

¹Laboratório de Estudos Computacionais em Sistemas Moleculares (eCsMo^{Lab}), Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG

Keywords: (DFT, Photophysics, Photodynamic Therapy).

INTRODUCTION

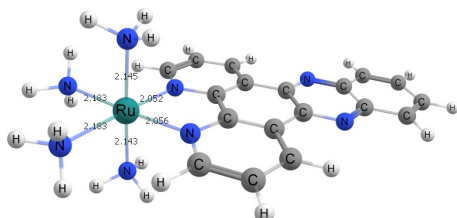
The Photodynamic Therapy (PDT) is a photochemical technique that has been used in the treatment of cancer. One of the key elements of PDT is the photosensitizer^[1] compound which will absorb light of certain wavelength, and promote several photochemical processes such as triplet energy transfer, electron transfer and photochemical reactions generating reactive species *in situ*. Metal complexes of Ru(II) have been largely investigated as photosensitizers. The spin-orbit interaction in these complexes makes the singlet-triplet conversion favorable. Also, some specific ligands can be used to facilitate the interaction with a specific target such as DNA. The theoretical/ computational study of the photophysical processes involving these complexes in solution presents several challenges and particularities. In this contribution we present a TDDFT study of the photophysical properties of the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{DPPZ})]^{2+}$ (figure 1) complex in solution. Electronic absorption spectra, fluorescence and phosphorescent rate constants were obtained and discussed as well ligand effects on these properties.

EXPERIMENTAL

Time-independent and time-dependent Density Functional Theory (DFT) were employed using several exchange-correlation pure and hybrid functionals such as B3LYP, CAM-B3LYP, TPSSH and PBE0. Geometry optimizations of the ground and the first 2 singlet and triplet excited states were obtained. The solvent effect was evaluated using the CPCM continuous method for the DFT calculations and also using classical Monte Carlo simulations.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 1 shows the optimized geometry of the complex in the ground state.



The PBE0 functional showed better results for the electronic transitions and the nature of the bright state was mostly MLCT with some transitions being ILCT, LMCT or MC. When comparing the singlet and triplet excited states in the gas phase, it was possible to note that below the S_1 there are several triplet states that may favor intersystem crossing processes. Thus, the complex may present phosphorescence. However, upon inclusion of the solvent effects (CPCM-water), it was noted that there are no triplet excited states below the S_1 and therefore the complex does not emit light in aqueous solution, which is according to experimental data^[3].

CONCLUSIONS

The complex $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{dppz}$ was investigated in the ground and excited singlet and triplet states. The nature of the transitions in the absorption spectra were elucidated showing the charge transfer between metal and ligand. Other properties such as the fluorescence and the phosphorescence rates, and the Monte Carlo simulation will be shown in the presentation. Our perspective is to perform these studies with complexes with various ligands substituting the NH_3 , and their interaction with DNA.

REFERENCES

- [1] Heinemann, F.; Karges, J.; Gasser, G. *Acc. Chem. Res.*, 2017, 60, 2727-2736.
- [2] Knoll, J. D.; Turro, C. *Chem. Rev.*, 2005, 105, 2694.
- [3] Nair, R.B.; Teng, E.S.; Kirkland, S.L.; Murphy, C.J. *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 139-141.

ACKNOWLEDGMENTS

(CNPq, INCT-Catálise), CAPES, FAPEMIG.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

ESTUDO COMPUTACIONAL DA REAÇÃO DE DISSOCIAÇÃO DO HIDROGÊNIO NA LIGAÇÃO S-H EM TIOFENÓIS SUBSTITUÍDOS

Jose Otalicio Da Costa Mendes(IC)¹, Hemilly Oliveira Souza¹, Luana da Cunha Lima (PG)¹, Juracy R. L. Júnior (PQ)¹

iruepb@yahoo.com.br

Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB;

Palavras Chave: *Tiofenóis Substituídos; DFT, Estado Fundamental; Densidade de Spin*

INTRODUÇÃO

A estrutura do benzeno é suscetível a ataques eletrofílicos, basicamente, por causa dos seus elétrons π expostos. Logo, comumente são encontrados substituintes em sua estrutura, nas posições, *orto*, *meta* e *para*. Este trabalho tem o objetivo de investigar através da Química Quântica Computacional a dissociação da ligação S-H do bromo tiofenol e do metóxi tiofenol com o Br e o grupo metóxi nas posições *orto*, *meta* e *para*.

A reação de dissociação do hidrogênio da ligação S-H leva a formação do radical tiol, que é reconhecido por sua atividade antioxidante e a magnitude dessa atividade pode ser estimada pela variação da entalpia de dissociação homolítica da ligação S-H (CHANDRA *et al.*, 2003 e BORDWELL *et al.*, 1994)

MÉTODOS

Os cálculos a nível DFT foram utilizados com os funcionais M062X, B3LYP e WD97XD e as funções de base 6-311++G(d,p) e aug-cc-pVTZ. Também foi realizado o cálculo da densidade de spin para as espécies químicas no estado tripleto.

RESULTADOS

O cruzamento intersistema foi verificado em todos os níveis de cálculo para o bromo tiofenol e o metóxi tiofenol a partir da curva de energia potencial no estado de spin singleto e tripleto em função da coordenada S-H no estado tripleto. A curva de energia potencial no estado singleto para o bromo tiofenol apresentou um comportamento suave com relação ao *meta* e *para* bromo tiofenol, demonstrando o efeito do substituinte bromo na posição *orto* como sendo um efeito favorável a dissociação da ligação S-H, mesmo que este monômero apresente uma energia maior relativo aos outros dois monômeros quando os três estão no estado fundamental. Este comportamento se inverte quando o substituinte é o metóxi na posição *orto*. A suavidade nas curvas de energia potencial que acompanha a dissociação do H na ligação S-H

ocorre nos monômeros *meta* metóxi tiofenol e no *para* metóxi tiofenol.

CONCLUSÕES

A reação de dissociação homolítica foi verificada para o bromo tiofenol e o metóxi tiofenol com os substituintes na posição *orto*, *meta* e *para*. As funções de base de Pople, 6-311++g (2d,2p) e de Dunning, aug-cc-pvtz apresentaram resultados muito semelhantes no cálculo de todas as propriedades exploradas nessa pesquisa. Portanto, a demanda computacional poderá ser um parâmetro a ser considerado na escolha de uma dessas funções de base na continuação dos cálculos desse sistema.

REFERÊNCIAS

CHANDRA, A. K.; NAM, P. C.; NGUYEN, M. T., A Quantum Chemical Study, *J. Phys. Chem.*, 2003.

BORDWELL, F.G.; ZHANG, X. M.; SATISH, A.V.; CHENG, J. P., Assessment of the Importance of Changes in Ground-State Energies on the Bond Dissociation Enthalpies of the O-H Bonds in Phenols and the S-H Bonds in Thiophenols, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil, pela bolsa concedida através do programa PIBIC, ao LMMRQ-UFPB.

Palladium-Catalyzed Nucleophilic Fluorination of Aromatic Halides Using *t*-BuBrettPhos Ligand: Theoretical Free Energy Profile

Josefredo R. Pliego Jr. (PQ).^{1*}

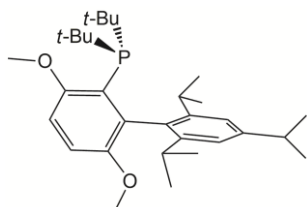
pliego@ufs.br

¹Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, MG.

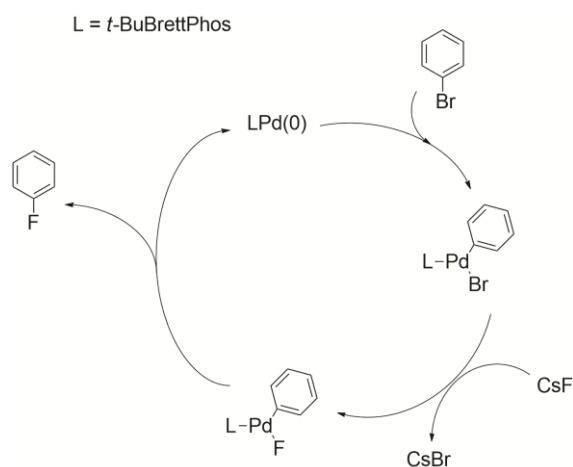
Keywords: Palladium catalysis, cross-coupling, double-hybrid functional, catalytic cycle.

INTRODUCTION

Organometallic compounds of palladium have a prominent role in homogeneous catalysis, with a lot of transformations useful for organic chemistry. However, a very important reaction, fluorination of aromatic rings using CsF or KF as fluorine source, has been a challenge for this kind of catalysis. Only recently has the Buchwald group been able to discover a set of ligands able to promote this reaction via palladium cross-coupling catalysis. A ligand, *t*-buBrettPhos, is presented in Scheme 1 and the catalytic cycle is shown in Scheme 2. Our aim in this study is to obtain the free energy profile of the catalytic process.



Scheme 1: Structure of the *t*-buBrettPhos ligand.



Scheme 2: Catalytic cycle for fluorination.

METHODOLOGY

Geometry optimization and harmonic frequency calculations were done at PBE/def2-SVP level of theory, using the Stuttgart ECP for Palladium. For

reliable reaction and activation energies, single point energy calculations were done with the mPW2-PLYP double-hybrid functional and the ma-def2-TZVP basis set. The solvent effect was included through the SMD model (toluene).

RESULTS

The free energy profile of the catalytic cycle presented in Figure 1 initiates with the product of oxidative addition of PhBr. The following step is the transmetalation, which is slightly favorable. The reductive elimination step (TS2) is usually critical, with high activation barrier. Nevertheless, the *t*-buBrettPhos ligand is able to assist in the promotion of this process with a free energy barrier of only 24.9 kcal mol⁻¹, making this step feasible. The PhF product bound to the metal is exchanged by the PhBr reactant. In the last step, the oxidative addition step, which has a very low activation barrier, regenerates the initial complex to begin a new cycle.

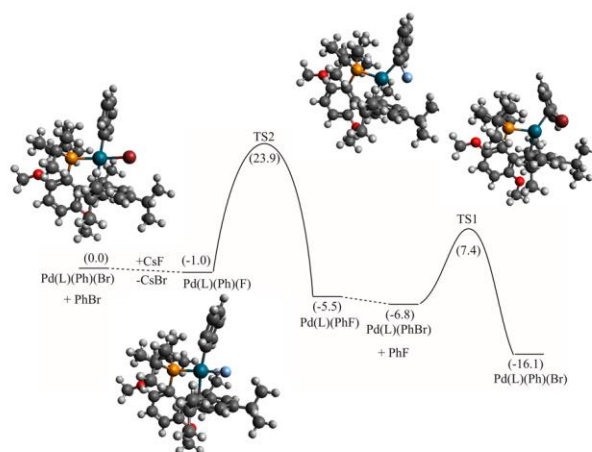


Figure 1: Free energy profile of the catalytic cycle.

CONCLUSIONS

The complete catalytic cycle for palladium-catalyzed fluorination of phenyl bromide has been determined and the kinetics is compatible with experimental observations.

ACKNOWLEDGMENTS

CNPq, CAPES and FAPEMIG



A potential energy surface for the ground electronic state of CS₂: an algebraic approach

Judith P. Araújo (PG),* Ramon S. da Silva (PG),¹ Maikel Y. Ballester (PQ).¹

judith.araujo@ifsudestemg.edu.br; judith.araujo@ifsudestemg.edu.br

¹Departamento de Física, Universidade Federal da Juiz de Fora, Juiz de Fora - MG

Palavras Chave: Potential energy surface, Lie algebraic method, Linear triatomic molecules.

INTRODUCTION

In 1985, Benjamin and Levine [1] considered the semiclassical limit of the algebraic Hamiltonian as a way of generating a potential energy surface (PES) $V(q_1, q_2)$ for triatomic molecules using a $U(2)$ algebraic model. However the $U(2)$ is a one-dimensional model, and information about the bending motion can't be obtained, as noted by Zheng and Ding [2]. They showed that to obtain realistic potential energy surfaces $V(r_1, r_2, \varphi)$ of nonlinear [2] and linear [3] triatomic systems, the $U(4)$ three-dimensional algebraic model should be used. Here

METHODS

Triatomic molecules are of dynamical symmetric chain

$$U_1(4) \otimes U_2(4) \supset \left\{ \begin{array}{l} O_1(4) \otimes O_2(4) \\ U_{12}(4) \end{array} \right\} \supset O_{12}(4) \quad (1)$$

and the Hamiltonian for the chain (1) is

$$H = A_1 C_1 + A_2 C_2 + A_{12} C_{12}^{(1)} + A'_{12} C_{12}^{(2)} + \lambda M_{12} \quad (2)$$

where $A_1, A_2, A_{12}, A'_{12}$ and λ are expansion coefficients, and they can be determined by fitting spectroscopy data. $C_1, C_2, C_{12}^{(1)}$ and $C_{12}^{(2)}$ are the Casimir operators and M_{12} is so-called Majorana operator.

The classical limits of algebraic Hamiltonian will be obtained using group coherent state

$$|N_1, N_2; \xi_1, \xi_2\rangle = (N_1! N_2!)^{-\frac{1}{2}} [(1 - \xi_1^* \xi_1)^{\frac{1}{2}} \sigma_1^+ + \xi_1 \pi_1]^{N_1} \times [(1 - \xi_2^* \xi_2)^{\frac{1}{2}} \sigma_2^+ + \xi_2 \pi_2]^{N_2} |0\rangle \quad (3)$$

where ξ_1, ξ_2 are the canonical coordinates and momenta [3].

The classical Hamiltonian is

$$H_{el}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \langle N_1, N_2; \xi_1, \xi_2 | H | N_1, N_2; \xi_1, \xi_2 \rangle \quad (4)$$

and potential energy surface is

$$V(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = H_{el}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1 = 0, \mathbf{p}_2 = 0) \\ = (A_1 + A_{12}) N_1^2 (2 - \mathbf{q}_1^2) \mathbf{q}_1^2 \\ + (A_2 + A_{12}) N_2^2 (2 - \mathbf{q}_2^2) \mathbf{q}_2^2 \\ + 2A_{12} N_1 N_2 [(2 - \mathbf{q}_1^2)(2 - \mathbf{q}_2^2)]^{1/2} \mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{q}_2 \\ + \frac{1}{4} \lambda N_1 N_2 \{ (2 - \mathbf{q}_2^2) \mathbf{q}_1^2 + (2 - \mathbf{q}_1^2) \mathbf{q}_2^2 \\ - 2[(2 - \mathbf{q}_1^2)(2 - \mathbf{q}_2^2)]^{1/2} \mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{q}_2 + 2(\mathbf{q}_1 \times \mathbf{q}_2)^2 \}. \quad (5)$$

By using the transformation between the bond (r_i) and canonical (q_i) coordinates:

$$q_i^2 = e^{-\beta_i(r_i - r_{ie})}, i = 1, 2 \quad (6)$$

and the transformation between the angle between \mathbf{q}_1 and \mathbf{q}_2 and the bond angle

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = [\cosh \alpha (\varphi - \pi)]^{-\alpha^2 / |\alpha|^2} \quad (7)$$

where \mathbf{a}_i is the vector along the vector \mathbf{q}_i , φ is the bond angle and α is a parameter determined by the expansion coefficients and the molecular parameters [3]. Hence, the novel analytical PES for CS₂ is given by:

$$V(r_1, r_2, \varphi) = (A_1 + A_{12}) N_1^2 [2 - e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})}] e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})} \\ + (A_2 + A_{12}) N_2^2 [2 - e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})}] e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})} \\ + 2A_{12} N_1 N_2 \{ [2 - e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})}] e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})} \\ \times [2 - e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})}] e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})} \}^{1/2} \cdot \cos |\alpha| (\varphi - \pi) \\ + \frac{1}{4} \lambda N_1 N_2 \{ 2e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})} + 2e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})} \\ - 2e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e}) - \beta_2(r_2 - r_{2e})} \cdot \cos^2 |\alpha| (\varphi - \pi) \\ - 2[(2 - e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})}) e^{-\beta_1(r_1 - r_{1e})} (2 - e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})}) \\ \times e^{-\beta_2(r_2 - r_{2e})}]^{1/2} \cdot \cos |\alpha| (\varphi - \pi) \}. \quad (8)$$

RESULTS

The coefficients A_1, A_2, A_{12} and λ in the equation (8) are computed from spectroscopic data. The topology of the new PES is discussed. The molecular properties, such as, force constants and dissociation energies, are obtained in terms of the potential energy surface.

CONCLUSION

The results for CS₂ in its ground electronic state are in good agreement with available theoretical and experimental data [4]. Our PES showed also good agreement with the PES for CS₂ which has been fit using artificial neural network method [4].

REFERENCES

1. Benjamin and R. D. Levine, Chem Phys Letts, 1985, 117, 314.
2. Y. Zheng and S. Ding, Chem Phys, 1999, 247, 225.
3. Y. Zheng and S. Ding, J Math Chem, 2000, 247, 225.
4. E. Pradhan, J. Carreón-Macedo, J. Cuervo, M. Schröder and A. Brown, J Phys Chem A, 2013, 117, 6925.

ACKNOWLEDGEMENTS

JPA thanks IF Sudeste MG. This study was financed in part by UFJF and CAPES – Finance Code 001.



Simulação do Espectro Rotacional de Rotores Assimétricos de Interesse Astroquímico

Julia de Carvalho Santos (PG)^{*1}, Alexandre Braga da Rocha (PQ)², Ricardo Rodrigues de Oliveira Júnior (PQ)².

juliadcsantos@gmail.com

¹Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP;

²Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ.

Palavras Chave: Espectros rotacionais, Rotores assimétricos, Hamiltoniano de Watson, Astroquímica.

INTRODUÇÃO

A espectroscopia molecular desempenha um papel fundamental na caracterização física e química de ambientes astrofísicos, uma vez que disponibiliza as bandas características que permitem a detecção de espécies moleculares e suas abundâncias no espaço. No presente trabalho, os espectros rotacionais das moléculas de água e seus dímeros neutro e protonado, assim como do formaldeído foram simulados, visando a futura rádio-observação das mesmas no meio interestelar¹.

MÉTODOS

Os níveis de energia rotacionais do rotor assimétrico para além das aproximações do oscilador harmônico e do rotor rígido são obtidos na forma dos autovalores de um Hamiltoniano rotacional efetivo, derivado a partir do tratamento perturbativo do Hamiltoniano rígido². Neste trabalho, as constantes de distorção centrífuga, de anarmonicidade vibracional e de acoplamento rotacional-vibracional que compõem o Hamiltoniano efetivo de Watson foram calculadas para as moléculas de interesse utilizando os funcionais B2PLYP, B3LYP e B97, assim como os métodos MP2 e CCSD(T), com bases de Dunning cc-pVTZ e cc-pVQZ. Os cálculos foram realizados utilizando o pacote Gaussian 09, e os espectros foram simulados utilizando os programas SPCAT e SPFIT desenvolvidos por Pickett³ e incorporados no Software VMS-ROT. Os espectros experimentais da água e do formaldeído foram retirados do banco de dados do *Jet Propulsion Laboratory* (JPL) da NASA.

RESULTADOS

Os espectros simulados do formaldeído (A), da água (B) e de seus dímeros (C e D) estão expostos na Figura 1. As constantes calculadas e o espectro simulado (vermelho) do formaldeído se aproximam satisfatoriamente dos dados experimentais (azul). No caso da água, no entanto, o espectro simulado (vermelho) apresenta um padrão de linhas que diverge do experimental (azul), apesar da boa

concordância entre as constantes teóricas e medidas.

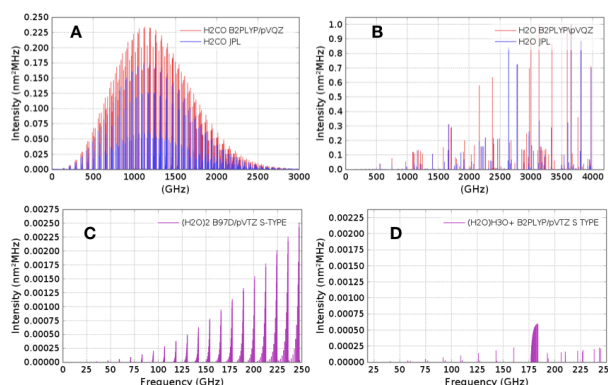


Figura 1

Comparando o espectro da água do banco de dados com um simulado utilizando as constantes experimentais, nota-se que há uma deficiência do Hamiltoniano em descrever o sistema, o que leva a uma discrepância entre os espectros como consequência de um problema no modelo. Ainda assim, devido à maior simetria do elipsoide de inércia do formaldeído e dos aglomerados de água, espera-se que esta deficiência do modelo não se expresse de forma tão relevante nestes casos.

CONCLUSÕES

O espectro rotacional do formaldeído apresentou boa concordância com relação ao experimental, o que sugere que os espectros simulados dos aglomerados de água sejam satisfatoriamente acurados para guiar experimentos visando a rádio-observação destas espécies. No caso da água, o Hamiltoniano assimétrico de Watson se mostra insuficiente para descrever o sistema.

REFERÊNCIAS.

- 1 A. de Barros *et al.* 2011 115:24 p. 12005
- 2 J. Watson, *J. Chem. Phys.* 1967 46:5 p. 1935
- 3 H. Pickett, *J. Mol. Spec.* 1991 148:2 p.371

AGRADECIMENTOS

IQ-UFRJ, IF-UFRJ, OV-UFRJ.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Geração de conjuntos de base para os átomos Ga-Sr utilizando o Método da Coordenada Geradora Polinomial Hartree-Fock

Júlia M. A. Alves (PG)^{1*}, Albérico B. F. da Silva (PQ)¹.

aragon.alves@usp.br, alberico@iqsc.usp.br

¹Instituto de Química São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos-SP

Palavras Chave: *Método da coordenada geradora Hartree-Fock, Discretização integral polinomial, Conjunto de primitivas, Contração geral, Polarização pinçada.*

INTRODUÇÃO

A química computacional é uma excelente ferramenta para auxiliar a prever comportamentos das moléculas estudadas em laboratório. Para tanto, é fundamental o uso de metodologias eficientes para a realização dos cálculos e simulações, além de um bom conjunto de base para uma descrição precisa dos átomos.

Este trabalho tem como objetivo gerar conjuntos de base de alta acurácia e baixo tempo computacional utilizando o método da coordenada geradora polinomial Hartree-Fock (MCGp-HF) para os átomos Ga-Sr.

MÉTODOS

Os expoentes que descrevem as funções do tipo Gaussianas utilizadas para compor os conjuntos de base, foram obtidos através do MCGp-HF, um método variacional onde a discretização integral polinomial permitiu a seleção de expoentes mais difusos e flexíveis.^{1,2,3,4}

Um conjunto de base ideal seria composto por infinitos expoentes, entretanto isto é inviável devido ao aumento exponencial do tempo computacional. O procedimento usual consiste em realizar uma combinação linear entre os expoentes selecionados, visando diminuir o número de funções a serem avaliadas e mantendo a acurácia. Este processo é conhecido como contração, e o método da contração geral é amplamente utilizado.^{4,5}

Além disso, para uma melhor descrição da camada de valência, adiciona-se expoentes extras, conhecidos como funções de polarização e neste caso, foi utilizado o método de polarização pinçada para escolhê-los.

Para avaliar a qualidade dos conjuntos de base gerados, foram realizados testes moleculares visando comparar a energia e o tempo computacional obtidos através de cálculos DFT/B3LYP utilizando o conjunto de base gerado e conjuntos de base da literatura.

RESULTADOS

O número ótimo de expoentes para descrever os átomos Ga-Sr foi determinada a partir da comparação entre a energia total obtida através dos conjuntos de primitivas gerados e o NHF (*Numerical Hartree-Fock*):

Tabela 1: Quantidade ótima de expoentes em cada conjunto de primitivas

Átomo	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr
Conjunto de primitivas	22s16p14d	22s16p14d	23s16p11d	22s16p13d	19s13p9d	22s16p10d	25s17p13d	24s16p14d

Estes conjuntos foram contraídos para a forma 5 ζ e polarizados com a adição de 2 funções tipo f em cada um dos conjuntos de base gerados. Na Tabela 2, observa-se os valores de energia molecular destes conjuntos de base comparados a outros disponíveis na literatura, além do tempo necessário para a realização dos cálculos.

Tabela 2: Comparação entre as energias obtidas através de cálculos utilizando conjunto de bases da literatura e aqueles gerados através do MCGp-HF (1 Hartree = 27,21eV)

Molécula	6-31G*	Tempo	6-311G*	Tempo	cc-pvQZ	Tempo	cc-pv5Z	Tempo	DEF2-QZVPPD	Tempo	MCGp-HF	Tempo
GaCl	2.383,189	6'8	2.385,162	10'1	2.385,254	2'49'1	2.385,261	11'57'8	2.290,689	5'52'9	2.385,261	1'35'1
GeO	2.150,202	9'1	2.152,257	13'3	2.152,357	5'37'4	2.152,363	44'12'5	2.095,803	3'30'9	2.152,364	14'12'2
AsN	2.288,445	7'	3.174,172	19'2	2.290,683	5'11'5	2.290,688	34'27'	2.259,481	23'4	2.290,688	1'30'5
SeH	2.399,932	5'	2.402,114	7'4	2.402,202	34'5	2.402,206	7'46'9	2.402,111	59'9	2.402,205	15'2
HBr	2.572,301	13'5	2.574,747	18'2	2.574,840	4'6'6	2.574,844	50'45'1	2.574,752	1'8'3	2.574,841	49'3
KrF ₂	2.950,547	31'1	2.953,289	43'3	2.953,430	11'56'6	2.953,441	1 h 3'52'1	2.771,416	2'33'0	2.953,436	5'31'0
RHF	-	-	-	-	-	-	-	-	2.465,087	4'77'	3.940,117	1'10'2
SrF ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	2.655,354	1'55'4	3.333,348	6'35'5

CONCLUSÕES

Utilizar o MCGp-HF para construir conjuntos de base leva a resultados de alta qualidade com baixo tempo computacional.

REFERÊNCIAS

- J. MOHALLEM, Z. Phys. D: At., mol. clusters, 1986, p. 339-344.
- J. MOHALLEM, Int. J. Quantum Chem., 1986, p. 45-55.
- C. BARBOSA, A. DA SILVA, Mol Phys, 2003, v. 101, n. 8, p. 1073-1077.
- J. ROOTHAN, Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 69-89.
- F. JENSEN, JCTC, 2014, v. 10, p. 1074-1085.

AGRADECIMENTOS

CAPES e Cluster Euler CEMEAL.



Estudo do Efeito Solvente nas Propriedades Ópticas Não Lineares de Derivados Poliênicos

Ana Elizabete de A. Machado (PQ)*, Juliana A. B. da Silva (PQ)

juliana.bsilva@ufpe.br; aeam@ufpe.br

Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, Centro Acadêmico do Agreste, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru-PE

Palavras Chave: Hiperpolarizabilidade, Óptica não linear, Efeito de solvente, Derivados poliênicos, MP2.

INTRODUÇÃO

Vários estudos teóricos demonstram que o efeito de solvente é fundamental para reproduzir os valores experimentais da primeira hiperpolarizabilidade (β), ou mesmo para indicar a tendência observada em diversas classes de moléculas apresentando propriedades ópticas não lineares (ONL). Para séries de moléculas do tipo doador-receptor é observado um erro na faixa de 15% - 45% pela não inclusão do efeito de solvente associado à dispersão de frequência.^{1,3} Para estudar o efeito de solvente nos valores de β , selecionamos uma série de compostos aromáticos caracterizados experimentalmente, cujas moléculas apresentam diferentes grupos doador (*D*) e receptor (*R*) de elétron.⁴ Em adição, modelamos confôrmeros que apresentam a resposta não linear otimizada (Fig. 1).

MÉTODOS

Realizamos o cálculo da magnitude de β (estática) relativa à geração de segundo harmônico (SHG), e da magnitude da polarizabilidade elétrica (α) para os compostos através do método MP2 (teoria da perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem) associado aos conjuntos de base polarizado 6-31G* e 6-311+G*. Todas as geometrias dos sistemas foram previamente otimizadas através dos métodos citados anteriormente. As propriedades ópticas não lineares dos sistemas foram obtidas através da abordagem CPKS (coupled perturbed Kohn-Shan). Em adição, o método PCM (polarizable continuum model) foi utilizado para a otimização de geometria das moléculas, como também para o cálculo de suas propriedades elétricas em solução através do formalismo das equações integrantes (IEFPCM) e do CPCM. Ademais, para avaliar as metodologias selecionadas foram obtidas as propriedades elétricas das moléculas em solução relativas às geometrias na fase gás. Todos os cálculos foram efetuados utilizando o código computacional Gaussian09.

RESULTADOS

Tabela 1. Valores da hiperpolarizabilidade molecular total (β_{Mol}) calculados através do método MP2/6-311+G*

Moléculas ^a	β_{Mol}^b	β_{Mol}^c	β_{Mol}^d	β_{Mol}^e
H	23	55	71	57
J	29	71	105	99
K	16	32	38	39
L	19	48	74	66
M _{Cis}	52	119	132	133
M _{Trans}	210	484	553	540
N _{Trans-trans}	331	743	814	817
Q	72	170	221	205

^a nomenclatura ⁴; β_{Mol} (10^{-30} cm³ esu¹); ^b fase gás; ^cCPCM sem a otimização de geometria; ^dCPCM com a otimização de geometria; ^e IEFPCM sem a otimização de geometria; raio uaks; solvente DMSO.

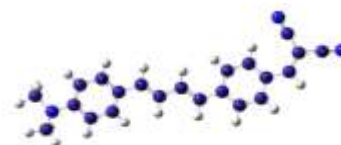


Fig. 1. A geometria otimizada (MP2/6-311+G*) do confôrmero N_{Trans-trans} (C₂₂H₁₉N₃) que apresenta o maior valor de β .

CONCLUSÕES

O efeito do solvente influencia significativamente as magnitudes da hiperpolarizabilidade β dos derivados investigados. A metodologia selecionada reproduz os valores de β em concordância com a tendência observada experimentalmente, e proporciona a modelagens de novos sistemas de fundamental interesse para a nanociência e nanotecnologia.

REFERÊNCIAS

- ¹ D. Paschoal, H.F. dos Santos, Organic Electronics, 2016, 28, 111.
- ² K. Yu. Suponitsky, S. Tafur, A.E. Masunov, J. Chem. Phys. 2008, 129, 044109.
- ³ M. de Wergifosse, B. Champagne, J. Chem. Phys. 2011, 134, 074113.
- ⁴ K.D. Singer, J.E. Sohn, L.A. King, H.M. Gordon, H.E. Katz, C.W. Dirk, J. Opt. Soc. Am. B 1989, 6, 1339.

AGRADECIMENTOS

FACEPE, LQTC (DQF-UFPE).



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Chiral sensitivity in halocamphors produced by electron attachment

Julio Ruivo (PG),^{1*} Fabris Kossoski (PQ),² Márcio T. do N. Varella (PQ).¹

ruivo@if.usp.br

¹Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP; ²Aix Marseille Univ, Marseille, France

Chirality, Electron Attachment, Chiral Sensitivity, Dissociation, Electron Dichroism

INTRODUCTION

Chiral sensitivity in polarized-spin electron scattering is an interesting phenomenon that involves parity violation. Originally motivated by the Vester-Ulbrich hypothesis for biological homochirality [1], experiments of electron scattering by halocamphor species showed a subtle asymmetry effect and appoint several characteristics for a few explanation [2,3]. More recently, the dissociated fragment current asymmetries for 3-Bromocamphor, 3-Iodocamphor and 10-Iodocamphor were measured by Dreiling et al. [3], which have revealed puzzling results. The mechanisms that was proposed to explain the asymmetry not match with the experimental results, pointing out the need for a better understanding of the dissociation mechanics.

METHODS

We investigated the temporary electron attachment in the halocamphor molecules by elastic scattering calculations using the Schwinger multichannel method with pseudopotentials (SMCPP) [4]. The resonance characterization provided essential information to understanding the expected dissociation mechanisms and the related chiral asymmetries. We have employed Feshbach projection operator (FPO) formalism [5] adapted for spin-orbit interaction to yield an expression for dissociative electron attachment (DEA) asymmetries.

RESULTS

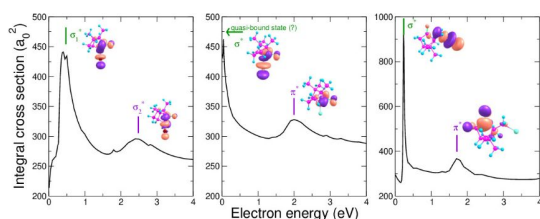


Figure 1: ICSs for the three halocamphors (3BrC - left; 3IC - center; 10IC-right).

The calculated integral cross sections (ICSs) for halocamphors are presented in Fig. 1. Electron attachment features associated with such dissociations for the three compounds are characterized by energies and widths of these resonances. The DEA asymmetry was evaluated for 3-Bromocamphor (Fig. 2), which is in good agreement with the experimental data obtained by Dreiling and co-workers [3].

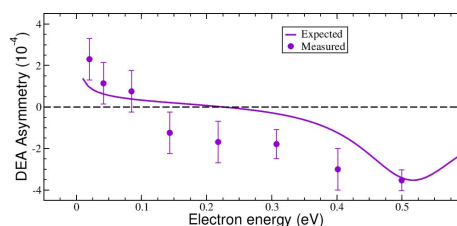


Figure 2: DEA asymmetry for 3-Bromocamphor calculated, based on our proposed model, in comparison with the experimental data [3].

CONCLUSION

The ICSs indicate one anionic state for each halocamphor that enable a direct dissociation. We have implied important ingredients that might be helpful to understand the dissociation asymmetries. The study brings an important contribution towards the understanding of chiral sensitivity in biomolecules.

REFERENCES

- ¹T. Ulbrich, T. L. V. Vester, Tetrahedron, 1962, 18, 629.
- ²S. Meyer, C. Nolting, J. Kessler, J. Phys B, 1996, 29, 3497.
- ³J. M. Dreiling, F. W. Lewis, T. J. Gay, Phys Rev Let, 2016, 1, 16.
- ⁴R. da Costa et al, Eur. Phys. J. D, 2015, 69, 159.
- ⁵H. Feshbach, Ann. Phys. (NY), 1962, 19, 287.

ACKNOWLEDGMENT

J.C.R. and M.T.N.V. acknowledge National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES). Also, M.T.N.V. acknowledges São Paulo Research Foundation (FAPESP) for the financial support for this work.

Analysis of the Dynamical and Structural Properties of Soluble Part of pMMO Enzyme: A MD and QM/MM Study.

William D. A. B. Da Silva (PG),* Roberta P. Dias (PQ),² Júlio C. S. Da Silva (PQ).¹

julio.silva@iqb.ufal.br; williamdaniel212@gmail.com

¹Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL; ²Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e Inovação Tecnológica, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru-PE.

Keywords: pMMO, Molecular Dynamics, Density Functional Theory, QM/MM

INTRODUCTION

Methane monooxygenase (MMO) found in methanotrophs catalyzes the first step in the carbon assimilation process, using methane and converting it to methanol. Two types of MMO enzymes are found in methanotrophs: the soluble form (sMMO), present in the form of a cytoplasmic complex, and the more abundant membrane-associated form, particulate MMO (pMMO).¹ These two metalloenzymes differ significantly in their structures and like the active sites. It is now well established that in sMMO the activation of methane takes place at a diiron active site and, based on spectroscopic measurements and computational studies, several possible mechanisms have been proposed for hydroxylation of methane promoted by sMMO. In contrast, little is known about the methane oxidation catalyzed by pMMO (copper active site, which can partially be attributed to a long-standing lack of detailed information regarding structure and chemical nature of its catalytic center. Hence, the main insights about the methane oxidation catalyzed by pMMO have been obtained from theoretical studies.^{2,3} However, despite the crucial insights into pMMO mechanism generated from these studies, they were carried out by using starting models that may not represent the catalytic site accurately. Thus, in this work were carried out molecular dynamics simulations and QM/MM calculations in order to build a more precise model to the catalytic site of pMMO enzyme considering the effects of residues alongside first coordination sphere of copper ions as well the possible presence of water molecule in active site.

METHODS

Coordinates: The initial coordinates of soluble part of pMMO enzyme were taken from the crystallographic structure obtained from Protein Data Bank (PDB code 1YEW).

MD Simulations: Ensemble NpT(p=1atm; T=300K) for production run. CHARMM22 force field. PBC.

QM/MM Calculations: ONIOM(B3LYP/UFF).

RESULTS

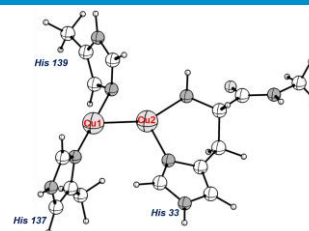


Fig 1: Active site of pMMO enzyme (first coordination sphere).

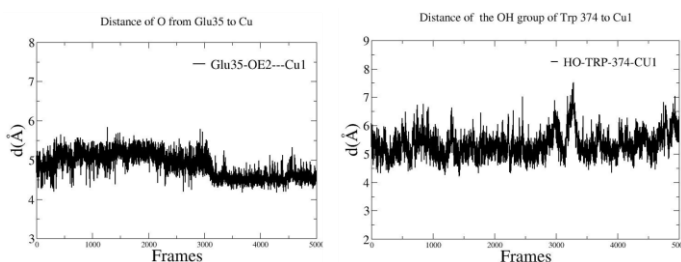


Fig 2: Distance of Glu35 and Trp374 to active site during MD simulation.

MD simulation shows (see Fig 2) that average distance of the **Glu 35** and **TRP 374** residues to the Cu1 copper ion is around 5.0 Å, indicating that these residues can compose, at least, the second coordination sphere of the binuclear copper active site of pMMO. Sequential no-constrain QM/MM geometry optimization from MD equilibrated structure revealed that **Glu 35** could coordinate to Cu1 center. This coordination changes the composition of the active site and consequently can affect the action mechanism of this enzyme.

CONCLUSIONS

MD and QM/MM results showed that Trp 347 and Glu 35 residues as well water molecules could compose the active site of pMMO.

REFERENCES

- 1 A. Rosenzweig, A. Hakemian, *An. Rev. Biochem.*, 2007, 76. 223.
- 2 Y. Shiota, G. Juhász, K. Yoshizawa, *Inorg. Chem.* 2013, 52. 7907.
- 3 J. C. S. Da Silva, R. Penniford, J. N. Harvey, W. R. Rocha, *Dalton Trans.* 2016, 45. 2492.

ACKNOWLEDGMENT

CNPq, FACEPE, CENAPAD-SP.



ESTUDO COMPUTACIONAL DA REAÇÃO DE DISSOCIAÇÃO DO HIDROGÊNIO NA LIGAÇÃO S-H EM TIOFENÓIS CLORADOS

José Roberto Araújo (PG),^{1*} Juracy R. L. Júnior (PQ),² Ezequiel F. V. Leitão (PQ).³

irpolimar@yahoo.com.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB; ²Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB; ³Unidade Acadêmica de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Campina Grande, Cajazeiras-PB.

Palavras Chave: Tiofenóis; DFT, Estado Fundamental; Densidade de Spin

INTRODUÇÃO

A reação de dissociação do hidrogênio da ligação S-H leva a formação do radical tiol, que é reconhecido por sua atividade antioxidante e a magnitude dessa atividade pode ser estimada pela variação da entalpia de dissociação homolítica da ligação S-H^{1,2}. Diante disto, foi investigada a mudança de estado de spin ao longo dessa reação química no estado gasoso usando o método DFT para os monômeros 2-cloro-tiofenol (2-CTP), 3-cloro-tiofenol (3-CTP) e 4-cloro-tiofenol (4-CTP).

MÉTODOS

Os cálculos a nível DFT foram utilizados com os funcionais B97XD, TPSSH, M062X, B3LYP e M11 e as funções de base 6-31+G(d,p), 6-311++G(d,p), cc-pVDZ, aug-cc-pVDZ e aug-cc-pVTZ. Também foi realizado o cálculo da densidade de spin para as espécies químicas no estado tripleto.

RESULTADOS

O cruzamento intersistema foi verificado em todos os níveis de cálculo para o 3-CTP e o 4-CTP a partir da curva de energia potencial no estado de spin singleto e tripleto em função da coordenada S-H. Entretanto, no 2-CTP o cruzamento intersistema foi verificado apenas nos níveis B97XD/6-31+G(d,p), M062X/6-31+G(d,p). Na Figura 1 pode ser observada a dependência do cruzamento das superfícies no estado de spin singleto e tripleto em função de duas coordenadas no 2-CTP.

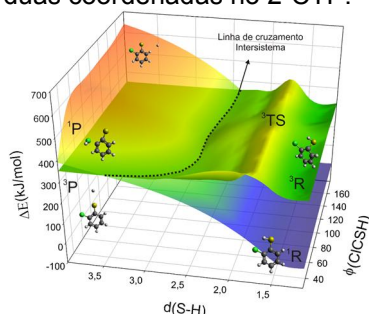


Figura 1: Superfície de energia potencial dos estados singleto e tripleto do 2-CTP. Calculado no nível M11/6-31+G(d,p).

A reação segue um caminho no qual o ângulo diedral Cl-C-S-H, menor que 50°, favorece o cruzamento intersistema em regiões mais próximas da formação dos produtos radiculares, descrevendo uma reação do tipo proibida por spin. O cálculo da diferença da densidade de spin mostra que o excesso de densidade alfa está concentrada no H[•] e no enxofre do PhS[•], a uma distância maior que 3,5Å entre eles.

CONCLUSÕES

A reação de dissociação homolítica foi verificada para o 2-CTP quando houve a retirada da ligação S-H do plano da molécula. O cruzamento intersistema para os monômeros 3-CTP e 4-CTP foi verificado em todos os níveis de cálculo realizado neste trabalho. Com relação à formação dos produtos como resposta à cisão homolítica, a densidade de spin mostra que há um excesso de densidade alfa no hidrogênio dissociado e no enxofre do tiofenol clorado na curva de energia potencial do estado tripleto. O cruzamento das superfícies de energia potencial do estado de spin singleto com do estado spin tripleto corresponde a uma reação do tipo proibida por spin. Esse resultado confirma a natureza radicalar do tiofenol.

REFERÊNCIAS

CHANDRA, A. K.; NAM, P. C.; NGUYEN, M. T., A Quantum Chemical Study, *J. Phys. Chem.*, 2003.

BORDWELL, F.G.; ZHANG, X. M.; SATISH, A.V.; CHENG, J. P., Assessment of the Importance of Changes in Ground-State Energies on the Bond Dissociation Enthalpies of the O-H Bonds in Phenols and the S-H Bonds in Thiophenols, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994.

AGRADECIMENTOS

A CAPES pelo apoio financeiro, ao LMMRQ-UFPB e ao CENAPAD-SP pela infraestrutura computacional.



Investigação do Mecanismo S_N2 para as Reações X + CH₃CH₂Y (X = OH⁻, OCH₃⁻ e Y = Cl, Br)

Kaio H. O. Romão (IC)^{1*}, Jhony R. Alves (IC)¹, Higo L. B. Cavalcanti (PQ)¹

kainromao@gmail.com; jhonyribeiro-17@hotmail.com; higo.cavalcanti@ifpb.edu.br

¹Departamento de Educação Superior, Instituto Federal da Paraíba, Sousa-PB;

Palavras Chave: *Pes, Orgânica, Reações S_N2, Orgânica Computacional.*

INTRODUÇÃO

Os estudos das reações orgânicas S_N2/E2 mostraram-se um campo fértil para a química computacional por apresentar desafios como: a correta determinação da barreira de ativação e a identificação correta dos estados estacionários [1]. Nos dias atuais há diversas pesquisas com o estado da arte da modelagem computacional de tais reações, entretanto, em geral envolvendo grupos relativamente pequenos com o intuito de avaliar detalhes sobre o mecanismo de reação e valores exatos das energias [2,3]

Neste trabalho são investigadas as reações X⁻ + CH₃CH₂Y → CH₃CH₂X + Y⁻ (X = OH⁻ e OCH₃⁻ e Y = Cl e Br) considerando-se o mecanismo de substituição S_N2 a fim de determinar os pontos relevantes das superfícies de energia potencial bem como as energias de ativação.

MÉTODOS

Para a execução do trabalho foi utilizado o pacote computacional Gaussian09 para conhecer a geometria de mínimo dos reagentes e dos produtos e a geometria do estado de transição das reações X⁻ + CH₃CH₂Y (onde X = OH⁻ e OCH₃⁻ e Y = Cl e Br) utilizando-se o método ab-initio MP2/aug-cc-pVTZ, considerando o mecanismo de substituição em uma única etapa, S_N2. As reações foram modeladas na fase gasosa e a altura da barreira relacionada a energia de ativação (E_a) foi calculada através de: E_a = E_(TS) - E_R, em que o primeiro refere-se a energia do estado de transição e o segundo, a energia dos reagentes.

RESULTADOS

Os resultados da energia de ativação e a geometria do estado de transição, reagentes e produtos da reação do título são apresentados na figura 1. Os valores para a energia foram considerados em kJ/mol.

Utilizando-se o Br na condição de grupo de saída verificou-se uma diminuição, por volta de 9 kJ/mol, na energia de ativação quando compara-se com o Cl.,

Isto se dá devido a ligação C–Br ser mais extensa, uma vez que o Br é um átomo mais volumoso.

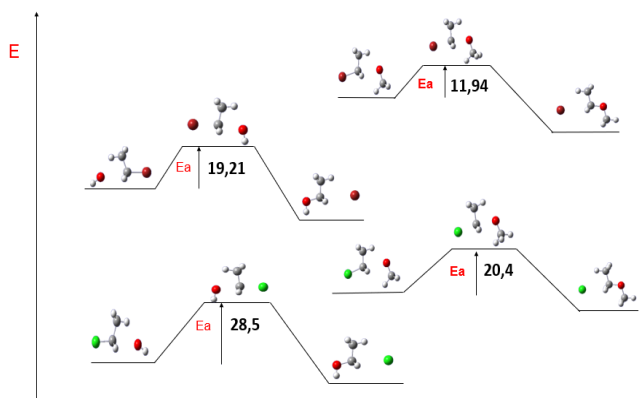


Figura 1. Superfície de energia potencial da reação X⁻ + CH₃CH₂Y → CH₃CH₂X + Y⁻ considerando o mecanismo S_N2.

Também observou-se redução na E_a com a troca do OH⁻ pelo CH₃O⁻ agindo como nucleófilo, cerca de 8 kJ/mol, o que está de acordo com o fato do rupo metóxi ser uma base de Lewis mais forte.

CONCLUSÕES

Os pontos de interesse das superfícies de energia potencial da reação título foram obtidas utilizando o método MP2 e o conjunto de base aug-cc-pVTZ. Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo, em nível qualitativo, com os dados de literatura consagrada da área, o que sugere um importante encaminhamento para cálculos de dinâmica molecular e futuras investigações.

REFERÊNCIAS

- [1] S.M. Bachrach, computational organic chemistry, 2^a ed, John Wiley & sons, 2014: New Jersey
- [2] V.Tajti, G. Czako, the J. Phys. Chem. A., 2017, 121, 2847 – 2854
- [3] L. Yang, J. Zhang, J. Xie, X.Ma, L. Zhang, C. Zhao, W.L. Hase, J.Phys. Chem. A, 2017, 121, 1078-1085.

AGRADECIMENTOS

IFPB, UFPB e CENAPAD-SP

DFT Functional Evaluation for DialkyltinDialkoxide Compounds

Karine N. de Andrade (PG),¹ Leonardo M. da Costa (PQ),^{1,2} José W. M. Carneiro (PQ).^{1,3}

karineandrade@id.uff.br; lmcosta@id.uff.br

¹Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ; ²Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ; ³Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói - RJ.

PalavrasChave: DFT, catalysis, organotin

INTRODUCTION

Organostannic compounds (IV) and their application is a topic of interest in industrial and medicinal chemistry. They are essential in synthesis, as key intermediates, and also as catalyst in chemical processes. The catalytic action is important for transesterification reactions and CO₂ capture.¹

This study presents an evaluation of 7 functionals in describing structural and energetic parameters of organotin compounds. Geometric parameters and energy for dimerization of a monomeric species were computed and compared to experimental data.

METHODS

We selected 7 density functionals with distinct theoretical treatment as described in literature: BLYP-D3BJ (**a**), CAM-B3LYP (**b**), PBE (**c**), CAM-B3LYP-B3BJ (**d**), TPSSH-D3BJ (**e**), B3LYP (**f**) and M06L (**g**). The def2-svp basis set was employed.² All calculations were made in ORCA 4 software.

RESULTS

The performance of the set of DFT methods was quantified considering geometric and energetic parameters of alkyltin compounds. The geometric parameters were obtained after optimization of a structure starting from the crystal structure of the dimethyltindimethoxide dimer (Figure 1a).³

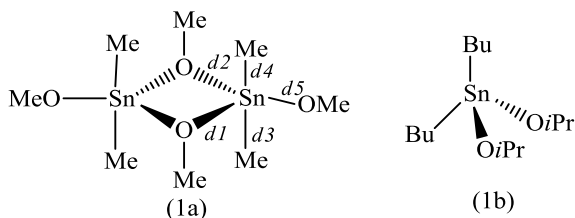


Figure 1: Dimethyltindimethoxide dimer (1) with the analyzed distances (d) and Dibutyltindiisopropoxide (2).

Table 1 presents the optimized bond length and the statistical treatment, compared to the experimental crystal structure (CIF, *crystallography information file*).

Table 1: Bond length (Å) and statistical treatment (MAD, *median absolute deviation*).

Functional	d1	d2	d3	d4	d5	MAD
BLYP-D3BJ	2.346	2.120	2.170	2.184	2.069	0.0476
CAM-B3LYP	2.309	2.074	2.127	2.139	2.026	0.0156
PBE	2.333	2.117	2.154	2.168	2.063	0.0368
CAM-B3LYP-B3BJ	2.299	2.071	2.124	2.136	2.024	0.0163
TPSSH-D3BJ	2.309	2.091	2.140	2.154	2.045	0.0235
B3LYP	2.343	2.096	2.152	2.164	2.046	0.0299
M06L	2.305	2.111	2.142	2.157	2.055	0.0316
CIF	2.324	2.038	2.121	2.130	2.038	

The geometry optimization with CAM-B3LYP (**b**) showed the smallest absolute deviation, in agreement with the crystal structure.

The energetic parameters were evaluated by the dimerization enthalpy of dibutyltindiisopropoxide (Figure 1b). Table 2 presents the energies calculated using each one of the functionals and the difference of enthalpy calculated concerning the experimental data.¹

Table 2: Enthalpy of dimerization (kcal/mol) in module and difference absolute concerning experimental ($\Delta\Delta H$).

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	Exp
ΔH	40.3	17.7	18.4	38.4	37.1	11.2	40.0	16.0
$\Delta\Delta H$	24.2	1.7	2.4	22	21	4.8	24.0	

The functional CAM-B3LYP (**b**) presented smallest relative error.

CONCLUSIONS

The functional with best agreement with the experimental data (geometric and energetic parameters) is CAM-B3LYP (**b**).

REFERENCES

- S. Whittleton, *et al*, OA, 2010, vol. 29, 6384.
- N. Mardirossian, M. Head-Gordon, MP, 2017, vol. 115, 2315.
- J. Choi, T. Sakakura, T. Sako, JACS, 1999, vol. 121, 3793.

ACKNOWLEDGMENTS

UFF, LMQC, CNPq and CAPES.



Estudos de Energia de Interação para Inibidores Duais de HER-2 e EGFR, Potenciais Candidatos ao Tratamento de Câncer

¹Káthia M. Honório (PQ), ¹Rafaela M. Angelo (PG), ²Michell O. Almeida (PQ)

¹*kmhonorio@usp.br

¹Universidade de São Paulo – Escola de Artes, Ciências e Humanidades – EACH/USP; ²Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos - IQSC

Palavras Chave: HER-2, EGFR, Câncer, Química Computacional.

INTRODUÇÃO

Existem vários alvos biológicos relacionados ao câncer, por exemplo, os fatores de crescimento epidérmico humano tipos 1 e 2 (EGFR e HER-2)¹. Essas proteínas transmitem sinais que impulsionam o crescimento celular, de fora da célula para o núcleo².

Além disso, essas proteínas da família quinase podem estar envolvidas em outras doenças, devido à desregulação dos genes que controlam o crescimento celular. Assim, o estudo de substâncias que inibem as proteínas quinases pode auxiliar o planejamento de novos candidatos ao tratamento do câncer de mama, por exemplo. Neste trabalho, utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e o método de *docking* com o intuito de descrever as interações entre resíduos nos sítios ativos de HER-2 e EGFR e inibidores duais.

MÉTODOS

Para os cálculos de energia de interação dos inibidores mais ativo (50m) e menos ativo (42d) em relação aos alvos HER-2 e EGFR, foi utilizado o método QM/MM (*ONIOM, Own N-Layered Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics*)^{3,4} para o cálculo das energias do complexo (inibidor + sítio ativo considerando 5 Å em relação ao inibidor), do sítio ativo (sem a presença do inibidor) e do inibidor isolado. As simulações foram realizadas no programa *Gaussian09* com o método B3LYP/cc-pVDZ para a camada alta de *ONIOM* e o campo de força UFF para a camada baixa. Foi considerada camada alta os inibidores 50m e 42d, as moléculas de água estrutural (uma para HER-2 e duas para EGFR) e os resíduos Asp863, Met801 (HER-2), Met793 e Thr854 (EGFR). Após essas simulações, foi calculada a energia de interação entre alvo biológico e inibidores com o intuito de verificar quais complexos são mais estáveis.

RESULTADOS

Os resultados obtidos podem ser vistos na **Tabela 1**.

Tabela 1. Valores de energia de interação para os alvos HER-2 e EGFR e os respectivos inibidores

ONIOM B3LYP/cc- pVDZ:UFF	E _{Complex} (a.u.)	E _{Site} (a.u.)	E _{Inhibitor} (a.u.)	ΔE (a.u.)
HER-2 + 50m	-3559.28	-1238.18	-2315.44	-5.66
HER-2 + 42d	-3047.54	-1238.00	-1808.91	-0.63
EGFR + 50m	-3537.90	-1240.00	-2295.45	-2.45
EGFR + 50m	-3049.68	-1240.77	-1808.92	0.01

O cálculo de energia de interação foi realizado seguindo a equação abaixo:

$$\Delta E = E_{\text{Complex}} - E_{\text{Site}} - E_{\text{Inhibitor}}$$

A partir dos resultados da **Tabela 1**, é possível verificar que os inibidores com atividade dual interagem melhor com o alvo HER-2, pois para ambos os inibidores no sítio de HER-2, os valores de ΔE foram menores, sugerindo que os inibidores apresentam melhor atividade frente ao alvo HER-2. Em relação ao inibidor 50m (mais ativo), em ambos os alvos os valores de ΔE foram menores, mostrando que o inibidor 50m aumenta, de fato, a estabilidade nos dois alvos biológicos.

CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos, pode-se concluir que as simulações de acoplamento molecular (*docking*), combinadas com cálculos de energia de interação, podem ser utilizadas para entender as principais interações entre os ligantes estudados e os receptores HER-2 e EGFR.

REFERÊNCIAS

- ¹Kawakita, Y. et al. *Bioorg. Med. Chem.* 20, (2012), 6171.
- ²Ishikawa, T. et al. *J. Med Chem.*, 54, (2011) 8030-8050.
- ³Bader, R. F. W. *Accounts of Chemical Research* (1985) 18, 9.
- ⁴Cruzeiro, V. W. D. et al. *The Journal of Chemical Physics* (2018) 149 (7), 072338.

AGRADECIMENTOS

FAPESP, CAPES, CNPq e Pró-Reitoria de Pesquisa (USP).



ESTUDOS TEÓRICOS DA FOTOISOMERIZAÇÃO DE BUTADIENO E BUTADIENO SUBSTITUÍDO.

Lais P. Machado (PG),¹ Márcio S. Pereira (PQ).^{1*}

lais.petra@hotmail.com; msoares@ufrj.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ;

Palavras Chave: Fotoisomerização, Butadieno, Butadieno Substituído, Interseção Cônica.

INTRODUÇÃO

A interação entre a luz e a matéria está presente nos mais importantes processos da natureza. Fótons são utilizados por sistemas naturais como doadores de energia ou como elementos de informação. A isomerização Z-E da ligação C=C é induzida pela energia proveniente dos fótons que consiste em um dos mecanismos mais simples de conversão de luz em movimento mecânico em uma escala molecular. Este é um processo fotoquímico amplamente explorado e forma a etapa fundamental em muitos processos fotobiológicos como, por exemplo, visão, bomba de íons induzida pela luz e fototaxia.¹

O projeto tem como objetivo obter pontos relevantes da superfície da energia potencial para as moléculas de butadieno, moléculas de butadieno substituído com grupo Cl, moléculas de butadieno substituídas com carboxila e moléculas de butadieno substituídas com amina. Esta descrição da superfície pode gerar um modelo para a compreensão da influência dos grupos na geometria da interseção cônica (IC) e no processo de fotoisomerização.

MÉTODOS

Todas as moléculas foram estudadas e mapeadas no estado fundamental. Como ponto de partida para as investigações no estado excitado, foram mapeadas as configurações das moléculas que correspondem aos estados de energia mínima no estado fundamental através do método CASSCF, no qual escolhemos para as moléculas de butadieno, moléculas de butadieno substituídas com amina e moléculas de butadieno substituída com cloro 4 orbitais e 4 elétrons e para as moléculas de butadieno substituídas com carboxila 6 orbitais e 6 elétrons. Todos os cálculos foram realizados com o programa GAMESS.² Os cálculos foram realizados com a base ACCD. Os cálculos de otimização de geometria foram realizados sem nenhuma restrição geométrica e os cálculos de frequência (Hessiana) foram realizados para confirmar que as estruturas eram mínimos na superfície de energia potencial.

RESULTADOS

Para as moléculas de butadieno, butadieno substituído com Cl, butadieno substituído com

carbonila e butadieno substituído com amina foram feitas as energias relativas (diferença de energia entre cada conformero e o conformero mais estável). Foi feita a varredura dos mínimos no estado fundamental e no estado excitado e foi possível notar um gap de energia entre o estado fundamental e o estado excitado, para as quatro moléculas e também foi observado que os dois estados possuem um perfil de energia semelhante. Foram encontradas três ICs para o butadieno, quatro ICs para o butadieno substituído com Cl, três ICs para o butadieno substituído com CHO e quatro ICs o butadieno substituído com NH₄.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram encontradas três ICs para o butadieno que se assemelham com ICs encontradas na literatura para o butadieno. Para o butadieno substituído com carbonila foram encontradas três ICs muito semelhantes às ICs encontradas para o butadieno e o grupo substituinte não teve nenhuma influência significativa. Já para o cloro-butadieno foram encontradas quatro ICs, das quais três se mantiveram semelhantes às ICs do butadieno e uma apresentou um possível caminho de dissociação do cloro. Já, para o butadieno substituído com amina, foi observado uma grande influência do grupo substituinte. Neste caso, em duas das quatro ICs, a fotoisomerização foi localizada em uma das duplas ligações da molécula, enquanto a outra dupla ligação não foi afetada e isso mostra um possível caminho de controle a reação de fotoisomerização.

REFERÊNCIAS

- 1- Semeraro, M.; Silvi, S.; Credi, A. AIP Conf. Proc. 2007, 963, 603–606
- 2- Dugave, C.; Demange, L. Chem. Rev. 2003, 103, 2475–2532.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a CAPES e ao LNCC.



Computational Study of Pt(IV) Complexes with Antitumoral Potential: Assessment of Standard Reduction Potential

Larissa P.N. Machado (PG),^{1*} Hélio F. dos Santos (PQ),² Diego Paschoal (PQ)¹

lpn.machado@hotmail.com; diegopaschoal01@gmail.com

¹ Núcleo de Química Teórica e Computacional de Macaé, Polo Ajuda, Campus UFRJ-Macaé, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé-RJ, Brazil; ² Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora-MG, Brazil.

Keywords: Cancer, Pt(IV) Complexes, Reduction Potential, DFT, Basis Sets, Solvent Effects.

INTRODUCTION

In 1965 the antitumor properties of cisplatin were discovered and since then it has been one of the most used antineoplastic in the cancer chemotherapy. Despite its success, its high toxicity and its side effects attributed to its low specificity, generate the need of search for new drugs. In this context, the Pt(IV) complexes arise as an alternative due to its great inertia and stability and can be administered orally¹. Understand the mechanism of reduction of the complexes of Pt(IV) and its stage of activation in intracellular medium, it is the fundamental importance in the search for new antitumoral compounds. Thus, the present study aims to analyze the role of the level of theory, basis sets, solvent and relativistic effects on the prediction of the reduction potential of Pt(IV) complexes.

METHODS

In order to obtain a computational protocol for the prediction of reduction potential (ϵ^0) of Pt(IV) complexes, a set of 8 Pt(IV) complexes, which experimental data to the reduction potential, was selected². The experimental data of ϵ^0 is in the range of -630 mV to -850 mV and the calculated values were obtained from eq. (1). Two approaches were proposed for the prediction of reduction potential: (A) ΔG values calculated from structures considering the solvent effect in the optimization; (B) ΔG values calculated from gas-phase structures and corrections in energy in order to consider the solvent effects. For each approach 17 computational protocols were proposed. The protocols were constructed using distinct combinations of metal and ligands basis sets, with the B3LYP and PBE0 functionals. All calculations were realized in Gaussian 09 Rev. D.01 program.

$$\epsilon^0(\text{Pt}^{4+} \rightarrow \text{Pt}^{2+}) = \left[-\frac{\Delta G^{\circ}_{\text{Pt},\text{sol}}}{2} - \epsilon^{\circ}_{(\text{SHE}),\text{aq}} \right] \quad (1)$$

RESULTS

Table 1 summarizes the best protocols obtained so far. Considering the (A) approach, the calculated

results with A9 protocol, B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP/IEFPCM(UFF), obtained a mean relative deviation (MRD) of 8% and a mean absolute deviation (MAD) of 74 mV. For the (B) approach, the B9 protocol, B3LYP/LANL2DZ/def2-SVP, with corrections for solvation free energy, standard state and Wertz, obtained a MRD of 14% and a MAD of 96 mV. For this protocol, the basis set superposition error (BSSE) and the relativistic effects should still be considered in order to improve the model.

Table 1. ϵ^0 (mV) data and mean absolute deviation (MAD) (mV).

	A9	MAD	B9	MAD	Expt.
1	-1006	156	-870	20	-850
2	-992	142	-840	10	-850
3	-971	151	-870	50	-820
4	-695	35	-550	180	-730
5	-752	42	-600	110	-710
6	-751	31	-590	130	-720
7	-698	38	-550	110	-660
8	-630	0	-470	160	-630

Besides, the influence of structure, mainly the axial ligands of the Pt(IV) complexes, is also being analyzed in order to evaluate the influence of structure on the prediction of reduction potential of Pt(IV) complexes.

CONCLUSION

In the present study, an analysis was conducted in order to find a suitable computational protocol to predict the potential reduction of Pt(IV) complexes. So far, the best protocol obtained a MAD of only 74 mV, presenting as an excellent alternative for the computational prediction of the reduction potential of Pt(IV) complexes.

REFERENCES

- DEO, K. M. *et al.* Coordination Chemistry Reviews. 2018, 375, 148-163;
- WILSON, J.; LIPPARD, S. J. Inorganic Chemistry. 2011, 50, 3103-3115.

THANKS

The authors would like to thank the support to the development agencies CNPq, CAPES and FAPERJ.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Absorption Spectroscopy of aquo/bipyridine ruthenium complexes

Leandro R Franco (PG)* and Kaline Coutinho (PQ)

leofranco@usp.br; kaline@if.usp.br

Departamento de Física Geral, Instituto de Física da USP, São Paulo (SP)

Palavras Chave: *Aquo/bipyridine complexes, Ruthenium, S-QM/MM, Parametrization, Spectroscopy.*

INTRODUCTION

In this study we optimized non-bonded parameters of the classical force field for the Ru atom in aquo/bipyridine complexes, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})(\text{bpy})_2]^{2+}$ and $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})(\text{bpy})_2]^{3+}$, by exploring the energy profile of the complex/water interaction. Also, we calculate the absorption spectra in solution.

METHODS

We performed quantum mechanic (QM) calculations at DFT level of the interaction energy of the coordinated water at different positions around the equilibrium point. Adopting the Lennard-Jones plus Coulomb potentials, we refined the Ru parameters in order to reproduce the QM profile of the complex/water interaction. We applied an sequential QM/MM [1-2] procedure to calculate the UV-Visible absorption spectra of both complexes in solution. Using the refined parameters for RuII and RuIII, and OPLS-AA parameters for the remaining atoms, we performed Monte Carlo simulations. The sampled configurations were used to the subsequent QM calculations of the electronic excitation energies.

RESULTS

In Fig. 1(a) we present the comparison of the QM and molecular mechanic (MM) energy profiles obtained for the Ru^{II} complex, also including the parameters recently proposed by Sebesta (2016) [3].

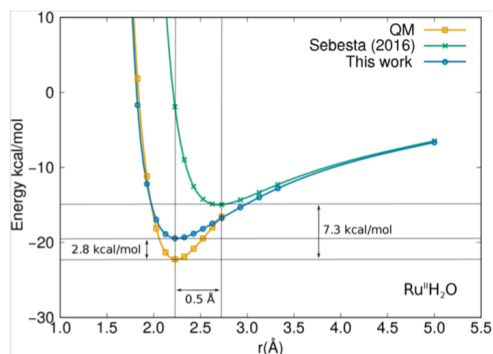


Figure 1: Energy profile for $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})(\text{bpy})_2]^{2+}$ /water interaction.

In Fig. 1(b) we present an excellent agreement between the experimental spectrum for the Ru^{II} complex with the theoretical excitations.

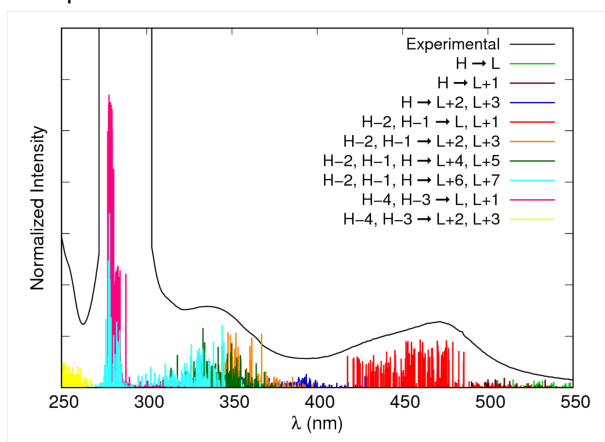


Figure 2: The experimental UV-Vis absorption spectrum compared with the calculated excitation energies at TD-B3LYP/Aug-cc-pVDZ (PP for Ru) level.

CONCLUSION

With these results we can conclude that the parameters obtained in this work for the Ru atom was validated and describe very well the complex/water interactions and the absorption spectrum in solution.

REFERENCES

- [1] Coutinho, K., Rivelino, R., Georg, H. C., and Canuto, S. In *Solvation effects on molecules and biomolecules*, 159–189. Springer (2008).
- [2] Coutinho, K. and Canuto, S. *Adv. Quantum Chem* 28, 89–105 (1997).
- [3] F. Sebesta, F., Vladislav Sláma, Josef Melcr, Zdeněk Futera, and Jaroslav V. Burda. *J. Chem. Theor. Comp.* 12, no. 8 (2016): 3681-3688.

ACKNOWLEDGEMENT

This study was financed in part by Brazilian funding agencies CAPES and CNPq. The authors gratefully acknowledge support from FAPESP (São Paulo Research Foundation) and Shell, Grant Number 2017/11631-2, and the strategic importance of the support given by ANP (Brazil's National Oil, Natural Gas and Biofuels Agency) through the R&D levy regulation.



Theoretical study of the aromatic nitration mechanism under combustion conditions

Leonardo Baptista (PQ), Arthur Henrique Magela Cangussu (IC).

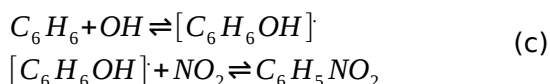
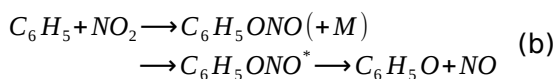
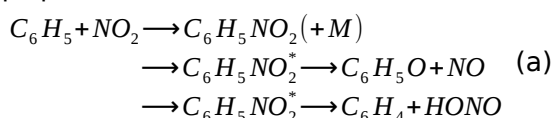
leobap@gmail.com

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Química e Ambiental

Palavras Chave: Nitro-aromatics, reaction mechanism, DFT, transition state theory.

INTRODUCTION

Nitro-aromatics compounds are more toxic and cancerous than their aromatics parents. Unfortunately, these compounds were identified in Diesel engines emissions and in particulate matter collected in urban areas^{1,2}. For these reasons, the present project aims to investigate the gas phase mechanism of the aromatic nitration following two proposals found in the literature^{3,4}:



METHODS

The proposed mechanisms have been studied by methods based on density functional theory (DFT): B3LYP and B2PLYP. Further, the electronic energy of all molecules that take part in the mechanism has been corrected by CCSD(T) method. All study was performed with cc-pVTZ basis set and conducted in Orca 4.0 package⁵. All kinetics parameters were calculated by the ktools module of Multiwell's suite⁶.

RESULTS

The results showed that reactions between phenyl radical and NO₂ proceeds without a barrier forming a vibrational and rotational excited nitrobenzene. The evaluated Arrhenius parameters indicates that the formation of benzene nitrite, (b) route, is faster than the formation of nitrobenzene. The Arrhenius equation for nitrobenzene (R1) and benzene nitrite (R2) dissociations, calculated at B3LYP/cc-pVTZ, are:

$$R1: \ln(k(T)) = 201.54 - 20.11 \ln(T) - \frac{76220.2}{T}$$

$$R2: \ln(k(T)) = 194.45 - 19.05 \ln(T) - \frac{73644.999}{T}$$

The reaction initialized by OH radical presents a pre-barrier complex and the critical energy for the OH addition is in the range of 24-28 kcal mol⁻¹ and it is not the mechanism rate limiting step. The reaction leading to nitrobenzene plus water presents a higher critical energy, except at CCSD(T) level. The reaction initialized by OH radical are more complex than discussed in the reference⁴ and an improved mechanism is suggested in the present work.

CONCLUSIONS

The reaction mechanism of the nitration of aromatic rings, in combustion conditions, were studied in the present work. The Arrhenius parameters of some dissociation reactions were suggested and the results obtained at B3LYP level has been refined at CCSD(T) level. The participation of OH radical in the nitration mechanism were investigated and the reactions proposed in the literature were revised and improved.

REFERENCES

- ¹ C. R. de Rainho et al. Biomed Res. Int., 2013, 2013 1
- ² A. I. Barrado et al. Atmos. Environ., 2013, 67 385
- ³ S. C. Xu SC., M. C. Lin J. Phys. Chem. B, 2005, 109 8367
- ⁴ N. Nishino, R. Atkinson, J. Arey Environ. Sci. Technol., 2008, 42 9203
- ⁵ F. Neese, WIREs Comput. Mol. Sci., 2012, 2 73
- ⁶ J. R. Barker et al., MultiWell-2017 Software Suite, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA, 2017; <http://clasp-research.engin.umich.edu/multiwell/>.

ACKNOWLEDGEMENTS

CNPq and FAPERJ



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Estados eletrônicos do ânion de 8-oxo-guanina

Leonardo Bitencourt Vetritti (PG)¹, Marcio Teixeira do Nascimento Varella (PQ)^{1*}

leonardo.vetritti@usp.br; mvarella@if.usp.br

¹Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP

Palavras Chave: Espalhamento, 8-oxoG, SMCPP, TNI, SE, SEP.

INTRODUÇÃO

O material biológico, quando exposto a radiação ionizante, produz cerca de 5×10^4 por MeV elétrons livres de baixa energia ($< 20\text{eV}$) através de colisões inelásticas e reações primárias, sendo estes a espécie secundária de maior abundância no meio. Esses elétrons de baixa energia podem ser capturados por sítios da molécula de DNA induzindo quebras simples ou duplas da fita de DNA.¹

A 8-oxo-guanina (8-oxoG) é uma das lesões mutagênicas do DNA mais conhecida e tem como principais processos de formação a oxidação da Guanina por espécies oxidantes reativas (ROS) e a reação do radical catiônico de Guanina com água.² A 8-oxoG também apresenta tempo de vida de estado excitado curto ($< 1\text{ps}$) o que sugere que a molécula possui fotoestabilidade semelhante a das bases nitrogenadas canônicas.³ Sendo está fotoestável, a 8-oxoG pode apresentar processos de sensibilização no meio biológico semelhantes ao apresentado por radiosensibilizadores, que se utilizam de captura eletrônica dissociativa (DEA)⁴ como um dos principais mecanismos de sensibilização do material biológico lesionado.

O mecanismo de DEA consiste na captura de um elétron de baixa energia pelos orbitais virtuais de uma molécula produzindo um estado aniônico transitente (TNI) instável que se dissocia em um fragmento neutro e um ânion estável. Esses TNI são usualmente observados no processo de espalhamento através de ressonâncias no espectro de seção de choque.

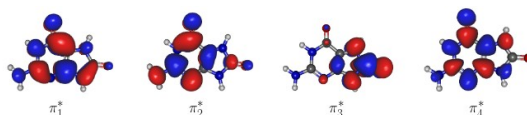
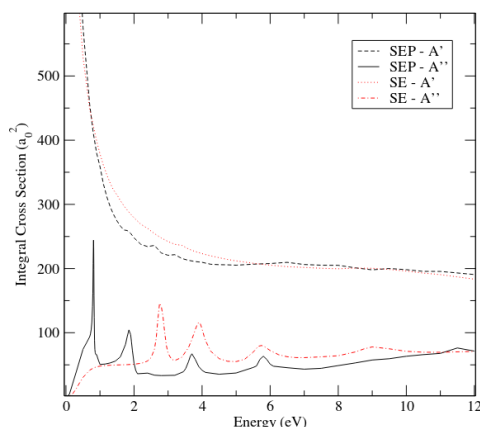
MÉTODOS

Os estados eletrônicos do TNI de 8-oxoG foram obtidos através da teoria de espalhamento elástico utilizando o método de multicanal de Schwinger com pseudopotenciais (SMCPP)⁵, impondo simetria CS, nas aproximações Estático-Troca (SE) e Estático-Troca + Polarização (SEP).

RESULTADOS

O espectro de seção de choque integral apresenta a formação de quatro TNI através de ressonâncias de forma nas posições de energia 0.81eV, 1.85eV,

3.70eV e 5.80eV para, respectivamente, π_1^* , π_2^* , π_3^* e π_4^* na aproximação SEP. A ressonância π_4^* pode apresentar contribuições de caroço excitado devido a sua posição de energia ser maior que a energia mínima de excitação da 8-oxoG.



CONCLUSÕES

A seção de choque integral do espalhamento elétron/8-oxoG foi calculada indicando a formação de quatro estados transitente no ânion de 8-oxoG.

REFERÊNCIAS

- 1 B. Boudaïfa, P. Cloutier, D. Hunting, M. Huels, L. Sanche, AAAS, 2000, 287. 1658.
- 2 V. Shafirovich, Y. Rokhlenko, J. Cadet, N. Geacintov, JACS, 2014, 136. 5956.
- 3 A. Beckstead, Y. Zhang, M. Vries, B. Kohler, PCCP, 2016, 18. 24228.
- 4 H. Abdoul-Carime, M. Huels, E. Illenberger, L. Sanche, JACS, 2001, 123. 5354.
- 5 R. Costa, M. Varella, M. Bettega, M. Lima, EPJD, 2015, 69. 159.

AGRADECIMENTOS

IFUSP, CAPES, FAPESP



Theoretical and experimental investigation of Lewis acidity of lanthanide triflates and β -diketonate complexes

Leonardo L. Santos (PG)*,^{1,2} Juliana A. B. da Silva (PQ),³ Ivani Malvestiti (PQ),¹ Ricardo L. Longo (PQ).¹

*leoufpe.br@gmail.com

¹Departamento de Química Fundamental/CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE; ²Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais/Universidade Federal de Pernambuco; ³Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza/CAA, Universidade Federal de Pernambuco.

Keywords: Catalysis, Complexes, β -Diketonate, Triflates, Computational Modeling, Theory-experiment interplay.

INTRODUCTION

During the last decade, trivalent rare earth ions RE^{3+} , namely, Sc^{3+} , Y^{3+} and lanthanides Ln^{3+} , triflates have been applied to several organic reactions to overcome the disadvantages of conventional Lewis acids,¹ especially in the presence of water. Despite the increasing interest of these ions and complexes as active catalysts in easy-to-handle aqueous media, the identity of the catalytic species based on RE^{3+} as well as their mechanisms are still unknown. Thus, in order to ascertain and extend the scope of these catalysts, it is required a detailed speciation and understanding of their modes of action and a quantitative evaluation of the influence of the RE^{3+} cations on Lewis acidity. As far as we know, there are no reports, from the computational point of view, on the catalytic activity and Lewis acidity of the intermediate species formed during the reaction. Thus, in this work we aim at a quantum chemical investigation of the relative strength of Lewis acids in triflate compounds such as $[Ln(OTf)_2(tepo)_4]^+$, where $Ln = La^{3+}$, Eu^{3+} , and Yb^{3+} , $OTf = CF_3SO_3^-$, and $tepo =$ triethylphosphine oxide (Et_3PO). Experimentally, we tested the cyanylsilylation reaction of 4-nitrobenzaldehyde with TMSCN (trimethylsilyl cyanide), in the presence of La^{3+} , Eu^{3+} and Yb^{3+} anhydrous triflates and β -diketonate complexes $[Ln(BTFA)_3(H_2O)_2]$, with BTFA = 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1-butanedione, in order to compare and validate computational hypotheses and results.

METHODS

The calculations were performed using the Gaussian 09 (Rev. D.01) program with the B3LYP DFT functional. All calculations employed the 6-31G basis set for C, O and H atoms, 6-31+G for P atoms, the trivalent ions RE^{3+} were described by the relativistic effective core potential (ECP) MWB46+n, which includes the $4f^n$ electrons in the core, and Sc^{3+} with MDF10. The computational modeling provided the molecular structures of the $[RE(OTf)_2(tepo)_4]^+$, for all RE^{3+} ions, and the study of the dissociation profile of one and two $tepo$ ligands by scan procedure and variational transition state theory (VTST). The

anhydrous triflates of La^{3+} , Eu^{3+} , and Yb^{3+} and β -diketonates $[Ln(BTFA)_3(H_2O)_2]$ complexes were synthesized and characterized by 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{19}F -NMR, PXRD, and FTIR. The systems containing the Eu^{3+} ion were also characterized by luminescence spectroscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

The optimized $[M(OTf)_2(tepo)_4]^+$ compounds provided structures whose polyhedron have similar geometries and the ion-ligating atom distances increase with the ionic radii of the RE^{3+} . The differences between the relative energies of the dissociation of $tepo$ ligands provide Lewis acidity values according to the following order $La^{3+} < Eu^{3+} < Yb^{3+}$. This finding of higher acidity for the compounds containing smaller lanthanide ion was confirmed experimentally, where the cyanylsilylation reaction times catalyzed by $[RE(OTf)_3]$ decrease as the ionic radius of the rare earth decreases. The catalysis by the $[Ln(BTFA)_3(H_2O)_2]$ complexes is quite distinct and the origin of these differences are being investigated.

CONCLUSIONS

The computational methodology was adequate to model the $[Ln(OTf)_2(tepo)_4]^+$, $[RE(OTf)_3]$, and $[Ln(BTFA)_3(H_2O)_2]$ compounds, compared to experimental data for similar compounds. The Lewis acidity estimated for the La^{3+} , Eu^{3+} , and Yb^{3+} triflates revealed that the Ln^{3+} ion with smaller ionic radius is the strongest Lewis acid, which accepts the electron pairs more strongly from a Lewis base that becomes for reactive. This acidity was corroborated experimentally by the cyanylsilylation reaction using anhydrous $[RE(OTf)_3]$ as the catalyst.

REFERENCES

¹ Y. Koito, K. Nakajima, H. Kobayashi, R. Hasegawa, M. Kitano, M. Hara. Chem. Eur. J. 2014, 20, 8068 – 8075.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank FACEPE, CAPES and CNPq for the grant and scholarships. Also thank the research groups GQCA, GQTC, LMS, both of the Federal University of Pernambuco.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Photophysics of 2,6-Diaminopurine and 2,6-Diamino-8-azapurine

Leonardo M.F de Oliveira (PG)^{1*}, Antonio C. Borin (PQ)¹.

Leonardo.mfoliveira@usp.br

¹Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

Keywords: (CASPT2, Multiconfigurational, Photophysics, Fluorescent Nucleobases).

INTRODUCTION

In order to probe the structure, interactions and activities of DNA and RNA, specific tools such as fluorescent nucleobases (FNBs) are required, which, in turn, have emerged as powerful tools for such studies. With the aid of accurate spectroscopic techniques and sophisticated theoretical methods, progress in understanding photophysical relaxation mechanisms of such molecules have been made. Unraveling photophysical and photochemical mechanisms of FNBs is desirable, since understanding the processes that govern the relaxation mechanisms is fundamental to obtain a full picture of the molecular patterns involved¹.

METHODOLOGY

Photophysics of 2,6-diaminopurine (Dap) and 2,6-diamino-8-aza-purine (Dazap) have been investigated by us in gas phase, employing multiconfigurational methods and cc-pVDZ basis sets. Optimizations of the ground and the first excited states were carried out at the MS(3)-CASPT2 (10,9) level (only π, π^* orbitals active, with the exception of those from the NH_2 group). Vertical excitation energies have been computed at the MS(6)-CASPT2 level, based on zeroth-order SA(6)-CASSCF(16,12) for Dap and SA(6)-CASSCF (18,13) for Dazap, with no IPEA shift and an imaginary level shift of 0.2 a.u.

RESULTS

In the Franck-Condon region the lowest singlet excited states for Dap and Dazap are both $^1(\pi\pi^*)$ states, located at 4.60 eV ($f = 0.097$) and 4.55 eV ($f = 0.138$) above the ground state. The wave function is characterized by a singly excited electronic configuration in both systems. The S_2 excited state character differs in these systems (Dap: $^1(\pi\pi^*)$; Dazap: $^1(n\pi^*)$).

Table 1 Computed and experimental vertical excitation energies (ΔE , eV) and oscillator strengths (f) for the low-lying singlet electronic states.

	Dap		Exp ²
	ΔE	f	
GS			
S_1 $^1(\pi\pi^*)$	4.60	0.097	4.43
S_2 $^1(\pi\pi^*)$	5.17	0.079	-
S_3 $^1(n\pi^*)$	5.35	0.002	-
	Dazap		Exp ³
	ΔE	f	
GS			
S_1 $^1(\pi\pi^*)$	4.55	0.138	4.43
S_2 $^1(n\pi^*)$	4.98	0.000	5.06
S_3 $^1(\pi\pi^*)$	5.14	0.041	-

Finally, the vertical emission energy is 3.43 eV for Dap and 3.52 eV for Dazap. Experimental values are 3.62 eV³ and 3.40 eV⁴, respectively.

CONCLUSIONS

The photophysical and electronic structure of Dap and Dazap have been studied employing the multiconfigurational CASPT2 method. For vertical excitation and emission energies, a good agreement with experimental findings was found. Conical intersection, minimum energy path and linear interpolation calculations are underway, to unravel details behind their photophysics.

REFERENCES

- W. Xu, K. M. Chan, E. T. Kool, Nat. Chem, 2017, 9, 1043.
- D. C Ward, E. Reich, L. Stryer, J. Bio. Chem, 1969 244, 1228.
- J. Wierzchowski, G. Medza, M. Szabelski, A. Wierzchowska, J. Photochem. Photobiol. A. Chem, 2013, 49 265.
- C. Santosh, P. C. Mishra, Spec. Act. Part A, 1991, 47, 1685.

ACKNOWLEDGEMENTS

CAPES, IQ-USP, FAPESP 2018/19454-5.



Study of antigen-antibody interaction: protein NS1 as na antigenic marker for differential diagnostic of diseases caused by flaviviruses

Leticia S. Alves (PG),^{1*} Renan F. Guerra (PG),¹ Eduardo F. Franca (PQ).¹

alves.chem@gmail.com

¹ Laboratório de Cristalografia e Química Computacional (LCQC), Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG

Keywords: Dengue, NS1 protein, Docking, Antigen-antibody complexes, Diagnostic.

INTRODUCTION

Enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) is the most widely used test for dengue diagnosis. This serological method is performed using IgM immunoglobulin as a marker; however, is observed a high cross-reactivity in the tests and an inability to identify the acute phase of infection¹. Alternatively, the nonstructural protein 1 (NS1) is considered the major antigenic marker for flaviviruses and has already been used for the DENV detection in patient serum. In addition, it has been emerged as a potential candidate for differential and early diagnostics of diseases caused by flaviviruses, such as dengue and Zika². This work aims to evaluate the interaction region between the marker NS1 for serotype 2 of dengue virus (DENV2) and a protective monoclonal antibody (22NS). Molecular Docking and semi-empirical calculations methods were used to predict the best molecular recognition process of the mAb-NS1 complexes, of endemic diseases as Dengue and Zika, caused by Flavivirus, and obtain a good agreement with experimental data.

METHODS

The available crystal structure of antibody 22NS1 Fab, extracted from the complex with NS1 of West Nile Virus (WNV) 172-352 (PDB ID: 4OII), and the NS1 DENV2 structure, were the starting point for two different docking webserver docking: Cluspro and PatchDock. For each program, among the 10-best-complexes, according to the lowest energy, the models were selected considering the biological viability. Then, the selected complexes were submitted to the online server RosettaDock in order to refine the data. Based on i-rmsd vs i-score graphs and in the number of decoys that are considered excellent, moderate and acceptable, according to CAPRI, the best 3D structure was selected. To validate the final conformation the heat formation of the complexes (22NS1/WNV and 22NS1/DENV2) were calculated using the semiempirical PM7 Hamiltonian in the MOPAC 2016, along with the MOZYME approach.

RESULTS

The lowest-energy poses obtained from the both docking programs were divergent to each other. The 3D structure obtained from Cluspro server shows an antigen-antibody interaction in the domain wing whereas for the Patchdock server the interaction of the best energy ranked structure is in the β -roll domain. However, both interaction regions are considered putative epitopes of NS1 DENV2 protein². The comparison performed using i-rms vs i-score graphs suggests that the best model were Model08-Cluspro. The values obtained using Cluspro and PathDock program pointed for the same complex (22NS1/WNV) with $-146,92$ and $-10,71$ Kcal/mol, respectively, suggesting the most appropriated use of the ClusPro program for this system, which agrees with the analysis of i-rms vs i-score graph previously performed. For the Model08-Cluspro the heat of formation was $-109,96$ Kcal/mol, which revealed be better than the lowest energy model given from the server program RosettaDock ($-46,88$ Kcal/mol).

CONCLUSIONS

In this work were investigated the in silico interaction between the structure of NS1 DENV2 and 22NS using docking methods and semiempirical calculations. The preliminary results validated the used protocol and suggest that the best model was Model08-Cluspro, indicating that the antigen-antibody interaction likely occurs in the wing domain of protein. In addition, the protocol obtained from this work can be used to study another Flaviviruses, as Zika, and evaluate the possibility of a differential diagnostic through the specific mechanism of antigen-antibody interaction.

REFERENCES

- ¹S. O. SILVA, B. A. FONSECA, Dengue: a review of the laboratory tests a clinician must know to achieve a correct diagnosis. Brazilian Journal of Infectious Diseases, 2004, vol. 8, pg. 390-398.
- ² M. C. L. C. FREIRE, et al. Mapping Putative B-Cell Zika Virus NS1 Epitopes Provides Molecular Basis for Anti-NS1 Antibody Discrimination between Zika and Dengue Viruses. American Chemical Society, 2017, vol. 2, pg. 3913-3920.

ACKNOWLEDGMENT

UFU, CAPES, FAPEMIG, IQ-UFU, LCQC



Estudo teórico da pirólise do etanoato de metila

Lisandra P. dos Santos* (IC), **Leonardo Baptista** (PQ).

lisandrapaulinosantos@gmail.com

Departamento de Química e Ambiental, Faculdade de Tecnologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Resende-RJ.

Palavras Chave: *dissociação, biodiesel, mecanismo de reação, teoria do estado de transição, DFT.*

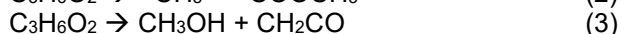
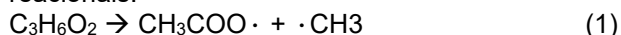
INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma das alternativas propostas para a substituição de combustíveis fósseis utilizados em automóveis. Outro motivo para a utilização do biodiesel, seja puro ou misturado ao combustível convencional é devido ao aumento da resistência à ignição por compressão, que é o processo utilizado nesse tipo de motor. O biodiesel geralmente consiste numa variedade de ésteres metílicos saturados e insaturados, com cadeias de 16 a 18 carbonos. A combustão de ésteres metílicos foi um tema de vários estudos nos últimos anos, porém mesmo assim é possível perceber a falta de dados experimentais e teóricos sobre a cinética da etapa elementar do éster metílico mais simples, como o metanoato de metila e o etanoato de metila. Portanto, torna-se clara então a importância do estudo das reações envolvidas no processo de combustão de moléculas representativas do biodiesel.¹

No presente trabalho foi realizado o estudo computacional de três possíveis caminhos reacionais para a dissociação do etanoato de metila, um composto modelo para representar o biodiesel, que tem como produtos radicais envolvidos no mecanismo de combustão.

MÉTODOS

Foram realizados cálculos de otimização de energia com o funcional de densidade B3LYP e base 6-311G(d,p). Utilizando estes dados estruturais e de energia eletrônica foram calculados os parâmetros termodinâmicos para três possíveis caminhos reacionais:



A constante de velocidade para a reação (3) foi obtida pela otimização da respectiva estrutura de transição e uso da teoria do estado de transição convencional. Todos os cálculos quânticos foram realizados no pacote ORCA 4.0.1 e os cálculos cinéticos no pacote Multiwell 2017.

RESULTADOS

Os valores de variação de energia livre de Gibbs e a variação de energia eletrônica para a reação (1) são

66,17 e 84,50 kcal.mol⁻¹, respectivamente. Já para a reação (3) os valores são 24,63 e 38,73 kcal.mol⁻¹, calculados a 298K. Para o cálculo da variação de energia eletrônica não foi considerado a energia de ponto zero (ZPE). Analisando os valores apresentados é possível perceber que a reação (1) é mais endoérgica que a (3) e que a reação (1) é mais endotérmica que a reação (3). Na Figura 1 é apresentada a curva de Arrhenius obtida para a reação (3). A expressão para a constante de velocidade em função da temperatura é representada na equação (4).

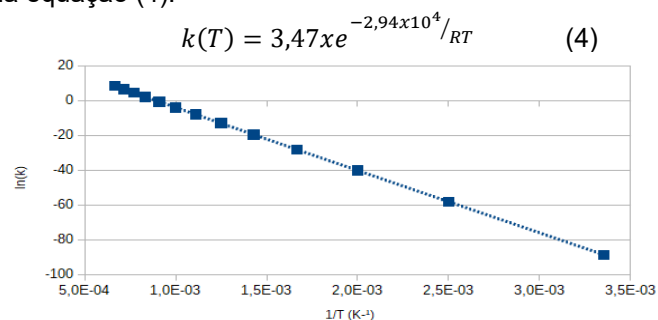


Figura 1. Curva de Arrhenius para a reação (3)

Utilizando a expressão para a constante de velocidade apresentada (4) é possível obter os valores de energia de ativação da reação (3), $2,94 \times 10^4$ J.mol⁻¹ e o fator de colisão que é de $3,47$ s⁻¹.

CONCLUSÕES

Os dados termodinâmicos e cinéticos obtidos podem ser implementados nos modelos de combustão a fim de melhorar a compreensão do processo de combustão de ésteres. O estudo das reações (1) e (2) estão em andamento e podem indicar os caminhos preferenciais para decomposição de ésteres metílicos.

REFERÊNCIAS

¹SEBASTIAN, L. Peukert *et al.* Experiment and theory on methylformate and methylacetate kinetics.. **Combustion and Flame**, [S. l.], 16 abr. 2012.

AGRADECIMENTOS

CAPES, FAPERJ

Estudo Teórico das Reações de Dimetoximetano com OH e O₂

Luan Gabriel Fonseca dos Santos (IC),* Glauco Favilla Bauerfeldt (PQ).

sfonsecaluan@gmail.com; bauerfeldt@ufrj.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Palavras Chave: DMM + OH, DMM + O₂, Combustão, Teoria de Estado de Transição.

INTRODUÇÃO

Dimetoximetano (DMM) tem sido apontado como uma alternativa aos combustíveis fósseis para motores de ignição por compressão^{1,2} e o entendimento de seu perfil de combustão torna-se essencial para essa discussão. Neste trabalho, uma contribuição para o estudo é feita a partir da análise teórica dos caminhos de reação de DMM com OH e O₂, ambos importantes para a iniciação do mecanismo de combustão.

MÉTODOS

Cálculos teóricos foram realizados em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ incluindo otimizações de geometria, frequências vibracionais e caminhos de reação. Os autovalores $\langle S^2 \rangle$ foram monitorados para garantir a ausência de contaminações de spin.

RESULTADOS

Foram localizados cinco pontos de sela para a reação DMM + OH → produtos (três para a abstração de hidrogênio terminal e dois para a abstração de hidrogênio central) e dois pontos de sela para a reação DMM + O₂ → produtos. Os pontos de sela são apresentados nas Figuras 1 e 2.

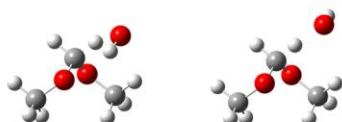
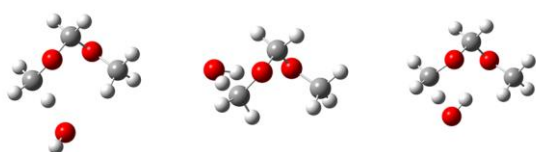


Figura 1: Pontos de sela para a reação DMM + OH → produtos, localizados em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ.

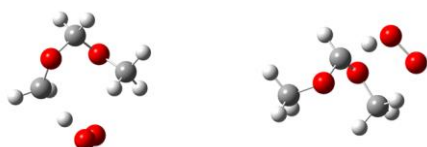


Figura 2: Pontos de sela para a reação DMM + O₂ → produtos, localizados em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ.

O diagrama de energia para a reação DMM + OH → produtos é apresentado na Figura 3. Nesta figura, as curvas em vermelho referem-se às abstrações dos hidrogênios terminais, levando aos produtos CH₂OCH₂OCH₃ + H₂O e as curvas em azul referem-se às abstrações de hidrogênio centrais, levando aos produtos CH₃OCHOCH₃ + H₂O. Nota-se que todos os canais devem contribuir para a cinética da reação global.

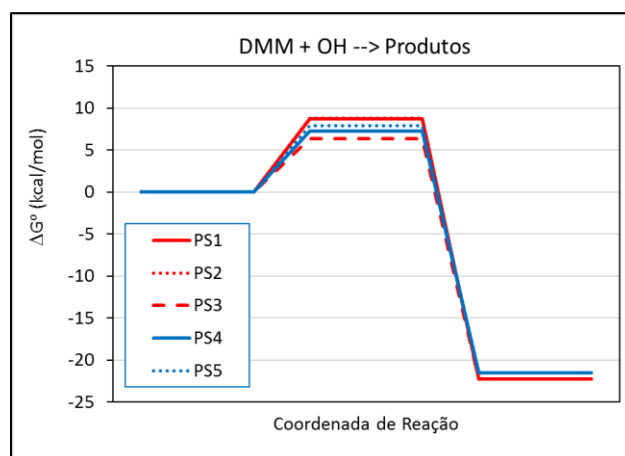


Figura 3: Diagrama de energia obtido para a reação DMM + OH → produtos em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ.

CONCLUSÕES

A cinética da reação de DMM com radicais OH deve ser modelada a partir de mecanismos de múltiplas conformações de estados de transição, uma vez que para cada canal mais de uma conformação competitiva de estado de transição é encontrada. A cinética da reação com O₂ é mais simples e trata apenas da competição entre os dois canais. Os dados obtidos são relevantes para o estudo de combustão de DMM, permitindo a avaliação de coeficientes de velocidade e também inferir acerca da iniciação do mecanismo em função da temperatura.

REFERÊNCIAS

- L. Marrodan et al. Comb Sci Technol, 2016, 188, 719 - 729.
- C. A. Daly et al. Comb Flame, 2001, 125, 1106 - 1117.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ.



On the structure of dinuclear lanthanide complexes and the selectivity towards heterodinuclear species based on molecular modeling

Keyla M. N. de Souza (PG),¹ Lucelma P. de Carvalho (PG),² Juliana A. B. da Silva (PQ),² Ricardo L. Longo (PQ)^{3*}

lucelmacarvalho@gmail.com; longo@ufpe.br

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE; ²Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru-PE; ³Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Keywords: Lanthanides, DFT, Thermochemistry, Polyhedron structure, Coordination chemistry.

INTRODUCTION

Homo- and heterodinuclear lanthanide complexes are important platforms for studying lanthanide-lanthanide (Ln-Ln) interactions and how they affect their luminescent and magnetic properties. In this context, dinuclear structures are promising designing platforms because the ion-ion and ligand-ligand, in addition to the ion-ligand, interactions can be tuned to provide unusual and new properties¹. Given the relevance of heterodinuclear complexes with symmetric or equivalent sites, $[\text{LnLn}]_s$, in ascertaining and quantifying the interactions between the lanthanide ions as well as in their potential applications, we present a computational modeling of $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_2\text{LnLn}'\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_3] \equiv [\text{LnLn}]_s$ complexes with $\text{L} = \text{F}_5\text{C}_6\text{COO}^-$ (pfb⁻) to describe the selectivity toward the heterodinuclear structure instead of the homodinuclear one, and to comprehend the origin of this selectivity based on their molecular properties. We expect that this study can provide insights into this selectivity and aid in the synthesis of new heterodinuclear compounds².

METHODS

The $[\text{LnLn}]_s$ complexes with Ln and Ln' = Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, were modeled by DFT (WB97XD, APFD, B3LYP, B3LYP-D3, and B97-D3) and Sparkle/SE (SE = AM1, PM3, and PM7) methods. The SMD approach was employed to describe the solvent effects (water).

RESULTS

The Sparkle methods underestimated the Eu-O distances in the coordination polyhedron and the APFD and WB97XD functionals were also unable to reproduce some experimental structural features³. Selectivity toward the homo- and heterodinuclear species was quantified by the Gibbs energy, where calculated values of the selectivity Gibbs energy, $\Delta_{\text{sel}}G$, as well as some other contributions are presented in Table 1.

Table 1: Calculated selectivity Gibbs energy in solution, $\Delta_{\text{sel}}G$, the gas phase selectivity enthalpy, $\Delta_{\text{sel}}H_g$, entropy, $\Delta_{\text{sel}}S_g$, electronic energy, $\Delta_{\text{sel}}E_g$, thermal corrections to the internal energy, $\Delta_{\text{sel}}U_{\text{therm}}$, and the solvation Gibbs energy variation, $\Delta\Delta_sG$, obtained for the $[\text{LnLn}]_s + [\text{Ln}'\text{Ln}]_s \rightleftharpoons 2[\text{LnLn}]_s$ reaction. All values in kJ mol⁻¹, except $\Delta_{\text{sel}}S$ in J mol⁻¹ K⁻¹, calculated at 25 °C and 1 atm, except when indicated.

Property	[EuGd] _s	[GdTb] _s	[EuTb] _s
$\Delta_{\text{sel}}E_g$	-0.27	-0.02	-26.5
$\Delta_{\text{sel}}U_{\text{therm}}$	-0.15	-0.08	0.25
$\Delta_{\text{sel}}U_{\text{therm}}^{\text{a)}$	-0.14	0.07	0.20
$\Delta_{\text{sel}}U_{\text{therm}}^{\text{b)}$	0.37	0.34	-0.64
$\Delta_{\text{sel}}H_g$	-1.04	-0.97	-6.45
$\Delta_{\text{sel}}S$	-23.51	-23.14	-25.66
$\Delta_{\text{sel}}S^{\text{a)}$	1.60	0.84	-5.15
$\Delta_{\text{sel}}S^{\text{b)}$	-0.08	-0.08	0.52
$\Delta\Delta_sG$	-6.78	-7.22	1.62
$\Delta_{\text{sel}}G$	-0.18	-0.42	-16.9
$\Delta_{\text{sel}}G$ (80 °C)	1.10	0.85	-15.5

^{a)} Disregarding the lowest 38 vibrational modes ($\tilde{\nu} < 100 \text{ cm}^{-1}$).

^{b)} Disregarding the lowest 176 vibrational modes ($\tilde{\nu} < 620 \text{ cm}^{-1}$).

CONCLUSIONS

The driving force for the selectivity toward the $[\text{EuTb}]_s$ complex was the reaction (electronic) energy, whereas the solvation and entropic contributions were the most relevant for the reaction involving the formation of $[\text{EuGd}]_s$ and $[\text{GdTb}]_s$. These results provide guidelines for the rational design and synthesis of new heterodinuclear lanthanide complexes with identical coordination sites.

REFERENCES

- C.K. Oliveira, V.P. de Souza, L.L. da Luz, J.R.M. Vicenti, R.A. Burrow, S. Alves Jr., R.L. Longo, I. Malvestiti, *J. Lumin.*, 2016, 170, 528–537.
- K. M. N. de Souza, L. P. de Carvalho, J. A. B. da Silva, R. L. Longo, *Inorg. Chim. Acta*, 2019, 494, 65–73.
- A.S. Kalyakina, V.V. Utochnikova, I.S. Bushmarinov, I.V. Ananyev, I.L. Eremanenko, D. Volz, F. Ronicke, U. Schepers, R.V. Deun, A.L. Trigub, Y.V. Zubavichus, N.P. Kuzmina, S. Brase, *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 17921–17932.

ACKNOWLEDGEMENTS

UFPE, CAPES, PDSE/CAPES, CNPq, FACEPE.



Validação de estudos *in silico* de derivados 2-amino-tiofênicos potencialmente ativos contra HIV-1 pela síntese e testes biológicos *in vitro*

Alex France Messias Monteiro (PG)¹, Marcus Tullius Scotti (PQ)¹, Luciana Scotti (PQ)¹

¹ Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências da Saúde. Centro, 50670-910, João Pessoa, PB, Brasil.

Luciana.scotti@gmail.com

Palavras Chave: derivados tiofênicos, HIV, enzimas, docking molecular, *in vitro* e *in silico*.

INTRODUÇÃO

O HIV (Human Immunodeficiency Virus) acomete milhares de pessoas todos os anos, de acordo com a Organização Mundial de Saúde em 2017 mais de 37 milhões de pessoas estão infectadas no mundo, os quais estão incluídos indivíduos de ambos os sexos e de todas as faixas etárias [1]. O HIV apresenta três proteínas fundamentais envolvidas diretamente em seu ciclo de vida, a transcriptase reversa [2].

MÉTODOS

180 compostos foram submetidos a um modelo de predição de atividade anti-HIV desenvolvido no KNIME, assim como para a predição da absorção e permeabilidade intestinal.

A taxa de absorção por via oral foi calculada com base na área de superfície topológica total e os riscos de mutagenicidade e carcinogenicidade para cada um dos doze compostos ativos segundo o modelo. Os metabólitos hepáticos preditos computacionalmente também foram submetidos a predição dos riscos de citotoxicidade.

Foi realizado o docking molecular, ancorando os doze compostos a protease (PDB ID 6DIF), integrase (PDB ID 1QS4) e transcriptase reversa (PDB ID 3LP0) através do software Molegro Virtual Docker 6.0 (MVD).

Dos doze compostos 3 precisaram ser sintetizados, depois foram incorporados ao meio contendo células Jurkat infectadas por HIV-1 e o percentual de redução da infecção foi obtido através da citometria de fluxo, os testes *in vitro*.

RESULTADOS

12 das 180 moléculas foram aprovadas no modelo de predição de atividade biológica, nos modelos de absorção e permeabilidade intestinal, apresentaram bons valores de taxa de absorção oral,

não apresentaram riscos de citotoxicidade (mutagênico e carcinogênico), não apresentaram metabólitos tóxicos com alto ranking no metabolismo hepático, boas interações e valores de energia total ligante-receptor.

Além dos ensaios computacionais foram realizados dois ensaios biológicos, o primeiro foi de viabilidade celular, no qual os dez compostos apresentaram %toxicidade inferior a 8% e três foram inferiores a 23%.

Como resultados dos testes de atividade anti-HIV, dados foram gerados pela citometria de fluxo que comprovou que 1µL de uma solução de 10mM de cada amostra foram capazes de reduzir 47% a 52% de células infectadas em um período de 48h.

CONCLUSÕES

Os resultados das ferramentas *in silico* empregadas nessa pesquisa demonstraram-se confiáveis, com base na validação dos ensaios biológicos *in vitro* realizados.

Com relação ao ensaio biológico anti-HIV o controle usado foi o AZT que apresentou redução média cerca de 63% em 48h, através dos dados de citometria as doze amostras apresentaram faixa percentual de redução próximas ao controle (47% a 52%) o que sugere o potencial efeito contra HIV desses compostos.

REFERÊNCIAS

1. Association BHI V. UK national guidelines for HIV testing. Public Health. 2019;
2. Alves JH, Dias CA, Avanz SA, Rodrigues SM. Protocolos e classes de fármacos utilizados no tratamento preventivo da transmissão vertical do HIV. Anais. 2019;1-15.

AGRADECIMENTOS

UFPB, CNPq, CAPES, Laboratório de Síntese e Vetorização de Moléculas (UEPB), Biologia Celular do Sistema Imune (ICB-USP)



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

ON THE THERMODYNAMICS, STRUCTURE AND DYNAMICS PROPERTIES OF THE MIXTURE OF [BMIM][TFSI] IONIC LIQUID AND WATER

Gabriel J. C. Araujo^{1*} (PG), Tuanan C. Lourenço¹ (PG), Luciano T. Costa¹ (PQ)

ltcosta@id.uff.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil

MolMod-CS, Department of Physical Chemistry

Palavras Chave: *Ionic Liquids, Aqueous Solution, Molecular Dynamics*

INTRODUÇÃO

Ionic Liquids (ILs) are a class of organic salts with a melting point below 100 °C. The term “designer solvents” is attributed to these compounds by the possibility of adapting their physicochemical properties by combining different ions. Besides the electrostatic nature of IL, the formation of hydrogen bonds between its ions as well as water plays an important and complex function in nanostructural ordering, micelles formation, stabilization of intermediates and dissolution of substrates such as cellulose, having also a particular importance in corrosion process. It is relevant, therefore, to understand how the interaction between these two species occurs and the consequence of their effects on the physicochemical properties of the system.

MÉTODOS

Due to the facility of correlating structural effects and thermodynamic properties, Molecular Dynamics (MD) technique has been widely used for this type of study. In the present work, studies by MD simulations of the physical-chemical, structural and dynamical properties of pure Ionic Liquid [BMIm][TFSI] and in aqueous system with different water fractions (from 5% to 95%) were performed. All MD simulations were carried out using the GROMACS package. To build the starting configurations we have used the Packmol program, and for post-processing analysis the Gromacs tools and “home made” scripts. Uncorrelated configurations in energy were extracted from MD simulations based on a sampling technique and submitted to the quantum chemistry calculations in order to generate the wave functions that are analyzed by AIMAll package, a software for Atoms in Molecules analysis.

RESULTADOS

Density, diffusivity coefficients, distribution functions and surface tension are the parameters calculated in order to evaluate the effects produced by the mixing

of water and IL. It was possible to observe a sudden change in the thermodynamic and structural properties of the system around 80% of water content evidencing a regime change in the system, Figure 1.

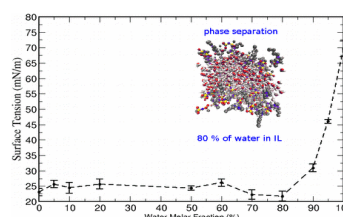


Figure 1. Calculated surface tension for each water content with the inset representing the snapshot of the simulation box highlighting the phase separation at 80% of water.

We also used quantum calculations and the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) to better understand the intermolecular hydrogen bonding interactions within the system.

CONCLUSÕES

The obtained results help to understand the fluidization capacity and weakening of the interionic network promoted by the addition of water in the system. It also reproduces the formation of aggregates in high water contents due to the hydrophobic nature of the IL studied.

REFERÊNCIAS

- ¹ Science, v. 302, p.792–793, 2003.
- ² Journal of Computational Chemistry, v. 30, p. 2157-2164, 2009.
- ³ GROMACS User Manual version 5.1.1, 2015.
- ⁴ KEITH, T. A. AIMALL (Version 17.11.14), TK Gristmill Software, Orverlan Park KS, USA (aim.tkgristmill.com), 2017.

AGRADECIMENTOS

UFF, CNPq, CAPES, FAPERJ e FINEP (CENAPAD), Cluster OSCAR, Computação UFF.

Estudo da transição $S_1 \leftarrow S_0$ de um derivado do dicetopirrolopirrol em meio líquido

Luis O. de Araujo (PG),^{1*} Alfredo L. Neto (PG),¹ Lucas Scalon (PG),² Paula C. Rodrigues (PQ),¹ Rafael C. Barreto (PQ),³ João B. Floriano (PQ).¹

luisaraujo@alunos.utfpr.edu.br; luisaraujo@alunos.utfpr.edu.br

¹Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR; ²Departamento de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP; ³Departamento Acadêmico de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR.

Palavras Chave: Dicetopirrolopirrol, Fotofísica, Estrutura Eletrônica.

INTRODUÇÃO

Dicetopirrolopirróis (DPPs) são uma classe de corantes orgânicos muito utilizados em diversas aplicações industriais, com elevada importância no campo da optoeletrônica^{1,2}. A maioria das caracterizações ópticas destes materiais são realizadas na presença de solventes, os quais podem influenciar, significativamente, seu espectro UV-VIS. Dessa forma, a simulação computacional de espectros dos DPPs só é comparável com os resultados experimentais quando consideram-se os efeitos da solvatação. Este trabalho investigou a transição $S_1 \leftarrow S_0$ da molécula 2,5-bis(hexil)pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4(2H,5H)-diona (DPP2T) em clorofórmio (CHCl_3), incluindo a sua estrutura vibrônica.

MÉTODOS

Para o cálculo do espectro referente à transição eletrônica $S_1 \leftarrow S_0$ do DPP2T, sua geometria foi otimizada nos níveis M06/6-31G(d,p)/PCM(CHCl_3) e TDM06/6-31G(d,p)/PCM(CHCl_3), respectivamente, nos estados eletrônicos S_0 e S_1 , calculando-se seus modos normais de vibração nos mesmos níveis de teoria. Fazendo o uso da aproximação de Franck-Condon (FC), o espectro eletrônico foi computado e convolucionado com funções gaussianas, cujo parâmetro de alargamento (σ) foi igual a 0.05 eV. Os cálculos foram realizados utilizando os programas Gaussian09 e FCclasses. Para comparação, o espectro experimental foi medido a uma concentração do soluto igual a 0.01 mg/mL, em clorofórmio (CHCl_3).

RESULTADOS

A Figura 1 compara o espectro teórico do DPP2T com o experimental. O espectro teórico foi deslocado em 0.18 eV. Como pode ser visto, a transição 0-0 é a mais intensa, indicando que as posições de equilíbrio das superfícies de energia potencial aqui consideradas estão muito próximas entre si. A segunda transição mais intensa envolve um *overtone*

cujos modo normal 152 do estado S_1 é excitado por um quanta de energia. Tal modo envolve, singularmente, um movimento de estiramento simétrico das ligações da porção aromática da molécula, não sendo observadas contribuições significativas dos substituintes hexila laterais ou dos demais átomos de hidrogênio da espécie considerada.

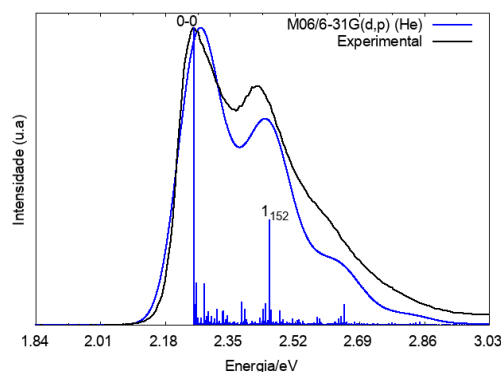


Figura 1. Espectro da molécula DPP2T. “ n_m ” representa o estado vibrônico final que possui n quanta associados ao modo normal m .

CONCLUSÕES

Com base nos dados aqui apresentados, nota-se que o espectro experimental do DPP2T possui seu formato característico devido, essencialmente, à transição 0-0 e ao *overtone* caracterizado por um estiramento simétrico das ligações de sua porção aromática. Isso sugere que modificações estruturais relacionadas a este esqueleto π -conjugado, possivelmente, alterem a forma do espectro observado, podendo culminar na melhoria das propriedades fotofísicas do cromóforo para as mais diversas aplicações.

REFERÊNCIAS

- Q. Sanyin, H. Tian, Chem. Commun., 2012,48, 3039-3051.
- M. Grzybowski, D. Gryko, Adv. Opt. Mat., 2015, 3, 280-320.

AGRADECIMENTOS

CAPES, UTFPR (CCCT).



Elucidação da estereo química de um derivado do safrol através de cálculos de RMN de ^{13}C e ^1H usando DFT e a técnica DP4

Luiz E. G. Cruz (IC),^{1*} Raquel F. Vilela (PG),¹ Helivaldo D. S. Souza (PG),¹ Kelyonara M. S. Assis (PG),¹ Bruno F. Lira (PG),¹ Petrônio F. A. Filho (PQ),¹ Gerd B. Rocha (PQ).¹

luiz_eduardo_gc@hotmail.com

¹Chemistry Department, University Federal of Paraíba, João Pessoa-PB.

Palavras Chave: NMR, DP4, DFT.

INTRODUÇÃO

Ímidas cíclicas derivadas do safrol são drogas com uma ação antifúngica. Além dessa característica, estudos tem demonstrado que novas moléculas derivadas do safrol têm apresentado importantes ações biológicas como antibactericida, anti-inflamatória, anticancerígena e analgésica [1]. Um importante ponto é que já são conhecidas rotas de síntese de compostos desse tipo [2]. Muitas vezes o produto obtido é fruto de uma mistura de estereoisômeros e identificar quais estereoisômeros estão presentes na mistura é de grande importância para estudos futuros de novas drogas derivadas do safrol. O uso de técnicas de RMN aplicadas a misturas por si só não são capazes de identificar quais estruturas foram obtidas na síntese, mas através de cálculos computacionais de RMN e análises estatísticas [3], seus resultados servem de referência, contribuindo para elucidação das estruturas presentes no produto da síntese.

MÉTODOS

Nosso objetivo aqui foi o de identificar quais estereoisômeros estavam presentes na síntese do composto que se encontra na Figura 1, uma molécula derivada do safrol. Assim, fizemos uso do software Marvin Sketch para gerar os estereoisômeros possíveis (8 no total). Em seguida, realizamos o protocolo delineado em [3]: (i) otimização das estruturas com o funcional B3LYP, (ii) cálculos de predição de RMN com o funcional MPW1PW91, através do método GIAO e (iii) cálculos de energia livre da estrutura otimizada utilizando o funcional M06-2X. Nas três etapas foi utilizado o solvente implícito DMSO através do modelo implícito PCM e, para todos os cálculos, foi usada o conjunto de base cc-pVTZ. Em seguida, foram comparados os resultados experimentais e teóricos fazendo uso do *applet* DP4. A técnica DP4 calcula a probabilidade de cada possível estereoisômero, fazendo uso de uma distribuição t dos dados e a correlação dos deslocamentos químicos preditos de ^{13}C e ^1H para apontar os estereoisômeros mais prováveis.

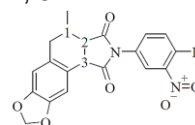
RESULTADOS

Os resultados apontaram que a mistura que foi sintetizada contém os estereoisômeros 1 (SRR) e 2 (RSS), pois ambos têm os menores valores de energia livre e maiores valores de probabilidade DP4. Todos os demais estereoisômeros tiveram valores nulos de probabilidade calculada quando são usados os dados de deslocamentos de ^{13}C e ^1H , tanto os experimentais quanto os que foram calculados.

Tabela 1. Estereoisômeros com seus respectivos valores de probabilidade DP4, energia livre e as configurações dos estereocentros, respectivamente 1, 2, 3.

Estereoisômero	DP4 (%)	ΔG (kJ/mol)
1 (SRR)	49,9	0,026
2 (RSS)	50,1	0,000
3 (RRR)	0,0	6,432
4 (SSR)	0,0	34,368
5 (SSS)	0,0	6,432
6 (SRS)	0,0	30,767
7 (RRS)	0,0	34,342
8 (RSR)	0,0	32,110

Figura 1. Estrutura com seus estereocentros definidos como 1, 2, 3.



CONCLUSÕES

Os estereoisômeros mais estáveis foram os estereoisômeros 1 e 2. Isto indica fortemente que esse estão majoritariamente presentes na mistura que foi obtida como produto de reação de síntese do composto mostrado na figura 1.

REFERÊNCIAS

- Mahle, F.; Guimarães, *et al.* Eur. J. Med. Chem. 2001, 45, 4761.
- Hudson, B. J. F.; Robinson, R.; J. Chem. Soc. 1941, 715.
- Ermanis, K.; Parkes, K. E.; Agback, T.; Goodman, J. M.; Org. Biomol. Chem. 2019, 17, 5886.

AGRADECIMENTOS

UFPB, CNPq, CAPES, FACEPE, CENAPAD/SP

Análise do modo de ligação dos peptídeos natriuréticos NP2Casca e Lebetina no sítio ativo da enzima neprilisina humana

Luiz Felipe G. R. Ferreira (PQ),^{1*} Regina S. Aires (PQ),² Ana D. O. da Paixão (PQ),² Marcelo Z. Hernandez (PQ).¹

felzrt@gmail.com

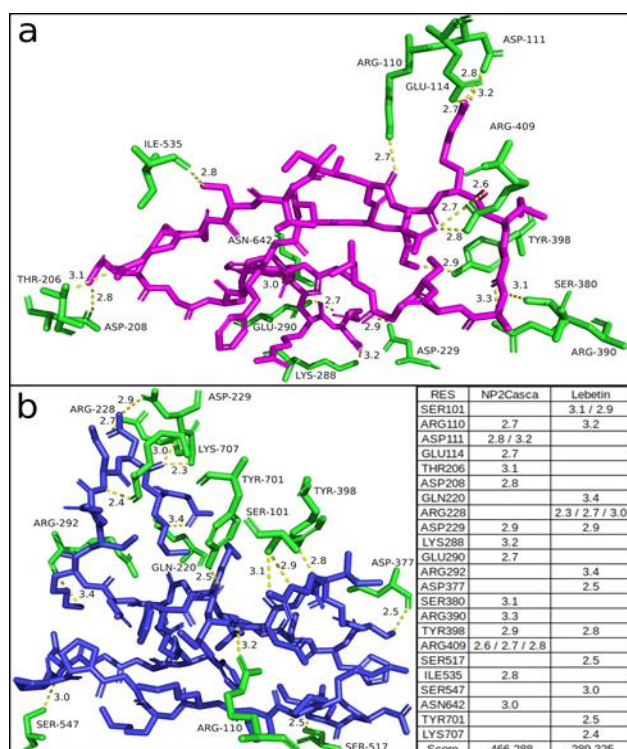
¹Departamento de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE; ²Departamento de Fisiologia e Farmacologia, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE

Palavras Chave: Neprilisina, Peptídeos natriuréticos, Lebetina, NP2Casca, Modelagem molecular, Docking molecular.

INTRODUÇÃO

Os peptídeos natriuréticos (PNs) fazem parte de uma família de hormônios derivados do cérebro, coração, vasos e rins. A principal função destes PNs é regular o volume extracelular através de mecanismos vasculares, levando ao efeito de natriurese. Ocorre que, ao sofrerem hidrólise por endopeptidases como, por exemplo, a neprilisina (NEP), os PNs endógenos de mamíferos possuem meia-vida muito curta, entre 2 e 4 minutos¹. Porém, muitos PNs oriundos de répteis possuem caudas N e C-terminais estendidas, o que confere maior resistência à hidrólise por NEP². Dentre estes PNs oriundos de répteis, estão a lebetina 2 e o NP2Casca, pertencentes a *Macrovipera lebetina* e *Crotalus durissus cascavella*, respectivamente. Assim, este presente trabalho tem como objetivo mapear o modo de ligação e as possíveis interações intermoleculares que ocorrem entre cada um destes PNs e a NEP.

RESULTADOS



MÉTODOS

As estruturas tridimensionais da enzima NEP e do PN Lebetina 2 foram obtidas no banco de moléculas PDB (rcsb.org), sob os códigos 2QPJ e 1Q01, respectivamente. Para o PN NP2Casca, realizou-se modelagem por homologia, utilizando a ferramenta SWISS-MODEL (swissmodel.expasy.org). O modelo do NP2Casca foi construído utilizando a estrutura tridimensional da Lebetina 2, possuindo 50% de identidade de sequência. Além disto, estes PNs têm em comum 13 dos 17 aminoácidos presente nos anéis (CFG*K*DRIG**SGLGC). Os cálculos de docking molecular foram realizados utilizando o módulo FlexPepDock do framework Rosetta (rosettacommons.org), usando os parâmetros padrão recomendados. As imagens foram geradas utilizando o programa Pymol (pymol.org).

CONCLUSÕES

Ao comparar as pontuações das soluções de docking (rosetta score) destes dois PNs na NEP, observou-se que o NP2Casca (score: -466,288) apresentou uma maior afinidade predita pela NEP do que a lebetina (score: -289,325). Ao observar as interações intermoleculares, identificou-se um número maior de ligações de hidrogênio sendo realizados entre o NP2Casca e a NEP (17), do que entre a lebetina e a NEP (15). Destas ligações de hidrogênio, 10 ocorreram com o anel PN da NP2Casca e apenas 7 com o anel da lebetina. Em ambos os casos, 3 das ligações ocorreram com aminoácidos não idênticos. Estas diferenças de modo de ligação podem estar por trás da diferença de afinidade predita destes dois PNs pela NEP.

REFERÊNCIAS

- VINK et al. Natriuretic peptide drug leads from snake venom. *Toxicol.* v. 59, n. 4, p. 434-45, 2012.
- CHEN H. H.; LAINCHBURY J. G.; BURNETT J. C. JR. Natriuretic peptide receptors and neutral endopeptidase in mediating the renal actions of a new therapeutic synthetic natriuretic peptide dendoaspis natriuretic peptide. *J Am Coll Cardiol.* v.40, p. 1186-91, 2002.

AGRADECIMENTOS

UFPE, FACEPE



Calibration of Range-separated Exchange Density Functionals for Indirect Spin-Spin Coupling Constant Calculations

Luiz Felipe Guain Teixeira (PG),¹ Lucas Colucci Ducati (PQ).^{1,*}

lfquaint@iq.usp.br; ducati@iq.usp.br

¹Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo, Brazil.

Keywords: DFT; NMR; Indirect Spin-Spin Coupling Constant; Benchmark

INTRODUCTION

The use of computational methods in order to compute NMR parameters can be challenging. Although Coupled Cluster and MCSCF calculations are the most accurate methods to evaluate magnetic properties, they can be applied only for small molecular systems due to high computational cost. On the other hand, DFT methods are the only ones that large molecules can be treated, so that there is an interest to improve approximations to calculate coupling constants with high accuracy.^{1,2,3} Previous studies compared some DFT accuracy considering specific types of spin-spin couplings,^{4,5,6,7} but there is no DFT reliable for all types of NMR coupling constants. Therefore, some benchmark studies have been reported in order to find the DFT with best accuracy for NMR properties.⁸

COMPUTATIONAL DETAILS

Initially this work evaluated 26 DFTs precision on a set containing HF, CO, H₂O, NH₃, BF₃, BHF₂, F₂O, PH₃, PF₃, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ and C₂H₆ indirect spin-spin coupling constants. Strategies as varying the percentage of Hartree-Fock orbital exchange (E_x^{HF}), as well as combining exchange and correlations functionals, were used. For some range-separated exchange (RSE) functionals (CAM-B3LYP and ω B97 family), the percentage of E_x^{HF} varies with interelectronic distance, and different parameters must be adjusted. Best DFT results were compared with SOPPA(CC2) and SOPPA(CCSD) methods.

RESULTS

Overall, functionals as BHandH, B1B95 50% E_x^{HF} , B971 50% E_x^{HF} , B972 40% E_x^{HF} and B98 50% E_x^{HF} had a good precision for experimental geometries. Thus, increasing the percentage of E_x^{HF} in DFTs (except for BHandH) has led to more accurate set precision. An increase of α (short-range), β (long-range) or γ (variation rate) parameters for CAM-B3LYP, ω B97, ω B97X and ω B97XD has provided more accurate results, when E_x^{HF} percentage is increased. Mean absolute percentage deviation (MAPD) values obtained with modified RSE functionals have the same quality as those obtained for best modified hybrid DFTs. RSE versions of BB95 and SLYP functionals shows good accuracy using α as 40% and $\alpha+\beta$ as 100%, and γ around 0.3-0.4, as

depicted in Figure 1. RSE functionals are closer to an exact functional behavior according to Janak's theorem, and do perform as good as SOPPA methods.

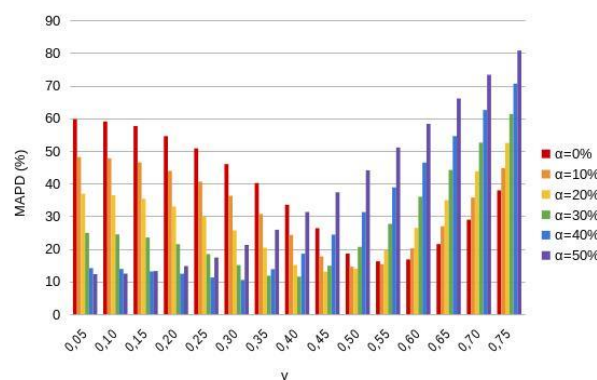


Figure 1. MAPD values obtained for RSE-SLYP using different values of α and γ ($\alpha+\beta$ fixed at 100% for this graph).

CONCLUSIONS

An increase in the E_x^{HF} percentage of literature DFTs can improve significantly the prediction of spin-spin coupling constants. RSE functionals provide accurate results as well as they have a more exact behavior. Using modified functionals can lead to more accurate results, even considering geometry optimization.

REFERENCES

- 1 T. Helgaker, M. Watson, and N. C. Handy, J. Chem. Phys. 113 (2000) 9402.
- 2 V. Sychrovsky, J. Grafenstein, and D. Cremer, J. Chem. Phys. 113 (2000) 3530.
- 3 J. Autschbach, and T. Ziegler, J. Chem. Phys. 113 (2000) 936.
- 4 S. N. Maximoff, J. E. Peralta, V. Barone, and G. Scuseria, J. Chem. Theory Comput. 1 (2005) 541.
- 5 J. I. Melo, M. C. R. de Azua, J. E. Peralta, and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 123 (2005) 204112.
- 6 V. G. Malkin, O. L. Malkina, and D. R. Salahub, Chem. Phys. Lett. 221 (1994) 91.
- 7 T. Keal, T. Helgaker, P. Salek, and D. Tozer, Chem. Phys. Lett. Phys Lett 425 (2006) 163.
- 8 T. Kupka, M. Nieradka, M. Stachów, T. Pluta, P. Nowak, H. Kjaer, J. Kongsted, and J. Kaminsky, J. Phys. Chem. A 116 (2012) 3728.

ACKNOWLEDGEMENTS

FAPESP (grant #2016/19365-7), CNPq, CAPES, USP.



A ligação química e a tabela periódica: dos orbitais moleculares à formação de bandas

Gabriel F.S. Fernandes (PG),¹ Leonardo A. Cunha (PG),¹ Luiz F. A. Ferrão (PQ).^{1*}

ferrao@ita.br

¹Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos - SP

Palavras Chave: Estrutura Eletrônica, Ordem de ligação, Propriedades Periódicas, Ensino.

INTRODUÇÃO

A ligação química desempenha um papel central na descrição das propriedades de moléculas e sólidos, governando as características mecânicas, elétricas, catalíticas e optoeletrônicas dos materiais. Devido a essa importância indiscutível, uma descrição adequada da quebra e formação das ligações é necessária, sendo obtida por meio da resolução da equação de Schrödinger do sistema, empregando a teoria orbital molecular (em átomos/ moléculas) ou a teoria da bandas (em sólidos).¹ No entanto, conectar esses conceitos aparentemente diferentes não é uma tarefa fácil para estudantes de graduação e pós-graduação. No presente trabalho teórico, o arcabouço e a maquinaria dos orbitais moleculares foram utilizados para entender tal relação e para explicar qualitativamente o estado padrão dos elementos químicos e algumas propriedades dos materiais resultantes, podendo ser base de material didático em disciplinas de físico-química e ciências dos materiais na graduação e pós-graduação.

MÉTODOS

Neste trabalho se discute uma abordagem didática para apresentar a ligação química em aglomerados homonucleares, com foco na descrição da estabilidade em função do número de átomos. Como ferramenta, foram utilizados conceitos básicos em mecânica quântica que são costumeiramente apresentados em disciplinas de físico-química: 1) **sobreposição espacial** entre duas nuvens eletrônicas, que leva à **separação de energia** dos níveis disponíveis; 2) **orbitais moleculares** construídos a partir da combinação linear de orbitais atômicos; 3) A **ordem de ligação** para prever a estabilidade das moléculas,² definida como a diferença entre o número de elétrons em OM ligantes e antiligantes em relação ao sistema de referência.

RESULTADOS

O 1º objeto de estudo é um sistema formado por átomos de hidrogênio com a seguinte pergunta: a partir da Estrutura eletrônica do átomo e das ferramentas citadas anteriormente, é possível prever como se apresentará na natureza (em baixa pressão

e temperatura) um sistema formado por um mol de átomos de H? Outra pergunta, mais simples, é o que acontece com os níveis de energia de um sistema formado por n átomos de hidrogênio conforme as densidades eletrônicas dos átomos se sobrepõem no espaço. Para esta última, é possível mostrar a formação de uma banda de energia conforme o número de átomos no sistema cresce, sendo que a ocupação desta banda fornece as propriedades de tal sistema, que seria metálico. No entanto, levando em consideração a ordem de ligação, é possível mostrar que tal sistema não é favorecido, permitindo uma resposta à pergunta original, o hidrogênio deve se apresentar na forma diatômica. Neste primeiro exemplo, fica evidente que a formação de uma banda metálica não constitui absurdo, contanto que a condição de sobreposição espacial fosse garantida, o que ocorre em sistemas com elevadíssima pressão, como no núcleo de gigantes gasosas, onde o hidrogênio se apresenta na forma metálica. Tal análise é expandida para elementos representativos em toda a tabela periódica, incluindo diferenças entre o hidrogênio e metais simples, as consequências de se ter elétrons ocupando orbitais com momento angular no grupo principal ou nos metais de transição, discutindo as principais propriedades do sistema em cada caso. Por fim, o trabalho discute as tendências em função do período da tabela periódica, permitindo uma visão global da ligação química dos elementos e servindo como ponto de partida na discussão das propriedades e no *design* de novos materiais.

CONCLUSÕES

O presente estudo envolve um conteúdo didático inovador em físico-química, ocupando uma lacuna entre os tópicos “orbitais moleculares” e “sólidos”, apresentando uma ligação direta entre estes.

REFERÊNCIAS

- ¹E. A. Smart, Lesley E. Moore, Solid state chemistry: an introduction, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 2005.
- ²J. Autschbach, J. Chem. Educ., 2012, 89, 1032–1040.

AGRADECIMENTOS

FAPESP processo 2018/22669-3, CNPq processos 309051/2016-9 and 406107/2016-5.



Efeito da substituição isotópica nas constantes de velocidade da reação de abstração de hidrogênio do metanoato de metila por O (³P)

Maiara Oliveira Passos (PG),^{1*} Igor Araújo Lins (PG),¹ Tiago Vinícius Alves (PQ).¹

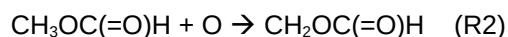
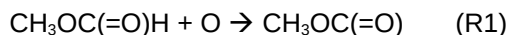
maipassos05@gmail.com;

¹Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA

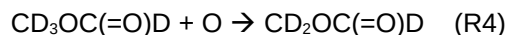
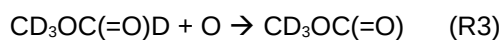
Palavras Chave: Estado de transição, TST, combustão, DFT, benchmark

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, uma série de investigações teóricas e experimentais dos mecanismos de oxidação do metanoato de metila (MM) foram realizadas. [1,2] Considerando a estrutura molecular do MM, nota-se duas posições diferentes em que a abstração do hidrogênio pode ocorrer:



Em estudos de reações envolvendo a transferência protônica, o efeito isotópico cinético apresenta considerável importância para a compreensão do efeito não-dinâmico de tunelamento quântico em $k(T)$. Dentro deste contexto, este trabalho tem como principal objetivo a determinação das constantes de velocidade térmica para as reações isotopicamente substituídas, definidas pelas reações (R3) e (R4):



MÉTODOS

Numa primeira etapa, para a validação da metodologia a ser adotada na determinação das constantes de velocidades térmica, foi construído um *benchmark* energético avaliando o desempenho de uma serie funcionais/bases atômicas, frente à aproximação altamente correlacionada CCSD(T)/aug-cc-pVnZ ($n = \text{D, T e Q}$). O nível de com o menor erro absoluto médio foi BB1K/maug-cc-pVTZ. No aspecto da cinética e dinâmica química, as constantes de velocidade térmica foram determinadas utilizando as aproximações TST, CVT e CVT/SCT numa ampla faixa de temperaturas ($T = 250 - 2000 \text{ K}$). Todos os cálculos foram realizados utilizando os programas GAUSSIAN 09, GAUSSRATE e POLYRATE.

RESULTADOS

A Figura 1 ilustra um *plot* de Arrhenius com os valores das constantes de velocidade globais determinadas por diferentes aproximações cinéticas. A baixas temperaturas, o efeito isotópico cinético encontrado pela aproximação TST foi consideravelmente maior comparativamente às obtidas pelas aproximações CVT e CVT/SCT. A 250 K, por exemplo, o efeito isotópico obtido para a TST foi de 12,46, enquanto que para abordagens CVT e CVT/SCT foram de 2,60 e 6,26, respectivamente.

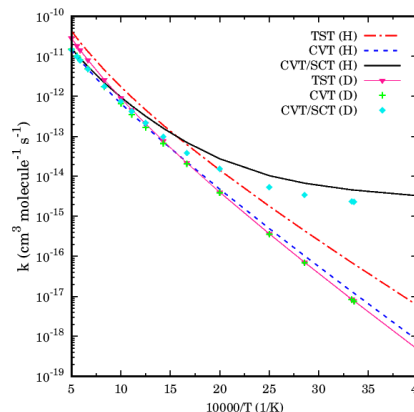


Figura 1: Constantes de velocidade térmica obtidas com as aproximações TST, CVT e CVT/SCT para as reações (R1) - (R4).

CONCLUSÕES

Neste estudo, o efeito isotópico cinético, para as reações propostas, foi determinado por diferentes abordagens cinéticas. Os resultados obtidos neste trabalho constituem os mais completos até o presente momento.

REFERÊNCIAS

1. E. Carvalho e O. Roberto-Neto, J. Comput. Chem., 2018, **39**, 1424.
2. S. Dooley et al., Int. J. Chem. Kinet., 2010, **42**, 527.

AGRADECIMENTOS

À UFBA pela infraestrutura e, ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

QMLMaterial: A Quantum Machine Learning Software for Material Design

¹**Maicon Pierre Lourenço (PQ)**, ^{2,4}**Maurício Chagas da Silva (PQ)**, ¹**Evandro Messias (IC)**, ¹**Alexandre dos Santos Anastácio (PQ)**, ^{3,4}**Andreia Rosa (PQ)** and ⁴**Thomas Frauenheimer (PQ)**.

*maiconpl01@gmail.com

¹Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre/ES; ²Max-Planck-Institute for Structure and Dynamics of Matter, Hamburg/Germany; ³Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia/GO; ⁴Bremen Center for Computational Materials Science, University of Bremen, Bremen/Germany.

Keywords: Machine Learning, Adaptive Design, Bayesian Optimization, DFT.

INTRODUCTION

Designing non-stoichiometric materials with enhanced properties is challenging due to the plethora of chemical possibilities. In this work, it is presented the QMLMaterial software, which implements an Adaptive Design (AD) framework to model defects features in materials from first principle calculations. As a benchmark, the code has searched for the lower energy candidates and configurations of a substitutional defect in goethite $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{OOH}^{\text{(A)}}$. The Band Gap (BG) and total magnetization were also optimized.

METHODS

Assisted by Artificial Neural Network and the Efficient Global Optimization (EGO)^(B) method, new defects arrangements are searched and the aimed property is optimized. The design cycle as implemented in the QMLMaterial is presented in Fig. 1. The Acquisition Function (based on the Expected Improvement, EI) suggests the non-observed structural defect to be computed in each cycle and it continues until the property is achieved.

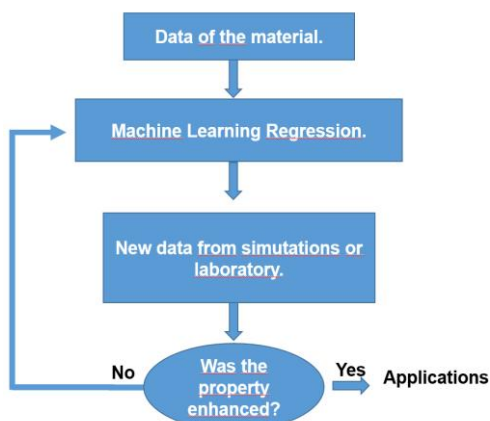


Figure 1. Adaptive design cycle.

RESULTS

With few cycles (less than 11 % of the full configuration size), it is possible to find the optimal property by using the EI to guide (exploration) and minimize the energy or optimize the BG (Fig. 2).

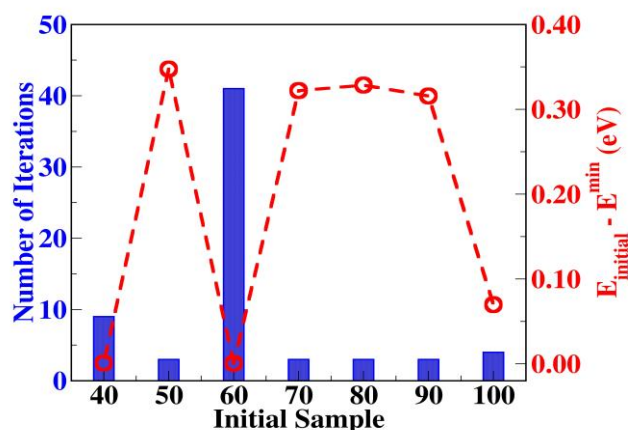


Figure 2. Performance of the EGO in the energy minimization for different initial samples.

CONCLUSIONS

The QMLMaterial software can be used to optimize the property of interest by taking into account the defect positions into the unit cell. The code was applied in the investigation of goethite defects distribution and its response in its stability and BG. The optimization of the objective function was achieved with few computed data, highlighting the AD strategy is useful to model huge chemical space with reasonable computational resources.

REFERÊNCIAS

^(A)Yue, *Green Recycling of Goethite and Gypsum Residues in Hydrometallurgy with $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles: Application, Characterization, and DFT Calculation*; Sustainable Chemistry & Engineering, 7, 6821, (2019).

^(B)Jones et al., *Efficient Global Optimization of Expensive Black-Box Functions*, Journal of Global Optimization, 13, 445, (1998).

AGRADECIMENTOS

FAPES, CNPq, CAPES, CENAPAD-SP.



How could computational chemistry aid in the design of new fuels?

Marcelo A.P. Pontes (PG),¹ Francisco B.C. Machado (PQ),¹ Orlando Roberto-Neto (PQ),² Luiz F.A. Ferrão (PQ).^{1*}

marcelop@ita.br; ferrao@ita.br

¹Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos-SP;

²Divisão de Aerodinâmica e Hipersônica, Instituto de Estudos Avançados, São José dos Campos-SP.

Keywords: Soot Precursors, Farnesane, *n*-Dodecane, DFT, Hydrogen Abstraction, Rate Laws.

INTRODUCTION

The replacement of liquid petroleum-based fuels by renewable alternatives has an increased interest, since the emission of pollutants are the main concern. The soot formation could be avoided by changing the combustion reaction mechanism, either by directly modifying combustion parameters or by changing the structure of the starting fuel¹.

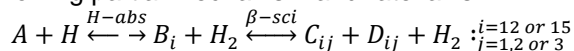
In this work, thermodynamic and kinetic properties of initial elementary reactions of the kerosene fuel (*n*-dodecane) and biofuel (farnesane) were studied in order to evaluate the differences of the soot precursor species formed from these two fuels.

METHODS

The M06-2X and the maug-cc-pVTZ basis set as implemented in Gaussian 09 program were used to calculate thermodynamic properties of several hydrogen abstraction reactions and β -scission reactions of *n*-dodecane (C₁₂H₂₆) and farnesane (C₁₅H₃₂) molecules. Rate constants were calculated using the TST method with Wigner tunneling corrections. Kinetics parameters were obtained by fitting the three-parameter Arrhenius equation from 800 K to 1200 K.

RESULTS

The molar fractions were calculated considering the following partial mechanism and rate laws:



$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[H]}{dt} = - \sum_{i=1}^{n=12 \text{ or } 15} k_{1f}^i [A][H] + \sum_{i=1}^{n=12 \text{ or } 15} k_{1r}^i [B_i][H_2]$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = \sum_{i=1}^{n=12 \text{ or } 15} k_{1f}^i [A][H] - \sum_{i=1}^{n=12 \text{ or } 15} k_{1r}^i [B_i][H_2]$$

$$\frac{d[B_i]}{dt} = k_{1f}^i [A][H] - k_{1r}^i [B_i][H_2] - \sum_{j=1}^3 k_{2f}^{ij} [B_i]$$

$$+ \sum_{j=1}^3 k_{2r}^{ij} [C_{ij}][D_{ij}]$$

$$\frac{d[C_{ij}]}{dt} = \frac{d[D_{ij}]}{dt} = \sum_{j=1}^3 k_{2f}^{ij} [B_i] - \sum_{j=1}^3 k_{2r}^{ij} [C_{ij}][D_{ij}]$$

where *A* is the fuel molecule, *B_i*, *C_{ij}* and *D_{ij}* are the intermediate alkyl radicals and alkenes. The rate laws were solved numerically using Scilab program with 29 (*n*-dodecane) and 82 (farnesane) coupled differential equations, where *k_{1f}ⁱ*, *k_{1r}ⁱ*, *k_{2f}^{ij}* and *k_{2r}^{ij}* are the rate constants of forward and reverse H-abstraction, forward and reverse β -scission, respectively.

The propargyl (C₃H₃) radical is an important soot precursor and its production is significantly higher through the propene route than by methyl combination route¹. Figure 1 shows the propene and methyl molar fractions obtained in both fuels.

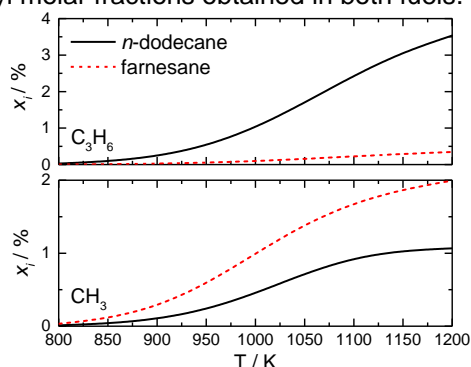


Figure 1. Molar fraction of propene and methyl molecules after 0.01 s in the reaction mechanism.

CONCLUSION

Computational Chemistry was used to evaluate the thermodynamic and kinetic properties of the initial fuel decomposition reactions, showing that, compared to *n*-dodecane, the production of propene was 6 fold lower in farnesane. Therefore, the chosen methodology was able to identify the lower formation of soot precursors (via propene) due to substitutions in *n*-dodecane, indicating that this tool can be used to design new efficient fuels.

REFERENCES

¹C.S. McEnally, L.D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus, Prog Energy Combust Sci, 2006, 32, 247.

ACKNOWLEDGMENT

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001, FAPESP and CNPq



Aplicação da plataforma CycloMolder no estudo in silico do complexo de inclusão HP- β -CD:Albendazol com diferentes estequiometrias

Marcelo M. Rabello (PQ),^{1*} Camila G. Melo (PG),² Larissa A. Rolim (PQ),¹ Pedro J. Rolim Neto (PQ),² Marcelo Z. Hernandez (PQ),².

montenegro.rabello@gmail.com

¹Central de Análise de Fármacos, Medicamentos e Alimentos, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Petrolina-PE; ²Departamento de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Palavras Chave: CycloMolder, ciclodextrina, docking, semiempírico.

INTRODUÇÃO

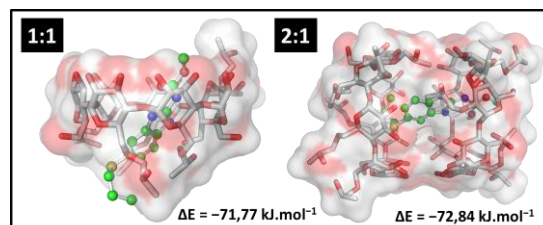
Na busca por uma alternativa para o tratamento da filariose linfática, eficiente tanto contra as formas jovens (microfilárias), quanto adultas (macrofilárias) do parasita, está em processo de desenvolvimento na UFPE, uma associação dose fixa inédita, contendo Ivermectina, Doxíciclina e o Albendazol (ABZ), este último apresentando baixa biodisponibilidade oral. Isto ocorre em decorrência de sua baixa solubilidade aquosa, onde apenas uma pequena quantidade do fármaco administrado é absorvida¹. As ciclodextrinas (CDs) são oligossacarídeos cíclicos, compostos por unidades de glicopirranose, que apresentam hidroxilas nas bordas (parte hidrofílica), enquanto a parte hidrofóbica está localizada no interior². Desta forma, as CDs são bem adaptadas para formar complexos de inclusão (CI), podendo, inclusive, incrementar a solubilidade de fármacos hidrofóbicos. Diante disto, foram realizados estudos in silico do CI HP- β -CD:ABZ utilizando a plataforma CycloMolder³ para avaliar o incremento da solubilidade do ABZ. Novas funcionalidades da plataforma estão sendo implementadas, incluindo a avaliação de diferentes estequiometrias de CI com CDs. Neste trabalho serão apresentados os resultados para as estequiometrias 2:1 e 1:1 (*host:guest*), obtidos durante testes do CycloMolder.

MÉTODOS

Foram realizados 1000 cálculos de *docking* através da plataforma, utilizando o *software* Autodock Vina⁴. Nestes cálculos foram considerados aspectos relevantes da síntese do derivado HP- β -CD, como a regioseletividade e a geração de estruturas homólogas. A estrutura da HP- β -CD apresenta 7 unidades de glicose, e com base no grau de substituição molar de 0,8, são previstas, em média, 6 unidades de hidroxipropil (HP). Portanto, foram geradas 1000 estruturas do *host* para realizar os cálculos de *docking*, divididas em 40 configurações: 20 configurações com 6 unidades de HP, 10 com 5 unidades de HP e 10 com 7 unidades de HP. Cada configuração foi representada por 25 conformações.

A melhor solução de *docking*, dentre os 1000 cálculos, foi utilizada como ponto de partida para calcular a energia de interação através do método semiempírico de química quântica PM6⁵. As energias de interação intermolecular, para o CI com uma unidade do *host* ($\Delta E_{1:1}$), e com duas unidades do *host* ($\Delta E_{2:1}$), foram obtidas aplicando-se a abordagem de supermolécula. Para o cálculo do $\Delta E_{1:1}$ a energia dos monômeros (E_{ABZ} e $E_{HP-\beta-CD}$) foram subtraídas da energia do CI $E_{HP-\beta-CD:ABZ}$. Para o cálculo do $\Delta E_{2:1}$ a energia do dímero do *host* ($E_{HP-\beta-CD:HP-\beta-CD}$) e do monômero do *guest* (E_{ABZ}) foram subtraídas da energia do CI ($E_{HP-\beta-CD:ABZ:HP-\beta-CD}$).

RESULTADOS



CONCLUSÕES

O estudo apontou que os CI formados nas duas estequiometrias tem, essencialmente, a mesma estabilidade relativa. Desta forma, acredita-se que a estequiometria 1:1 seja suficiente para alcançar o incremento de solubilidade do ABZ, uma vez que uma maior proporção da HP- β -CD não proporciona um aumento de estabilidade no CI. Estes resultados corroboram com o teste de dissolução realizado, onde ambas as estequiometrias apresentam perfil de dissolução semelhante.

REFERÊNCIAS

- 1 I. P. Onyeka, et al. *Uni J Parm Res*, 2017, 117, p. 705.
- 2 W. Saenger, et al. *Chem Rev*, 1998, 98, p. 1787.
- 3 M. M. Rabello, et al. *J Incl Phenom Macro*, 2019, v. 93, p. 301.
- 4 O. Trott, et al. *J Comput Chem*, 2010, v. 31, p. 455.
- 5 J. J. P. Stewart. *J Mol Model*, 2007, v. 13, p. 1173.

AGRADECIMENTOS

UNIVASF, UFPE, CNPq (300070/2018-7), FACEPE (APQ-0278-4.03/16).



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Estudo quasiclássico das colisões $C(^3P)+NO(X^2\Pi)$ e $O(^3P)+CN(X^2\Sigma^+)$ em três superfícies de energia potencial distintas

Marcelo V. Alves (PG)¹, Cayo. E. M. Gonçalves (PG)¹, João. P. Braga (PQ)¹, Vinícius C. Mota², Antonio J. C. Varandas (PQ)³, Breno R. L. Galvão (PQ)^{4*}

marcelovieraalves@gmail.com; brenogalvao@gmail.com*

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG; ²Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, ³Coimbra Chemistry Centre and Chemistry Department, University of Coimbra, Coimbra-Portugal, ⁴Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Belo Horizonte-MG.

Palavras Chave:(Dinâmica Quasiclássica, Cinética, CNO).

INTRODUÇÃO

Os sistemas moleculares encontrados na atmosfera terrestre e ambientes interestelares chamam atenção pela complexidade e importância científica, como é o caso do sistema CNO encontrado na ionosfera, intermediário das reações C+NO e O+CN. Neste trabalho, três superfícies de energia potencial (SEP) para o estado $^2A'$ deste sistema foram utilizadas para o cálculo de constantes de velocidades. Apenas uma delas incorpora explicitamente forças de longo alcance, e efeito desse tipo de atração foi analisado.

MÉTODOS

Para cada temperatura, foram integradas 25000 trajetórias, sendo os estados quânticos vibracional e rotacional iniciais, e a energia translacional, amostrados seguindo a distribuição apropriada. A integração empregou um passo temporal de 0.2 fs, e o valor máximo do parâmetro de impacto foi escolhido por tentativa e erro para cada temperatura. As SEPs utilizadas foram nomeadas de (i) GGMVB¹, baseada em cálculos MRCI-F12/cc-pVQZ-F12 e explicitamente incorporando termos de energia eletrostática e dispersão pelo método DMBE; (ii) AMN², baseada em cálculos CASPT2 e (iii) KMN³ baseada em cálculos MRCI/aug-cc-pVTZ interpolada pelo método RKHS e apresentando decaimento com R^{-6} .

RESULTADOS

Para as colisões entre C e NO, canal C+NO \rightarrow O+CN aparece como dominante em todas as três SEPs utilizadas. Entretanto, as constantes de velocidade obtidas pela SEP GGMBV são praticamente invariantes com a temperatura, contrapondo os demais trabalhos. Essa diferença é atribuída ao tratamento correto das forças de longo alcance presentes nesta SEP.

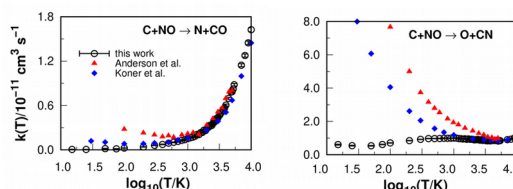


Figura 1: Constantes de velocidades obtidas nas 3 diferentes SEPs utilizadas

Para colisões O+CN, as SEPs AMN e GGMBV apresentaram concordância quanto ao valor máximo da constante, que ocorre em torno de 100 K, e no comportamento em altas temperaturas. Contudo, no limite de baixas temperaturas, a SEP GGMBV mostrou-se muito mais reativa. Diversos aspectos relacionados aos mecanismos de ambas as reações foram estudados detalhadamente.

CONCLUSÕES

Usando o método das trajetórias quasiclássicas, foram reportadas previsões precisas para a constante de velocidade para as colisões C+NO e O+CN. Resultados discrepantes entre diferentes SEPs foram explicados em termos das propriedades das mesmas, com atenção especial às interações de de longo alcance.

REFERÊNCIAS

- C.E.M. Gonçalves, B.R.L. Galvão, V.C. Mota, J.P. Braga, A.J.C. Varandas, J. Phys. Chem. A 2018, 112, 4198.
- S. Andersson, N. Marković, G. Nyman, Chem. Phys., 2000, 259, 99.
- D. Koner, R.J. Bemish, M. Meuwly, J. Chem. Phys., 2018, 149, 094305.
- M.V. Alves, C.E.M. Gonçalves, J.P. Braga, V.C. Mota, A.J.C. Varandas, and B.R.L. Galvão, 2019, DOI:10.1021/acs.jpca.9b03860

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Similarity search, NMR visualization and prediction implemented in the Sistemax, a web-based data management of secondary metabolites

Renan P. O. Costa (IC),¹ Lucas F. Lucena (IC),² Almir C. Queiroga (IC),¹ Lucas S. Alves (IC)¹, Luciana Scotti (PQ),¹ Fernando B. Da-Costa (PQ),² Marcus Tullius Scotti (PG)*².

mtscotti@gmail.com;

¹Postgraduate Program in Natural Products and Synthetic Bioactive, IPeFarM, Federal University of Paraíba, Campus I, Cidade Universitária, João Pessoa 58051-900, PB, Brazil

²AsterBioChem Research Team, Laboratory of Pharmacognosy, School of Pharmaceutical Sciences of Ribeirão Preto, University of São Paulo (USP), Av. do Café s/n, Ribeirão Preto 14040-903, SP, Brazil

Palavras Chave: Sistemax; Secondary metabolites; Data management; Online web-based tool.

INTRODUÇÃO

The importance of using natural products for medicinal chemistry has demonstrated success in providing scaffolds for new drugs, but also for other applications. Therefore, the organization of data on the structural diversity of secondary metabolites and their distribution is extremely useful for applications in the field of chemistry of natural products, medicinal chemistry, pharmacognosy and ecology among others. In view of these facts, we are focusing efforts on the improvement of an application Sistemax (sistemax.ufpb.br) for the internet that as provide various information on secondary metabolites such as its structure, its botanical occurrence, geographical distribution, experimental data, for example, biological activity. The Sistemax (<https://sistemax.ufpb.br>)¹ interface is implemented and allows the user to log into the data management area using a login name and password and gain access to administration pages. We report several improvements in the Sistemax regarding several properties that are generated automatically and new features to add and search data.

MÉTODOS

It was developed tools for analysis of structural similarity using Tanimoto index, and visualization and prediction of NMR data using API (Application Programming Interface) from Chemdoodle and Chemaxon cheminformatics companies. The system is based on Java, JSP (Java Server Pages) Javascript, CSS (Cascading Style Sheets), a graphical interface web framework that uses HTML (HyperText Markup Language), CSS (Cascading Style Sheets) and JavaScript. The system also uses jQuery framework version 2.1.4, a powerful JavaScript tool to manipulate HTML DOM (Document Object Model) events. Another framework, jQuery AutoComplete version 1.2.18, is used to generate

autocomplete inputs. Sistemax uses a MySQL database.

RESULTADOS

The interface provided by Sistemax (sistemax.ufpb.br) contains a wealth of useful information to search new potential bioactive compounds using similarity index and ranking the results of the queries. The databank of Sistemax is used successfully.

CONCLUSÕES

The similarity search is totally operational and the prediction and visualization of NMR spectra of the secondary metabolites is in beta version.

REFERÊNCIAS

¹ Scotti, M.T.; Herrera-Acevedo, C.; Oliveira, T.B.; Costa, R.P.O.; Santos, S.Y.K.O.; Rodrigues, R.P.; Scotti, L.; Da-Costa, F.B. Sistemax, an Online Web-Based Cheminformatics Tool for Data Management of Secondary Metabolites. *Molecules* 2018, 23, 103.

AGRADECIMENTOS

UFPB, CNPq

The theoretical study of Polyurethanes polymerization using DFT

Mariana Toretta Caldeira (PG),¹ Lucas Polo Fonseca (PG),¹ Maria I. Felisberti (PQ),¹ Rogério Custódio (PQ).¹

marytoretta@gmail.com;

¹Institute of Chemistry, University of Campinas, Campinas-SP.

INTRODUCTION

Polyurethanes have great applicability and recently the interest was increased because these polymers can be applied in biomedicine as intelligent carrier vehicles of drugs.^{1,2}

The synthesis of linear polyurethanes polymers (PU) requires the use of diols and diisocyanates. The addition of polyalcohols or polyisocyanates inevitably yield branching or crosslinking of PU. Therefore, the possibility of using diols or diisocyanates with different chemical structures provides the modulation of mechanical properties such as: elasticity, stiffness, compressibility, among others, by the strategic choice of precursors.^{1,2}

In this work the polymerization reaction was studied using amines as controllers and the reaction of the diisocyanates with different substituted amines. In order to understand which reactants the displacement is greater for the product, the calculation was made of Gibbs free energy, so that the reactions that had the lowest Gibbs free energy would be the most spontaneous.

METHODS

To study the synthesis efficiency, Gibbs free energy was calculated using three functionals: B3LYP, B3LYP-MCM2 and wB97XD, Using the 6-31+G(2df,p) basis set. The calculations were performed in the Gaussian09 program.

RESULTS

Five diisocyanates were analyzed. Some of the reactions with the amines were as shown below.

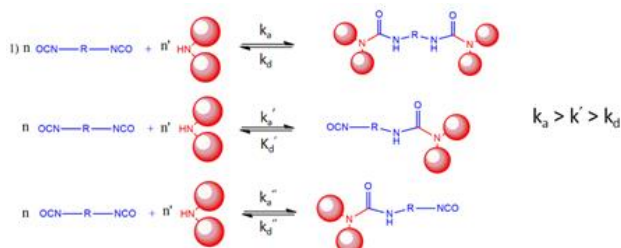


Figure 1 Reaction of the diisocyanate with amine.

The following diisocyanates were used: isophorene diisocyanate (IPDI), toluene diisocyanate (TDI), methylene diisocyanate (MDIa), hexamethylene diisocyanate (MDIb) and phenyl diisocyanate (PDI);

combined with 5 amines: diisopropylamine (DIPA), diethylamine (DEA), isopropyl tertbutyl amine (ITA), ethyl tertbutyl amine (ETA), and methyl tertbutyl amine (MTA).

Table 1 shows the results of the Gibbs energies calculated for the first reaction shown above.

Table 1: Gibbs free energy in kcal mol⁻¹, under standard conditions. T = 25 ° C and P = 1atm.

	B3LYP	IPDI	TDI	MDIa	MDIb	PDI
DIPA	14.48	15.70	4.79	14.20	14.01	
DEA	-2.74	10.19	-5.97	46.15	26.23	
ITA	27.05	22.42	10.49	24.90	17.52	
ETA	15.31	14.80	2.75	11.83	13.21	
MTA	9.33	16.70	-2.58	10.39	9.83	
B3LYP-MCM2						
DIPA	9.95	12.79	4.82	9.87	11.11	
DEA	-6.06	8.57	-3.95	38.59	19.21	
ITA	24.26	20.58	12.33	21.79	15.63	
ETA	10.62	12.19	3.84	9.36	10.77	
MTA	6.15	12.54	-0.71	8.21	7.27	
wB97XD						
DIPA	-13.73	-8.05	-18.63	-8.05	-8.91	
DEA	-27.02	-15.89	-28.67	26.41	6.99	
ITA	-2.14	-1.17	-12.82	1.14	-5.54	
ETA	-12.74	-7.69	-20.11	-9.07	-8.21	
MTA	-14.82	-3.40	-22.33	-9.35	-8.31	

CONCLUSION

The DEA amine is the least spherically hindered, reacting more effectively with the reactants, also consistent with what has been observed, showing that the functional used in this work can contribute greatly in the understanding of the polymerization reaction.

REFERENCES

- Fonseca LP, Felisberti MI. Dynamic urea bond mediated polymerization as a synthetic route for telechelic low molar mass dispersity polyurethanes and its block copolymers. *Eur Polym J.* 2019;118(May):213-221. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.05.052.
- Ying H, Zhang Y, Cheng J. Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers. *Nat Commun.* 2014;5:1-9. doi:10.1038/ncomms4218.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the financial support from: FAPESP – CEPID, CNPq, FAEPEX– UNICAMP and CENAPAD-SP

Temperature dependence on phase evolution in the BaTiO₃ polymorphs: A first principle investigation

Marisa C. Oliveira (PQ),^{1*} Renan A. P. Ribeiro (PQ),² Elson Longo (PQ),² Sergio R. de Lázaro (PQ),³ Maurício R. D. Bomio (PQ).¹

*marisa-coliveira@hotmail.com

¹LSQM – Laboratory of Chemical Synthesis of Materials – Department of Materials Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, P.O. Box 1524, 59078-900, Natal, RN, Brazil; ²CDMF-UFSCar, Federal University of São Carlos, PO Box 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil; ³Department of Chemistry, State University of Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748, 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brazil.

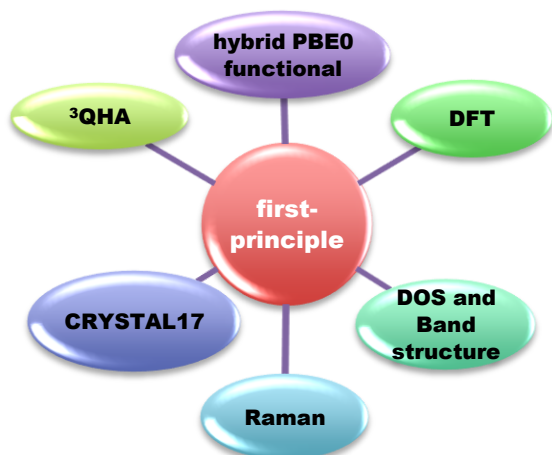
Palavras Chave: DFT, BaTiO₃, Temperature-Dependent, Phase Transition, CRYSTAL.

INTRODUÇÃO

The influence of temperature for phase transition is very accentuated, with several polymorphs being possible for BTO material; the crystal structure changes among from rhombohedral (*R3m*) to orthorhombic (*Amm2*) at 183 K, then to tetragonal (*P4mm*) at 278 K and to cubic (*Pm3̄m*) at 403 K.¹

The phase transitions in BTO single crystals are very interesting due to the structural distortions which enable the connection between the polymorphs, as well as to the understanding of structure-properties relationships, increasing the scientific interest about the mechanism related to the phase transitions.² In this context, a general mechanism by employing density functional theory (DFT) based methods, was proposed based on the combination between structural distortions at [TiO₆] clusters, vibrational characteristics and electronic structure. These findings confirm the power of quasi-harmonic approximations to disclose the main fingerprints associated with both thermic and mechanical phase transitions, serving as a guide for further theoretical studies.

MÉTODOS



RESULTADOS

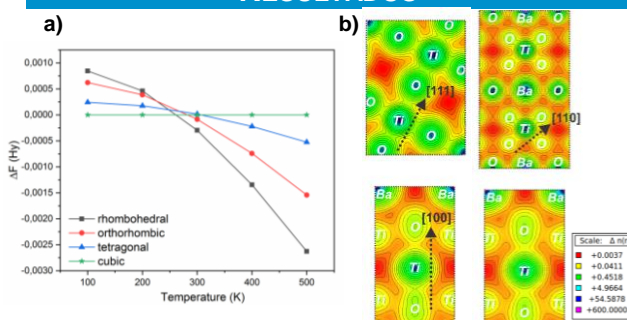


Fig.1. a) Calculated temperature phase diagrams and b) Electron density maps for *R3m*, *Amm2*, *P4mm* and *Pm3̄m* phases of BaTiO₃.

CONCLUSÕES

The phase transitions were calculated using first-principle quasi-harmonic calculations and by an analysis of a temperature diagram. The bandgaps of the four polytypes in BaTiO₃ structure were compared to previous predictions, confirming the ferroelectric order and electronic features associated with the structural distortion of such phases. Phase transitions in BaTiO₃ and some aspects of the local atomic-scale structure were revealed combining QHA calculations with Raman spectroscopy, where the general mechanism associated with the temperature-driven phase transition for BaTiO₃ is presented, showing good agreement with the experimental results. In this context, we can argue that such a protocol can serve as a guide for further investigations regarding both thermic and mechanical induced phase transitions for solid-state materials.

REFERÊNCIAS

- P. Phaktapha, et. al. Integr. Ferroelectr. 2017,177. 74-78.
- H.F. Kay, Acta Cryst. 1948, 1. 229-237.
- A. Erba, J. Chem. Phys. 2014, 141. 124115.

AGRADECIMENTOS





Estudo Cinético da Reação Entre o Dimetil Sulfeto e Radicais Hidroxil

Mateus C.S.B. de Oliveira (IC),¹ Glauco F. Bauerfeldt (PQ).^{1*}

mat.csbo@gmail.com; bauerfeldt@ufrj.br.

¹Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ;

Palavras Chave: Sulfeto de dimetila; Dimetil sulfeto; Química atmosférica; Cinética Química; Teoria de Estado de Transição Variacional.

INTRODUÇÃO

A partir de 1987 com a publicação de Charlson e colaboradores, trabalha-se e investiga-se o papel do dimetil sulfeto (DMS) no transporte de enxofre dos oceanos para a atmosfera. A molécula é liberada na atmosfera por espécies de fitoplâncton marinho, e sua oxidação formaria núcleos de condensação de nuvens na atmosfera, filtrando os raios solares e, consequentemente, diminuindo a temperatura na região. Por isso, estudos sobre DMS e suas reações, são vistos com bons olhos para um melhor entendimento sobre a regulação de temperatura em ambientes aquáticos. Podendo, inclusive ser considerado um gás efeito estufa negativo, apesar do seu grau de atuação na diminuição da temperatura do planeta ainda não ser definida¹. A oxidação de DMS em atmosfera marinha é iniciada por radicais hidroxil (OH). O objetivo deste trabalho é investigar os caminhos de reação de DMS com OH e propor coeficientes de velocidade.

MÉTODOS

Otimizações de geometria, cálculos de frequências vibracionais e caminhos de reação foram conduzidos em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ com o programa Gaussian 09. Cálculos termodinâmicos e dos coeficientes de velocidade variacionais canônicos foram conduzidos com o programa kvvt.

RESULTADOS

Inicialmente, buscou-se identificar os intermediários das reações do DMS com OH. Seguindo a literatura, nesta reação abrem-se os canais de abstração de hidrogênio (formando CH_3SCH_2 e H_2O) e de adição (formando o aduto DMS.OH)². Além das geometrias correspondentes aos reagentes e produtos, pontos de sela e complexos pré-barreira foram localizados. Concomitantemente, os parâmetros energéticos e termodinâmicos foram calculados. Os resultados são apresentados na Figura 1. Para a reação de abstração de hidrogênio, dois caminhos distintos foram localizados (abstração de H axial e de H equatorial).

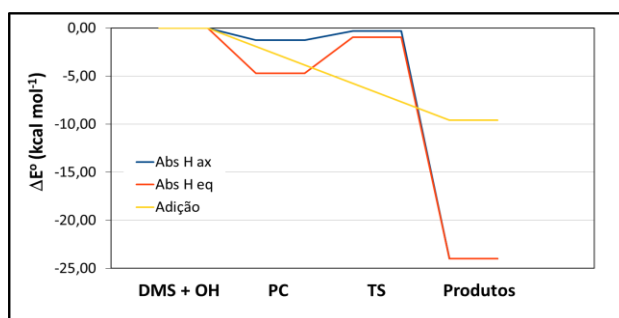


Figura 1. Diagrama de Energia obtido em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ para a reação $\text{DMS} + \text{OH} \rightarrow \text{produtos}$.

Com os dados teóricos obtidos, coeficientes de velocidade de abstração de hidrogênio foram calculados e são apresentados na Figura 2. Dados da literatura são apresentados para comparação.

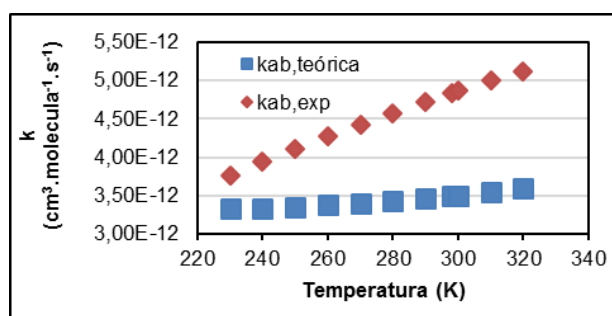


Figura 2. Coeficientes de velocidade para a reação $\text{DMS} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{SCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, obtidos na faixa de 220 a 340 K.

CONCLUSÕES

O canal de reação de adição é reversível, dando abertura para o canal de abstração de hidrogênio. O modelo teórico proposto permite a previsão de coeficientes de velocidade em excelente acordo com os dados experimentais.

REFERÊNCIAS

- N.F. Nunes-Neto, R.S. do Carmo, C.N. El-Hani. *Oecologia Brasiliensis* 13(4): 596-608, Dezembro 2009
- M. B. Williams, P. Campuzano-Jost, B. M. Cossairt, A. J. Hynes, A. J. Pounds. *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 89-104.

AGRADECIMENTOS

UFRRJ, CNPq

A computational study of the effect of substituents on manganese porphyrins: Static Correlation and Mn-NO bond character

Mateus F. Venâncio (PQ)¹, Gilson de F. Silva (PQ)¹, Willian R. Rocha (PQ)^{1*}

mateusfvenancio@gmail.com; wrochaufmg@gmail.com

¹Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas (ICEx), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG.

Palavras Chave: manganese porphyrins, DFT, CASSCF, NEVPT2

INTRODUCTION

Metalloporphyrins (MP) play an important role on a wide variety of processes including biological and industrial applications. Manganese porphyrins (MnP) are a very interesting species once that they are able both to work as a Nitric Oxide (NO) selective electrode and to release it under UV light exposure. This opens a very interesting application of such compounds on photodynamic therapy (PDT)^{1,2}. In this work, we aim to understand the effects of different substituents on meso position of porphyrins (Fig. 1) on the Mn-NO bond.

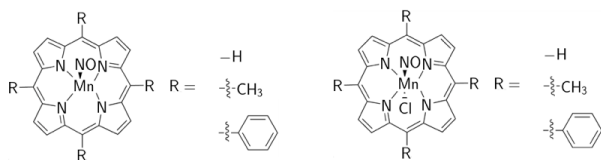


Figure 1: Model for Mn(NO)P porphyrins with different substituents (R) on meso position of porphyrin ring.

METHODS

All MnP porphyrins with a nitrosyl (NO) group were fully optimized at B3LYP/Def2-TZVP level of theory. Frequencies calculations were also performed to confirm that the obtained geometry is in fact a local minima. Later, FOD analysis were performed in order to quantify the correlation level of the structures and their electronic density. Based on these analysis, the active space was then constructed and both electronic spectrum and a rigid scan calculation in respect to Mn-NO bond was performed for the ground state and the first 5 excited states using the NEVPT2 formalism. All calculations were carried out on ORCA package.

RESULTS

Briefly, the results obtained to the date may be divided in three subsections. They are (i) the

influence of R groups to the Mn(NO)P structures; (ii) the increase on correlation energy with respect to the substituent groups and the presence of a chlorine. The effects of different R groups are shown in Figure 2.

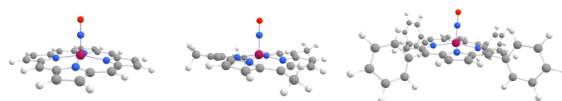


Figure 2. B3LYP/Def2-TZVP fully optimized Mn(NO)P Porphyrins.

On the other hand, the FOD calculations shows a large increase on the static correlation from Mn(NO)P to Mn(NO)(Cl)P, as shown in Figure 3.

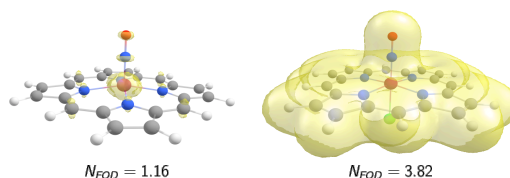


Figure 3. N_{FOD} for Mn(NO)P and Mn(NO)(Cl)P carried out at TPSS/Def2-TZVP level.

CONCLUSIONS

Our results shows a loss of planarity on the porphyrin ring due to the change of the R groups. However, those geometrical changes does not affect significantly the static electron correlation. On the other hand, our results shows a great increase in static electronic correlation by the presence of a chlorine ion coordinated to the manganese atom, which requires a multiconfiguration treatment.

REFERENCES

- Yang, M., *et al.*; Dyes and Pigments, (2019) 166, 189-195.
- Jaworska M., Lodowski, P.; Struct. Chem. (2012) 23:1333–1348

AKNOWLEDGEMENTS

UFMG, CNPq, CAPES and FAPEMIG

A new insight into the tropospheric unimolecular decomposition of chlorpyrifos and chlorpyrifos-methyl: a theoretical investigation

Mateus M. Quintano (PG),¹ Willian R. Rocha (PQ).^{1*}

mateus-mq@ufmg.br; wrocha@ufmg.br

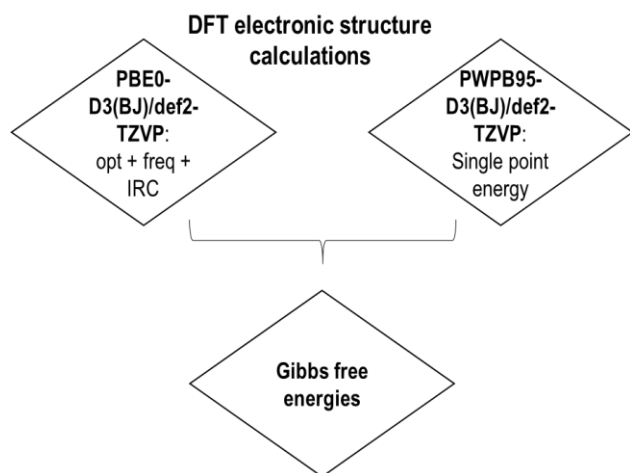
¹Laboratório de Estudos Computacionais em Sistemas Moleculares (eCsMo^{Lab}), Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

Keywords: Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Reaction mechanism, Unimolecular decomposition, Atmospheric degradation, OH-initiated reaction.

INTRODUCTION

Chlorpyrifos (CLP) and chlorpyrifos-methyl (CLPM) are among the most used organophosphorus pesticides around the world. Despite what has hitherto been published¹⁻³, a more elaborate theoretical description of their gas-phase OH-initiated unimolecular decomposition is necessary. In this respect, a picture of the mechanism towards a better understanding of the formation of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP) is presented herein.

METHODS



RESULTS

Table 1: Activation (ΔG^\ddagger) and reaction (ΔG_r) Gibbs free energies computed at the PWPB95-D3(BJ)/def2-TZVP level for CLPM and CLP reaction pathways*

	CLPM		CLP	
	ΔG_r	ΔG^\ddagger	ΔG_r	ΔG^\ddagger
Reaction 1	-15.7	1.5	-14.8	1.3
Reaction 2a	-33.4	2.5	-32.8	0.4
Reaction 2b	-33.5	1.9	-35.6	1.9

* All values are in kcal.mol⁻¹ and have the ZPE, dispersion and total thermal corrections included

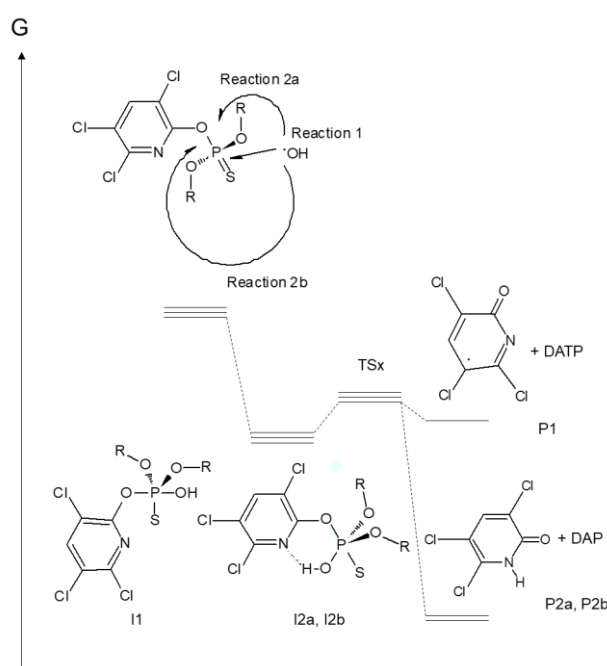


Figure 1: Scheme of the detailed mechanism proposed for CLPM and CLP reaction pathways

CONCLUSION

The three-fold OH-attack to the thiophosphoryl bond (P=S) of CLP and CLPM has been revisited, and a detailed mechanism is proposed for their tropospheric unimolecular decomposition in terms of DFT electronic structure calculations. In this regard, no further reaction step¹⁻³ is necessarily considered to give record of the formation of TCP, which occurs via the most exergonic reaction pathways whereby P-bonded adducts are stabilized by hydrogen bonds through a six-membered ring.

REFERENCES

- A. Muñoz, T. Vera, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, 1880-86.
- A. Muñoz, M. Ródenas, *Chemosphere*, 2014, 111, 522-28.
- Q. Zhou, *THEOCHEM*, 2010, 952, 8-15.

ACKNOWLEDGEMENTS

CNPq (INCT-Catálise), FAPEMIG, ORCA package



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

DFT study of structure and electronic properties of the Cu(II) azithromycin complex

Mateus R. Lage (PQ),^{1,2*} Carliana Rodrigues da Silva (PG),^{2,3} Stanislav R. Stoyanov (PQ),⁴ Francisco Ferreira de Sousa (PQ),³ Adenilson Oliveira dos Santos (PQ).²

mateus.lage@ufma.br

¹Coordenação do Curso de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, Balsas-MA; ²Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz-MA; ³Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, Belém-PA; ⁴Natural Resources Canada, CanmetENERGY in Devon, 1 Oil Patch Drive, Devon Alberta T9G 1A8 Canada.

Palavras Chave: Azithromycin, DFT, Transition metal complex.

INTRODUCTION

Azithromycin has been used as an efficient drug for infections treatment in humans. This antibiotic is being investigated as a ligand in transition metal complexes, aiming to generate new compounds, with potentiated biological activities.¹ Theoretical investigations on azythromycin complexes are still scarce in the literature. This work reports a study of the geometry and electronic structure of the Cu(II) azithromycin complex.^{1,2} The results are aimed to help understand better the structure-property relationships in this coordination compound and their implications on biological activity.

METHODS

The structure of the compound was treated using the softwares Vesta and Avogadro. The geometry optimization and vibrational frequencies calculations were then conducted with Gaussian 16, using the DFT functional B3LYP, assuming charge and spin multiplicity of zero and two, respectively. The basis set 6-31G(d) was used for H, C, O and N atoms. The core electrons and valence shell of the Cu atom were represented using the Stuttgart-Dresden (SDD) effective core potential and basis set, respectively.³ The DFT functional PBE1PBE was also evaluated, as it was shown to produce metal-ligand bond lengths in a very good agreement with X-ray diffraction results.²

RESULTS

The optimized structure for the complex was obtained from our calculations, as presented in Figure 1, and confirmed to be a true minimum in the potential energy surface.

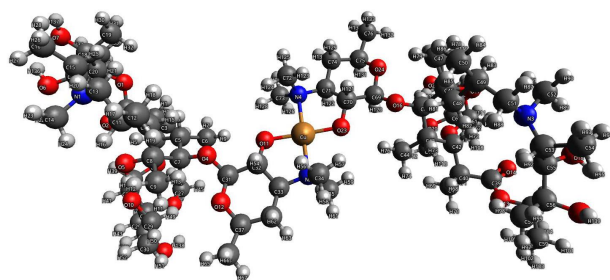


Figure 1. Optimized geometry Cu(II) azythromycin, obtained from DFT calculations.

The optimized geometry of the complex with a doublet spin multiplicity indicates that the coordination of Cu is pseudo square-planar.¹ Additional geometric aspects, theoretical infrared spectra, and electronic properties have been investigated from the calculations, to better understand the properties of the compound and their effects on its biological activities.

CONCLUSIONS

The geometry of the complex was optimized using the B3LYP DFT functional. Structural and spectroscopic properties of the complex are calculated and compared with the experimental results. Calculations using the PBE1PBE DFT functional are in progress.

REFERENCES

- 1 S. Arayne, N. Sultana, S. Shamim, et al., *Mod. Chem. Appl.*, 2014, 2, 1000133.
- 2 D. P. Rillema, S. R. Stoyanov, A. J. Cruz, H. Nguyen, et al. *Dalton Trans.*, 2015, 44, 17075.
- 3 M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, et al., *J. Chem. Phys.*, 1987, 86, 866.

ACKNOWLEDGMENTS

CAPES, FAPEMA, CanmetENERGY, and ComputeCanada.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

The description of CoH using valence active space: the problem of orbital choice.

Matheus M.F. Moraes (PG),¹ Yuri A. Aoto (PQ).¹

matheus.morato@ufabc.edu.br; yuri.aoto@ufabc.edu.br

¹ Center for Mathematics, Computing and Cognition, Federal University of ABC (UFABC), Santa André-SP.

Keywords: multireference coupled-cluster, cobalt, CoH, transition metal

INTRODUCTION

The theoretical description of systems containing transition metals using methods based on wave function is difficult in general. Usually, works on these systems use multireference methods, such as multireference configuration interactions (MRCI) or complete active space perturbation theory of second order. These methods normally require large active spaces, and often the valence orbitals and a second set of d orbitals are needed.^{1,2}

However, the use of such a large active space is not viable for systems with more than one transition metal atom, or when a method that require more computational cost is used, for example the multireference coupled-cluster (MRCC), that used in this work. Because of this limitation, the present work searches for a set of valence orbitals able to correctly describe the lower lying states of the CoH molecule.

METHODS

The first step was the generation of the orbitals of the isolated atoms, using the complete active space self-consistent field method and the full valence as active space. To assure the quality of the orbitals, MRCC calculations were made and compared with experimental data.

The next step was to calculate the potential energy curves for the fundamental and some excited states of CoH. Two sets of orbitals were tested: orbitals optimized for each geometry (opt), and the orbitals optimized for the isolated atoms (fix). MRCI and MRCC calculations were performed and compared with experimental and theoretical data.^{1,3} A third set was used to benchmark the first two, that was generated optimizing the orbitals for each geometry using as active space the full valence plus one set of d orbitals (2d). For this last case, only the MRCI method was used.

RESULTS

For the first transition energy of the Co atom, using the MRCC method and including corrections for relativistic effects and core-valence correlation, the error was about 250 cm⁻¹.

For the CoH molecule, the results for the first three excitation energies (T_e) are presented in the table below, in cm⁻¹.

state	fix	opt	2d	theo ¹	exp ¹
³ Σ ⁻	879	537	864	1844	---
³ Π	2028	2742	2302	1836	---
³ Δ	2912	6132	3504	1813	2216*

¹Experimental value 2469±3 cm⁻¹ less the theoretical spin-orbit coupling 253 cm⁻¹.(Reference 1)

The deviation to experimental value is due to basis set truncation error, but calculations including the extra d orbitals are prohibitive for larger basis set. However, calculations with larger basis sets for several excited states are in progress, using the procedure (fix).

CONCLUSIONS

The results for the CoH molecule showed good agreement between calculations using orbitals optimized for the isolated atom (fix), and using the largest active space (2d). This indicates that optimizing the orbitals just for the isolated atom (fix) is a strategy that enable calculations using methods with higher computational cost or for larger systems with transition metals without losing accuracy.

REFERENCES

- ¹ C. N. Sakellaris, A. Mavridis, J. Chem Phys, 2012, 137 034309;
- ² C. W. Bauschlicher Jr., et. al, Theor. Chim. Acta, 1988, 74 479;
- ³ M. Freindorf, C. M. Marian, B. A. Hess, 1993, 99 1215.

ACKNOWLEDGEMENTS

FAPESP, grants #2017/21199-0 and #2018/14629-1.
UFABC.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

A Conformational Investigation of Selective Aldol Reactions

Pedro Tendrih Sodré (PG),¹ Maurício D. Coutinho-Neto (PQ).^{1*}

t.sodre@ufabc.edu.br; mauricio.neto@ufabc.edu.br

¹ABCSim, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André-SP

Palavras Chave: Aldol reaction, DFT, transition state, supramolecular.

INTRODUÇÃO

Supramolecular structures are known to feature interesting properties. The formation of domains, as a result of specific chemical interactions, is related directly to these properties. A particular application include the employment of these structures as catalysts for specific organic reactions. L-proline containing lipopeptides exhibit catalytic activity towards aldol reactions and due to self-assembly into micelles, are able to function efficiently in aqueous medium. However, details of the reaction mechanism have not yet been fully described in the literature.

MÉTODOS

In this work, quantum mechanics (QM) was used to build elementary reactions pathways of a model diastereoisomeric aldol reaction between cyclohexanone and p-nitrobenzaldehyde. These reactions are known to be strongly influenced by both solvent and temperature. Four stereoisomers may occur due to the nature of the enamine intermediate formed from L-proline and cyclohexanone. We have employed Density Functional Theory in our calculations with the B3LYP functional, 6-311++G(d,p) basis set and SMD to model de aqueous environment. All calculations have been performed using the Orca 4.1 code.

RESULTADOS

We show how elemental chemical intuition can be used to understand the favoring of transition state geometries in given conformations. Diastereoisomers transition state 6-member ring can be understood in terms of conformers: while (S) isomers are chair, (R) conformations correspond to half-boat. In order to favour (R) isomers, one would need a specific catalyst to stabilize these transition states with respect to both (S,R) and (S,S) isomers.

The smallest energy barrier in water was obtained for the (S,R) isomer (8.3 kcal/mol) in agreement with experiments. This value is 2.6 kcal/mol lower than

the barrier for the SS isomer and 3.3 kcal/mol lower than the barrier for the closest R isomer.

CONCLUSÕES

Results for the transition state in vacuum and in cyclohexanone (SMD) show a very strong environment dependency, in line with experimental observations. Our results might help shed light into the role provided by the micro environment present in self assembly aggregates, such as the one formed by L-proline containing lipopeptides.

AGRADECIMENTOS

CAPES, FAPESP, UFABC



Computational studies applied to the discovery of inhibitors against Chagas disease

Mayara dos Santos Maia (PG),¹ Renata Priscila Costa Barros (PG),¹ Gabriela Cristina Soares Rodrigues (PG),¹ Natália Ferreira de Sousa (PG),¹ Luciana Scotti (PQ),¹ Marcus Tullius Scotti (PQ)¹

mayarasmaia@hotmail.com; mtscotti@gmail.com

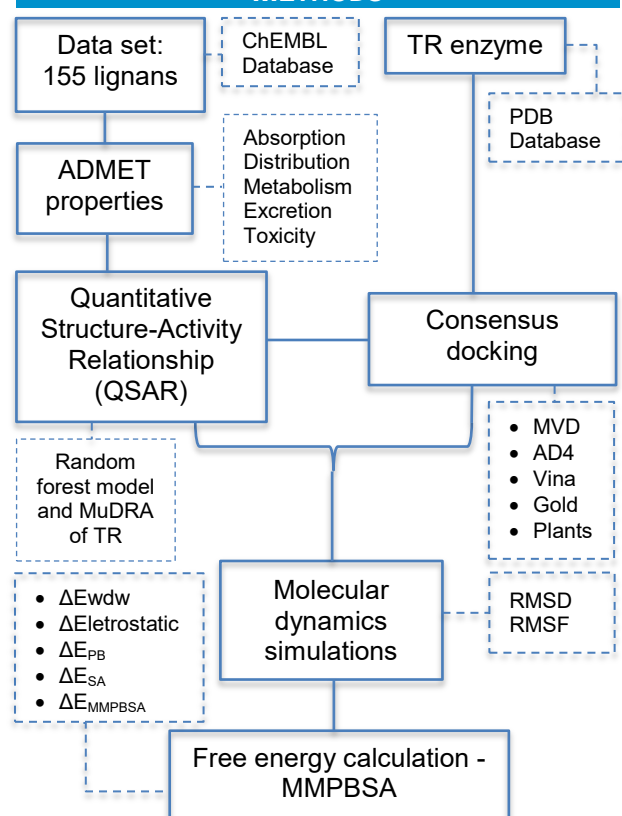
¹Programa de Pós-Graduação em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa- PB.

Palavras Chave: Chagas disease, lignans, ADMET, consensus docking, QSAR, molecular dynamics simulations.

INTRODUCTION

Chagas disease (CD) is endemic in Latin America and its etiological agent is the protozoan *Trypanosoma cruzi* [1, 2]. Benznidazole (BNZ) is the drug of choice for treatment, but it is toxic and approximately 30% of adult individuals using BNZ feature adverse events such as skin reaction, epigastric pain, anorexia, neutropenia, creatinine elevations, and liver abnormalities [3]. In addition, treatment has limited efficacy in the chronic phase. Thus, in an attempt to discover potent inhibitors against Trypanothione reductase (TR), an important target for protozoans, we sought to identify natural products with high therapeutic potential for the treatment of CD using several computational studies.

METHODS



RESULTS

The results showed that 28 compounds had an optimal ADMET (Absorption, Distribution, Metabolism and Toxicity) profile, with good bioavailability and low or no toxicity for the evaluated parameters. Among these compounds, MuDRA selected seven molecules with activity against TR and the Random Forest model obtained a $Q^2 = 0.77$ and 0.79% accuracy in cross-validation, indicating the predictive quality of the model and selecting six potentially active molecules. Compounds with excellent ADMET profiles were also subjected to consensus docking using five different scoring functions. Thirteen molecules had predicted higher binding energy than the crystallographic ligand. Lignan 154 considered potentially active in one of the QSAR models and with high binding energy value was subjected to molecular dynamics simulations and free energy calculations compared to the PDB ligand. It was observed that TR showed low flexibility, with fluctuations ranging from 0.2 to 0.4ns. Molecule 154 showed stability and free binding energy in the presence of solvent similar to the crystallographic ligand.

CONCLUSIONS

We suggest that molecule 154 is considered potentially active and behaves similarly to PDB ligand in the presence of solvent in terms of the energy contribution observed in free energy calculations.

REFERENCES

- Gurtler, R. E.; Diotaiuti, L.; Kitron, U. Commentary: Chagas disease: 100 years since discovery and lessons for the future. *Int J Epidemiol*, v37, p698–701, 2008.
- CUCUNUBÁ, Z. M. et al. Increased mortality attributed to Chagas disease: a systematic review and meta-analysis. *Parasites & Vectors*, 9, 2016.
- Pavan T. B. S.; Silva, J. W.; Martins, L. C.; Costa, S. C. B.; Almeida, E. A. Hepatic changes by benznidazole in a specific treatment for Chagas disease. *PLoS ONE*, 2018.

ACKNOWLEDGMENTS

The UFPB and CAPES.

Nitrosaminas bicíclicas: análise conformacional com efeito do solvente via SMD e CPCM

Mayzza M. A. Nascimento (PG)¹, Edlânia D. Silva (IC)¹, Ellem H. M. N. Paulino (IC)¹, Jacqueline M. Costa (PQ)¹, Antonio J. S. Filho (PG)¹, Raitlon B. Andrade (PQ)^{1*}.

mayzzaaraujo.quim@hotmail.com; raitloncg@gmail.com;

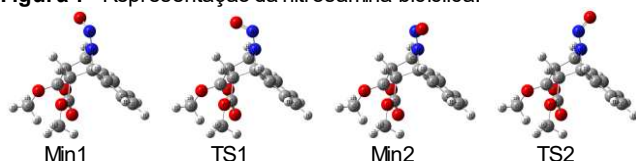
¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa -PB;

Palavras Chave: Nitrosaminas, Energia de Barreira, DFT.

INTRODUÇÃO

As nitrosaminas possuem um grupo nitroso e um grupo amino. São substâncias cancerígenas que ocorrem amplamente no ambiente, por exemplo, na fumaça de cigarro que causa câncer de pulmão. Estes compostos podem ser voláteis ou não voláteis¹. Estudos prévios demonstraram que nitrosaminas podem atuar como doadores² de NO e/ou íon nitrosônio NO⁺. O principal objetivo deste trabalho foi investigar a estabilidade da nitrosamina bicíclica no estado fundamental, avaliar algumas propriedades geométricas e eletrônicas da nitrosamina bicíclica representada na **Figura 1**.

Figura 1 - Representação da nitrosamina bicíclica.



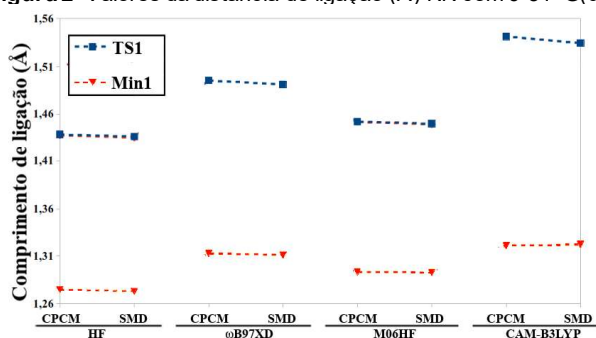
MÉTODOS

Os cálculos foram executados no Gaussian09³ com Hartree-Fock e os funcionais ω B97XD, M06HF e CAM-B3LYP com os conjuntos de funções de base 6-31G e 6-31+G(d). Foram utilizados os modelos de solvatação CPCM e SMD para simular o solvente clorofórmio da referência experimental⁴.

RESULTADOS

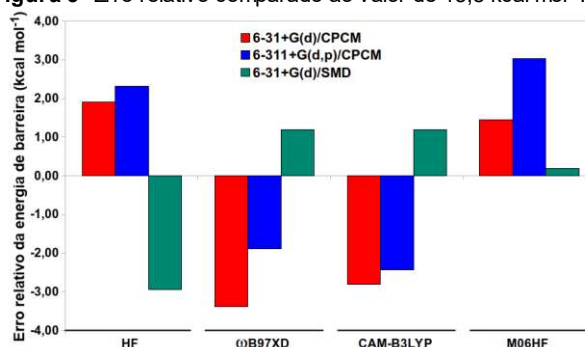
A parte inicial deste trabalho envolveu a otimização de dezesseis estruturas, sendo que as duas representadas na **Figura 1** constituem a estrutura de menor energia (Min1) e o estado de transição mais estável (TS1).

Figura 2- Valores da distância de ligação (Å) NN com 6-31+G(d).



A energia de barreira calculada é referente ao giro em torno da ligação N–N. O comprimento de ligação NN é menor na estrutura Min1 comparado com TS1 (ver **Figura 2**). Este aspecto evidencia a força da ligação NN das nitrosaminas em sua conformação de menor energia. Os resultados obtidos com HF e M06HF estiveram mais próximos um do outro. O mesmo foi observado entre ω B97XD e CAM-B3LYP.

Figura 3- Erro relativo comparado ao valor de 15,8 kcal mol⁻¹.



Observou-se que o melhor resultado obtido foi com M06HF/6-31+G(d) no modelo de solvatação SMD, conforme **Figura 3**, quando comparado ao valor experimental de 15,8 kcal mol⁻¹.

CONCLUSÕES

Entre os métodos utilizados para calcular a energia de barreira, pode-se concluir que o modelo de solvatação SMD com M06HF/6-31+G(d) resultou no menor erro relativo para esta propriedade, neste caso, um erro de 0,19 kcal mol⁻¹.

REFERÊNCIAS

- 1 ALTKOFER W. *et al.*, **Mol Nutr Food Res** 49(3):235–238. 2005.
- 2 CHENG, J. P. *et al.*, **J. Am. Chem. Soc.** p. 10266-10267. 1998.
- 3 Frisch *et al.*, **Gaussian 09, Revision D.01**, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- 4 MIURA, M. *et al.*, **T. Tetrah. Lett.** 41, 3637. 2000.

AGRADECIMENTOS



Theoretical study on the degradation of estradiol by the hydroxyl radical

Michell O. Almeida (PQ),¹ Káthia M. Honório (PQ)² and Marcos R. V. Lanza (PQ).^{1*}

michell.almeida@usp.br; marcoslanza@usp.br

¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP; ²Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

Keywords: Endocrine disruptors, Estradiol, TD-DFT, DFT, NBO.

INTRODUCTION

Endocrine disrupting chemicals (EDC) are substances that may interfere on the endocrine system, causing various problems, such as cancer.¹ Among several EDC, estradiol was chosen so that its possible mechanisms of degradation from the hydroxyl radical were studied using quantum chemical methods.

METHODS

To evaluate the degradation of estradiol by the hydroxyl radical, the following methods were used: TD-DFT (B3LYP) and IEFPCM (methanol), implemented in Gaussian 09. The analyses of the attack by the hydroxyl radical on the estradiol ring carbons (reagent, transition state and product) were performed with Gaussian09, B3LYP/cc-pVDZ (frequency and ts for the state of transition) and IEFPCM (water). The analysis of natural bond orbitals was carried out by using NBO 3.1, at Gaussian 09.

RESULTS

The results obtained from the TD-DFT (λ_{Max}) analysis can be seen in Table 1.

Table 1. Values of UV/Vis spectra (λ_{Max}) for estradiol

Basis set	λ_{max} (nm)	Relative Error
cc-pVDZ	272.35	3.08%
6-31G(d,p)	266.64	5.11%
6-311G(d,p)	271.80	3.27%
Experimental	281.00	

The results presented in Table 1 show that the value of λ_{Max} obtained from cc-pVDZ is closer to the experimental value³ and it was therefore chosen for the further simulations. Thus, the results of the analysis related to the attack by hydroxyl radical on the carbon atoms of the aromatic ring of estradiol can be seen in Table 2.

Table 2. Energy values of hydroxyl radical attacks.

Estradiol	$E_{Reagent}$ (a.u.)	E_{TS} (a.u.)	$E_{Product}$ (a.u.)
C05	-926.62	-926.60	-926.63
C06	-926.62	-926.61	-925.60
C11	-926.63	-926.62	-926.61

C14	-926.62	-926.60	-926.61
C16	-926.62	-926.61	-926.60
C17	-926.64	-926.62	-926.66

From Table 2, it is possible to verify that the C17 possibly presents greater capacity to receive the attack of the hydroxyl radical (smaller values of E), suggesting a possible mechanism of degradation. From the NBO analysis for the transition state, the results can be seen in Table 3 and Figure 1.

Table 3. Values of ΔE^2 for the attack of hydroxyl radical in the carbons of the aromatic ring of estradiol

Estradiol	TS - ΔE^2 (kcal/mol)	
C05	LP O ₄₅ - BD* (π) C ₀₅ -C ₁₁	2.05
C06	LP O ₄₅ - LP* C ₀₆	5.70
C11	LP O ₄₅ - LP* C ₁₁	6.75
C14	LP O ₄₅ -LP* C ₁₄	7.42
C16	LP O ₄₅ - LP* C ₁₆	7.39
C17	LP O₄₅ - BD* (π) C₁₇-C₁₁	13.89

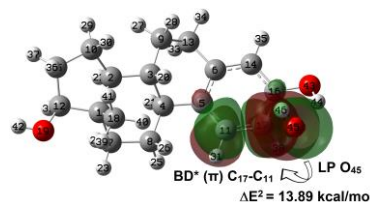


Figure 1. NBO's for the attack by the hydroxyl radical.

The results from Table 3 show that the electron pair transfer of the hydroxyl radical is higher for C17, corroborating the previous analysis. The Figure 1 shows the NBO orbitals involved in the attack.

CONCLUSIONS

The computational analysis showed that, in a possible degradation of estradiol, the hydroxyl radical makes a more stable attack in C17.

REFERENCES

- G. Ghiselli, G. W. F. Jardim, Quím. Nova, 2007, 30, 695.
- B. Yilmaz, Y. Kadioglu, Arab. J. Chem. 2017, 10, S1422.

ACKNOWLEDGMENT

FAPESP (2018/19103-8, 2017/10118-0), CNPq, CAPES, and USP.

Assessment of NMR-DKH basis set on Computational Prediction of NMR parameters in Pt(II)-Sn(II) complexes with Potential Catalytic Application

Milena A. Pereira (PG),^{1*} Larissa P. N. Machado,¹ Hélio F. dos Santos (PQ),² Diego Paschoal (PQ)¹

milenaaguariar18@gmail.com; diegopaschoal01@gmail.com

¹Núcleo de Química Teórica e Computacional de Macaé, Polo Ajuda, Campus UFRJ-Macaé, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé-RJ, Brazil; ²Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora-MG, Brazil.

Keywords: DFT, Pt(II)-Sn(II) complexes, NMR, Homogeneous catalysis.

INTRODUCTION

The complexes of Sn(II) associated to Pt(II), are known as excellent homogeneous catalysts and they have been very useful, having more advantages than the industrial catalysts. An example is the ethanol production, that is formed in a more direct way and with high selectivity. Although the solid structures for many complexes are known, identifying these complexes in solution has been a challenge, due to the solvent and the temperature, that have the capacity to affect the chemical shift¹. Therefore, the NMR spectroscopy is an excellent alternative to the characterization for these complexes in solution². According to the Computational Chemistry, the theoretical prediction of the NMR parameters for Pt-195 and Sn-119 is not a trivial technique due to the presence of heavy metals. Taking it into account, it is necessary to include the relativistic effects in the prediction of NMR properties. In the present study, a computational protocol developed by Paschoal et al.³ for the prediction of NMR chemical shift of Pt-195 in Pt(II) complexes will be applied to Pt(II)-Sn(II) complexes.

METHODOLOGY

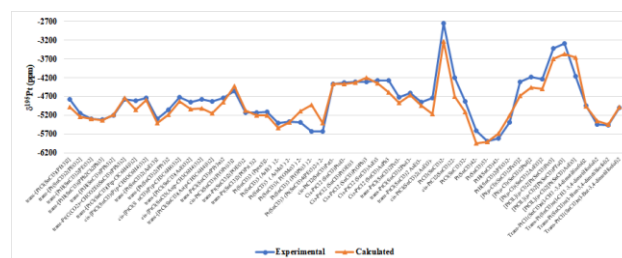
Initially, a set of 102 Pt(II)-Sn(II) complexes that have NMR experimental data available in the literature were selected. The structure of each complex was optimized at the B3LYP/LANL2DZ(Pt)/def2-SVP(Ligands)/IEFPCM(UFF) level and was characterized as minimum point in the surface of potential energy. To obtain the $\delta^{195}\text{Pt}$, the NMR shielding constant (σ) was calculated using the GIAO-B3LYP/NMR-DKH/IEFPCM(UFF) level and, later, the $\delta^{195}\text{Pt}$ was calculated using the following equation: $\delta^{195}\text{Pt}_{\text{calc}} = -0,9250 \times \sigma^{195}\text{Pt}_{\text{calc}} + 2065,7558$. All calculations were carried out using GAUSSIAN 09 program Rev. D.01.

RESULTS

For now, 51 complexes were studied. The $\delta^{195}\text{Pt}$ calculated for these complexes were compared with

the experimental values, Figure 1. From the results, we can observe that the calculated values, in general, present a good agreement with the experimental data. The calculated mean relative deviation (MRD) was only of 3,9% and the calculated mean absolute deviation (MAD) of 174 ppm.

Figure 1. Correlation between the experimental and calculated NMR Pt-195 chemical shift.



Despite the proposed model has shown a good agreement with the experimental data, some complexes presented a major deviation and their structures are being analyzed.

CONCLUSION

This study reported the application of a computational protocol to predict the NMR Pt-195 chemical shift in Pt(II)-Sn(II) complexes. For the 51 complexes studied so far, a MRD of 3.9% and a MAD of 174 ppm were observed, showing that the proposed model is an excellent alternative to assist in the predicting the NMR chemical shift.

REFERENCES

- STILL, B. M.; KUMAR, P. G.; ALDRICH-WRIGHT, J. R.; PRICE, W. S. *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 665–686.
- PREGOSIN, P. S. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 17, 1986, 285-349.
- PASCHOAL D.; GUERRA, C. F.; OLIVEIRA, M. A. L.; RAMALHO, T. C.; SANTOS, H. F. 37, 26, 2016, 2360-2373.

ACKNOWLEDGMENT

The author would like to thank the agencies CNPq, CAPES and FAPERJ for the support.

ESTUDO DFT PARA REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE LACTONAS UTILIZANDO ORGANOCATALISADORES DO TIPO NHC

Milena Diniz Lessa (PG)¹, Jose Walkimar de Mesquita Carneiro (PQ)¹

mdlessa@id.uff.br; milenadin@gmail.com

¹Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

Palavras Chave: Modelagem Molecular; DFT; Polímeros; Organocatalisadores; NHC; Carbenos N-Heterocíclicos.

INTRODUÇÃO

Parte expressiva dos plásticos produzidos tem como base matéria prima de origem fóssil e constituem um grande problema ambiental atual. Uma alternativa aos plásticos de origem fóssil é o uso de materiais biodegradáveis, como açúcares, carboidratos e outros, como base para a produção de polímeros^{1,2}. Carbenos N-heterocíclicos (NHC) têm sido utilizados como organocatalisadores p.ex. em reações de polimerização de lactonas³. Neste trabalho empregamos métodos DFT para estudar o mecanismo de polimerização de lactonas, em reações catalisadas por NHCs, utilizando álcoois como iniciadores.

MÉTODOS

Para os cálculos de estrutura eletrônica, foi utilizado o funcional N12SX e o conjunto de funções de base 6-311+G(d,p). O funcional e a base foram escolhidos com base em trabalhos prévios do grupo. Foram calculados pontos estacionários relevantes conforme o mecanismo proposto³. Os NHCs mostrados na Fig. 1 foram avaliados como catalisadores. Metanol, etanol e glicerol foram empregados como álcoois iniciadores. Todos os cálculos foram realizados considerando solvente implícito água, usando o modelo IEFPCM.

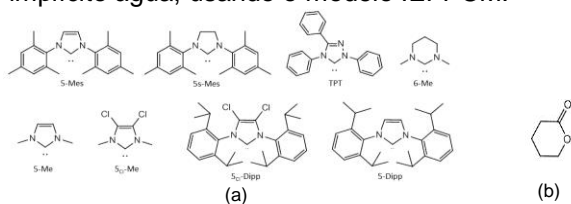


Figura 1 – (a) Estruturas dos NHC's³ e (b) Estrutura da lactona.

RESULTADOS

1) **Conformação:** Os NHCs calculados adotam conformação preferencial com os anéis aromáticos ortogonais ao anel do núcleo central.
2) **Basicidade:** A basicidade dos NHCs foi medida usando reações de transferência de próton entre os NHCs e os álcoois metanol, etanol e glicerol (Tab. 1). O NHC mais básico é aquele no qual o anel central contém apenas os grupos metila ligados aos nitrogênios. O NHC menos básico é aquele com três anéis aromáticos ligados ao anel central. Os dados da Tabela 1 também indicam que apenas o glicerol é ácido o suficiente para transferir um próton aos NHCs de forma espontânea.

3) **Energia de Ativação:** A Fig. 2 mostra as energias de ativação para a reação concertada, de transferência de um próton do álcool para o NHC, com ataque simultâneo ao carbono carbonílico da lactona (TS1). Em comparação com os valores da tabela 1, a reação concertada para o etanol é mais favorável energeticamente que a desprotonação do álcool. O contrário ocorre com o glicerol.

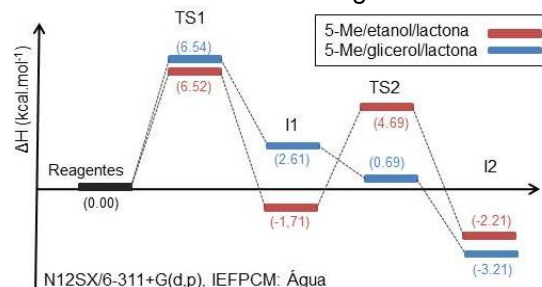


Figura 2 – Energias de ativação para a reação concertada.

A Fig. 2 ainda mostra as energias de ativação para a abertura do anel da lactona após ataque do álcool (TS2). Esta etapa é favorável para o glicerol, devido à estabilização que os hidrogênios do próprio álcool e NHC-H causam ao oxigênio durante a abertura do anel.

Tabela 1 – Valores de ΔH em kcal/mol para desprotonação do álcool pelos diversos NHCs utilizados.

Estrutura do NHC	Metanol	Etanol	Glicerol
5-Me	10.54	10.74	-1.57
5-Mes	12.35	12.55	0.24
5s-Mes	11.87	12.07	-0.24
TPT	57.66	57.85	45.55
5ci-Dipp	19.63	19.82	7.52
5-Dipp	13.01	13.21	0.90
6-Me	3.16	3.36	-8.95
5ci-Me	17.55	17.74	5.44

CONCLUSÕES

Os dados indicam que para os álcoois metanol e etanol a reação se passa preferencialmente por um processo concertado com abstração do próton pelo NHC e ataque do álcool à lactona. Para o glicerol a abstração do próton é o processo preferencial.

REFERÊNCIAS

- Kobayashi, S. **Structural Chemistry**, p. 1-14, 2017.
- Gregory, G. L.; López-Vidal, E. M.; Buchard, A. **Chemical Communications**, v. 53, n. 14, p. 2198-2217, 2017.
- Naumann, S.; Dove, A. P. **Polymer Chemistry**, v. 6, n.17 p. 3185-3200, 2015.

AGRADECIMENTOS





An alternative to include diffuse functions in basis sets from polynomial Generator Coordinate Method

Milena P. Maringolo (PQ),¹ Renato G. de Freitas (PQ),² Frederico Ayres (PQ),¹ Albérico B. F. da Silva (PQ).^{3*}

maringolomp@gmail.com ; alberico@iqsc.usp.br

¹Faculdade de Engenharia, Universidade Federal de Mato Grosso, Várzea Grande - MT; ²Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá-MT; ³Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.

Palavras-chave: basis sets, polarization functions, diffuse functions and GCM.

INTRODUÇÃO

In the last twenty years, the generator coordinate method has been generating accurate basis sets. Its most current version called polynomial Generator Coordinate Method (pGCM) [1] generated accurate basis sets at a low computational cost by getting away the variational method in polarization step, with an interesting strategy of selecting exponents of the basis sets themselves. Although the results obtained show good quality [2], the addition of diffuse functions is very important so that the basis sets describe a system which has hydrogen bonding. The systems chosen in this research were H₂O-H₂O, HF-HF, H₂O-HF, and HF-HCN. The calculations level used were B3LYP from Density Functional Theory, Hartree-Fock Theory and MP2 from Perturbation Theory. In order to check out the performance of this basis sets, they have been compared to the more well-known basis sets.

MÉTODOS

We have employed the pGCM, which is the result of employing the GC ansatz in the independent particle model:

$$\psi_{\kappa}(1) = \int \phi_{\kappa}(1, \alpha) f_{\kappa}(\alpha) d\alpha, \quad \kappa = 1, \dots, n$$

where ϕ_{κ} is the generator function and it can be either Slater-type functions (STFs) or Gaussian-type functions (GTFs), f_{κ} is the weight function, α is the generator coordinate (exponents of the STFs or GTFs) and n is the number of particles. The application of the variational principle to the energy expectation value leads to the Griffing-Wheeler-Hartree-Fock (GWHF) equation:

$$\int [F(\alpha, \beta) - \varepsilon_{\kappa} S(\alpha, \beta)] f_{\kappa}(\beta) d\beta = 0, \quad \kappa = 1, \dots, n$$

where ε_{κ} are the orbital eigenvalues and $F(\alpha, \beta)$ and $S(\alpha, \beta)$ are the Fock and overlap kernels, respectively.

Initially, the GWHF equation was discretized by using the integral discretization technique through an equally spaced numerical mesh and used

successfully in the generation of Slater- and Gaussian-type universal basis sets.

In the pGCM, the exponents (α) of each atomic orbital symmetry w are determined using a polynomial expansion of q order:

$$\frac{\ln \alpha_{\kappa}^{(w)}}{A} = \Omega_{min}^{(w)} + \Delta \Omega_1^{(w)} (\kappa - 1) + \Delta \Omega_2^{(w)} (\kappa - 1)^2 + \dots + \Delta \Omega_q^{(w)} (\kappa - 1)^q, \quad \kappa = 1, \dots, N$$

where A is a scaling parameter determined numerically ($A = 6.0$), N is the number of discretization points and $\Omega_{min}^{(w)}$ and $\Delta \Omega_q^{(w)}$ are, respectively, the initial point of the mesh and the increment used to obtain the subsequent points of the mesh.

RESULTADOS

According to the pGCM, basis sets of C, N, O and F atoms were generated with 13 exponents "s" and 8 exponents "p". After, we selected exponents as polarization functions 2d and 1f. Recently, we also chose exponents to add in the d and f functions as diffuse functions, and we tested them using small system at B3LYP, HF and MP2 level. They were compared with Pople and Dunning basis sets and showed an Energy close of the Dunning basis sets and computational cost as good as Pople Dunning basis sets.

CONCLUSÕES

The results show that strategy is efficient to generate competitive basis sets to calculation of electronic properties and structure molecular of small systems.

REFERÊNCIAS

- [1] Barbosa, R. C.; da Silva, A. B. F.; Mol. Phys. 2003, 101, 1073.
[2] Celeste, R.; Maringolo, M. P.; Comar Jr., M.; Viana, R. B.; Guimarães, A. R.; Haiduke, R. L. A.; da Silva, A. B. F.; J. Mol. Model. 2015, 21, 274.

AGRADECIMENTOS

The authors thank the Brazilian Agencies: CNPq and FAPEMAT. We are also grateful for Computational Laboratory of Materials (LCM-UFMT) and Euler Cluster – ICMC (USP-São Carlos)



Electron Scattering by Formamide, Acetamide, N-methylformamide and N-dimethylformamide molecules.

Murilo de Oliveira Silva(PG),¹ Márcio Henrique Franco Bettega (PQ).^{2*}

murilo@fisica.ufpr.br; bettega@fisica.ufpr.br

^{1,2}Physics Department, Federa University of Paraná, Curitiba - Paraná;

Palavras Chave:(Electron Scattering, Schwinger Multichannel Method, Formamida, Acetamida, N-methylformamide, N-dimethylformamide).|

INTRODUÇÃO

In this work we present the results that were obtained with the study of electron scattering by the molecules of Formamide (HCONH₂), Acetamide (CH₃CONH₂), N-methylformamide (NMF, HCONH(CH₃)), and N-dimethylformamide (DMF, HCONH(CH₃)₂). Formamide is derived from formic acid, since acetamide is derived from acetic acid. N-methylformamide and N-dimethylformamide are derived from Formamide, where one methyl and two methyls are added, sequentially.

The objective is to study the effect of methylation on the Formamide molecule. Thus, we present calculations of the cross sections for the molecules mentioned above. Therefore, we investigated the resonance peaks in the calculations, where it was also possible to estimate the position of the resonance by the Koopmans' Theorem through a electronic structure calculation.

MÉTODOS

In order to perform the calculations, we employed the Schwinger multichannel (SMC)^{1,2} method with pseudopotentials (SMCPP)³ in the staticexchange (SE) and static-exchange plus polarization (SEP) approximations.

The SMC method consists of a variational approximation to calculate the scattering amplitude. This method allows calculating cross sections of molecules with arbitrary geometry.

Polarization effects of the molecular target, which represent the distortion of the molecular electronic cloud due to the presence of the incident electron of the continuum

- In the SEP approximation, we used the IVOs (Improved Virtual Orbitals)⁴ to represent particle and the scattering orbitals. Such IVOs were generated in a field of ($N - 1$) electrons, where N is the number of electrons of the molecule.

- The Koopmans' theorem is used to estimate the position of the resonance, in which we have the relation

$$VAE_{\pi^*} = -1.4298 + 0.64795VOE \quad (1)$$

where VOE is the value obtained for the empty orbital in the Hartree-Fock calculation and VAE is the estimated value for resonance⁵.

The scattering calculations were performed in the C_s point group. For the scattering calculations in the SEP approximation, 6372 configurations were used for the irreducible symmetry A' and 5424 configurations for A'' symmetry, by Formamide molecule. And for N-dimethylformamide, 17761 configurations were used for A' symmetry and 16986 for A'' symmetry. As for Acetamide, 7977 configurations were used for symmetry A' and 16082 for symmetry A'' . For N-methylformamide, 10292 configurations were used for A' symmetry and 9054 for A'' symmetry.

RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES

In Table 1 we have a comparison of the results obtained using the Koopmans' Theorem and the calculations performed in the SE and SEP approximations.

Table 1 - Comparison of the resonance position (in eV).

Molecule	VAE_{π^*}	SEP	SE
Formamide	2.08	2.08	4.51
Acetamide	2.07	2.10	4.70
N-methylformamide	2.06	2.79	5.00
N-dimethylformamide	2.08	2.80	5.00

As seen in the Table 1, the values calculated by the Koopmans' Theorem are in good agreement with the values calculated in the SEP approximation. By SEP calculations, it is perceived that methylation destabilizes the molecule.

REFERÊNCIAS

¹K. Takatsuka and V. Mckoy, Phys. Rev. A 24, (1981) 2473.

²K. Takatsuka and V. Mckoy, Phys. Rev. A 30, (1984) 1734.

³M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A 47, (1993) 1111.

⁴W. J. Hunt and W. A. Goddard, Chem. Phys. Lett. 3, (1969) 414.

⁵S. W. Staley and J. T. Strnad, J. Phys. Chem. Lett. 98, (1994) 121.

AGRADECIMENTOS

Financial support from CNPq; computational support from Prof. Carlos de Carvalho.



Estudo da interação entre fragmentos de anticorpos e um receptor de membrana, através de simulação de Dinâmica Molecular

Natália F. F. Oliveira (PG),^{1,2*} Carlos A. Fuzo (PQ),³ Marcos R. Lourenzoni (PQ).¹

frotanff@hotmail.com

¹Grupo de Desenvolvimento de Fármacos e Biofármacos: evolução, *in silico* e *in vitro*, de Biomoléculas, Fundação Oswaldo Cruz-CE, Fortaleza-CE; ²Departamento de Engenharia de Pesca, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE; ³Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP

Alemtuzumab, scFv, CD52, Molecular Dynamics, MM-PBSA

INTRODUÇÃO

O entendimento de como ocorre a interação entre o receptor de membrana CD52 e o anticorpo Alemtuzumab é crucial para propor mutações e engendrar *biobetters* com maior afinidade. Uma estratégia para engenharia de anticorpos é trabalhar com seus fragmentos, contendo os domínios variáveis do anticorpo (VH e VL) que reconhecem o antígeno. Monitorando as interações entre resíduos das regiões determinantes de complementariedade (CDRs) do anticorpo e o CD52, pode-se propor mutações que resultem em maior afinidade do anticorpo completo ao CD52. O objetivo desse trabalho foi estudar, através de Dinâmica Molecular (DM), os determinantes estruturais e energéticos envolvidos na formação da interface entre fragmentos de anticorpo do tipo *single chain fragment variable* (scFv) do anticorpo Alemtuzumab e o CD52, com o propósito de explicar as diferentes afinidades entre os scFvs mutantes e o CD52.

MÉTODOS

A estrutura do CD52 é composta por um peptídeo com 12 aminoácidos, modelado no programa PyMOL 2.2, e uma âncora de GPI, cuja estrutura 2D foi submetida no servidor Automated Topology Builder (ATB) para obter a estrutura 3D e os parâmetros do campo de força GROMOS53a6. Foram simulados o scFv nativo e mutantes em contato com o CD52 inserido em modelo de membrana celular de dimiristoilfosfatidilcolina (DMPC). Cada sistema foi simulado em triplicata. As simulações de DM foram conduzidas em sistemas eletricamente neutros, com adição de íons Cl⁻. As interações entre átomos não ligados (van der Waals e Coulomb) foram avaliadas com um raio de corte de 1.3 nm, com correções usando *Particle mesh Ewald* (PME). A etapa de minimização de energia do sistema usou *steepest descent* e seguiu-se com simulações curtas nos *ensembles* NVT e NPT a 310 K. A aquisição da trajetória de DM foi em NPT, 300 ns e tempo de integração, dt = 2fs. O equilíbrio estrutural dos scFvs e do CD52 foi determinado a partir do desvio médio da raiz quadrada (RMSD), calculado após o tempo

de equilíbrio (teq). A energia livre de ligação ($\Delta\Delta G_{bind}$) para as interfaces scFv-CD52 foi calculada nos 100 ns finais de simulação, pelo método MM-PBSA, no programa g_mmpbsa do pacote GROMACS^{1,2}. O potencial de interação intermolecular (PII) entre os resíduos do scFv e o CD52 foi determinado utilizando programa *homemade*.

RESULTADOS

As estruturas do scFv nativo e do peptídeo do CD52 entram em equilíbrio com RMSDs de $0,46 \pm 0,02$ nm (teq = 60 ns) e $0,38 \pm 0,02$ nm (teq = 10 ns), respectivamente. Levando em consideração os resultados individuais de MM-PBSA para cada triplicata, pode-se observar que em pelo menos uma das triplicatas a $\Delta\Delta G_{bind}$ correlaciona-se com os resultados de ligação obtidos experimentalmente por Gilliland e colaboradores³. Assim, os scFvs mutantes D53K, K54D e K56D resultaram em uma maior $\Delta\Delta G_{bind}$, portanto menor ligação scFv-CD52, em relação ao scFv nativo ($-150,39 \pm 30,81$ kcal.mol⁻¹), sendo o mutante K56D e o duplo K5456D os que apresentaram maior $\Delta\Delta G$, $-69,38 \pm 34,61$ e $-75,90 \pm 47,22$ kcal.mol⁻¹. A análise de PII identifica os resíduos das CDR H2 e L3 com maior atratividade pelo peptídeo. Os resíduos da CDR H2 interagem mais atrativamente com o GPI, para todos os scFvs.

CONCLUSÕES

A análise da interação scFv-CD52 tornou possível explicar de forma estrutural e energética diferenças de afinidade entre mutantes Alemtuzumab-CD52, decorrente da mutação de resíduos cruciais para a interação, K54 e K56, por resíduos com cargas opostas. Além disso, permitiu propor mutações que realcem a afinidade anticorpo Alemtuzumab-CD52.

REFERÊNCIAS

- ¹ Kumari R, Kumar R, Lynn A. J Chem Inf Model, 2014, 54(7), 1951–62.
- ² Baker NA, Sept D, Joseph S, Holst MJ, Mccammon JA. 2001, 98(18), 10037–41.
- ³ Gilliland; LK, Wals; LA, Frewin; MR, Wise; MP, Tone; M, Hale; G, et al. 1998,162, 3663–71.

AGRADECIMENTOS

FIOCRUZ-CE, UFC, FUNCAP, CNPQ



Prospecção baseada no ligante de derivados Imidazóis como agentes terapêuticos potenciais para a Doença de Chagas

Natália Ferreira de Sousa (PG),¹ Renata Priscila Costa Barros (PG),¹ Mayara dos Santos Maia (PG),¹ Gabriela Cristina Soares Rodrigues (PG),¹ Luciana Scotti (PQ),^{1,2} Eugene Muratov (PQ),³ Marcus Tullius Scotti (PQ),^{1*} nataliaferreira.nfs@gmail.com; mtscotti@gmail.com*

¹Programa de Pós-Graduação em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB; ²Hospital Universitário Lauro Wanderley, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB; ³Eshelman School of Pharmacy, The University of North Carolina at Chapel Hill.

Palavras Chave: Modelo de predição; Estudo *in silico*; Probabilidade; *Trypanosoma cruzi*.

INTRODUÇÃO

Imidazóis são compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura um anel planar de cinco membros, e possuem fórmula molecular $C_3H_4N_2$. Podem ser obtidos mediante síntese orgânica, como também são encontrados na natureza. Estes compostos apresentam várias atividades relatadas na literatura, entre as quais podem-se destacar as atividades antifúngicas e antiparasitárias^[1]. A doença de Chagas é uma infecção parasitária causada pelo protozoário hemoflagelado *Trypanosoma cruzi*^[2]. A doença apresenta-se nos estágios agudo e crônico, e sua evolução crônica pode provocar o acometimento dos sistemas cardiovascular, digestório e neurológico^[3]. Devido ao seu rápido avanço e grau de letalidade faz-se necessário a busca incessante por agentes terapêuticos. Dessa forma, utilizamos estudos *in silico* para realizar investigações de novas moléculas potencialmente ativas contra o *Trypanosoma cruzi*.

MÉTODOS

Foram elaborados três modelos de predição referentes as formas amastigota, epimastigota e tripomastigota do protozoário *T. cruzi*. O conjunto de moléculas com atividade testada para o *T. Cruzi* foi obtido a partir da base de dados ChEMBL^[4]. Foram selecionadas 1443, 1164 e 1416 estruturas para as formas amastigota, epimastigota e tripomastigota, respectivamente. A série de teste foi composta de 105 compostos pertencentes a classe química de imidazóis, os quais foram obtidos mediante revisão literária na base de dados *Web of Science*. Para gerar e validar o modelo foi utilizado o algoritmo *Random Forest* (RF), os códigos SMILES serviram de entrada para todas as estruturas, as quais foram padronizadas no módulo Standardizer (Chemaxon) e tiveram suas propriedades físico-química geradas pelo software Dragon 7.0. As análises estatísticas do modelo foram realizadas no software Knime.

RESULTADOS

Para todas as formas, os modelos de predição obtiveram acurácia superior a 78% no teste e na

validação cruzada. A taxa de classificação do modelo foi avaliada pela *receiver operating characteristic curve*, correspondendo no teste a 0,859 (amastigota), 0,907 (epimastigota) e 0,919 (tripomastigota) indicando ótima taxa de classificação. O Coeficiente de Correlação de Matthews foi utilizado para avaliar a predição do modelo, resultando em 0,56 no teste e 0,53 na validação cruzada na forma Amastigota, 0,76 no teste e 0,64 na validação cruzada para a forma Epimastigota e 0,73 no teste e 0,62 na validação cruzada para a forma tripomastigota, indicando boa taxa de predição do modelo. O modelo RF selecionou cerca de 15 imidazóis potencialmente ativos para a forma amastigota, 18 compostos para a forma epimastigota e 21 compostos para a forma tripomastigota. Dos compostos selecionados pelo modelo RF, 5 destes apresentaram probabilidade de atividade acima de 70%.

CONCLUSÕES

O modelo apresentou acurácia significativa e reprodutibilidade, como também, foi capaz de distinguir a probabilidade de atividade potencial das moléculas em estudo. Além de selecionar 5 imidazóis com probabilidade de serem ativos contra o *T. cruzi*, acima de 70%.

REFERÊNCIAS

- 1 Moreira, M.I.M.C.G. Azóis: Farmacologia e interações medicamentosas. Tese de Licenciatura em Ciências Farmacêuticas. Universidade do Porto, Portugal. 54p. 2010.
- 2 WORLD HEALTH ORGANIZATION, Chagas Disease (American Trypanosomiasis). Geneva: 2018. Disponível em: [http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/chagas-disease-\(american-trypanosomiasis\)](http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/chagas-disease-(american-trypanosomiasis)). Acesso em: 25 de Julho de 2019.
- 3 FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ. Doença de Chagas. Disponível em: <https://agencia.fiocruz.br/doen%C3%A7a-de-chagas>. Acesso em 25 de Julho de 2018.
- 4 EUROPEAN BIOINFORMATICS INSTITUTE. ChEMBL Database. Available in: <https://www.ebi.ac.uk/chembl/>. Acesso em: 20 de Abril de 2019.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

DFT como ferramenta de previsão: Estudos mecanísticos visando a reação de Heck-Matsuda mediada por complexos de níquel

Natália Lussari (PG),^{1,*} Atualpa A. C. Braga (PQ)¹.

nlussari@iq.usp.br; ataualpa@iq.usp.br.

¹Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo - SP, 05508-000, Brasil.

Palavras Chave: DFT, Heck Matsuda, acoplamento-cruzado, níquel, mecanismo.

INTRODUÇÃO

A reatividade superior dos sais de arenodiazônio em comparação aos haletos de arila como substratos de reações de acoplamento cruzado mediadas por complexos de paládio^[1] somada a busca pela substituição do metal por metodologias catalíticas menos custosas^[2], resultou no interesse de se estudar a possibilidade da reação Heck-Matsuda mediada por complexos de níquel (HMNi). Espera-se que estudo teórico contribua no desenvolvimento mecanístico e protocolar da reação HMNi, uma vez que ainda não foram reportados na literatura resultados referentes a ela.

MÉTODOS

DFT/SMD-M06L. Átomos leves descritos com o conjunto de bases 6-31+G(d,p) e o pseudopotencial relativístico SDD para o átomo de níquel. Energias relativas expressas em função da energia potencial.

RESULTADOS

Todas as etapas para um ciclo catalítico Ni(0)/Ni(II) foram obtidas em fase solvente (metanol), com exceção da eliminação de hidreto β (βEH), obtida apenas em fase gasosa.

Apesar de uma baixa barreira de ativação para adição oxidativa (AO), estima-se que as etapas de βEH e eliminação redutiva (RE) poderão resultar em desafios experimentais, uma vez que as barreiras de ambas as etapas estão acima de 30 kcal.mol⁻¹. Tem-se ainda, um estado de transição (TS) tardio para RE, com barreira reversa de +0,3 kcal.mol⁻¹.

Aumentando-se a densidade eletrônica do ligante via inserção de mais átomos de flúor (RE_b) permitiu, via efeito *trans*, redução da barreira de ativação da RE_a, porém não afetou a reversibilidade da etapa. A **Figura 1** apresenta a geometria de estados de transição (TS) selecionados com suas respectivas barreiras de ativação destacadas, junto ao intermediário de saída da RE_a apresentando ligação agóstica Ni-H que, acredita-se, contribui para a reversibilidade da etapa.

Dentre os desafios, temos que reações catalisadas por complexos de níquel podem desencadear rotas envolvendo complexos de camada aberta ^[2,3].

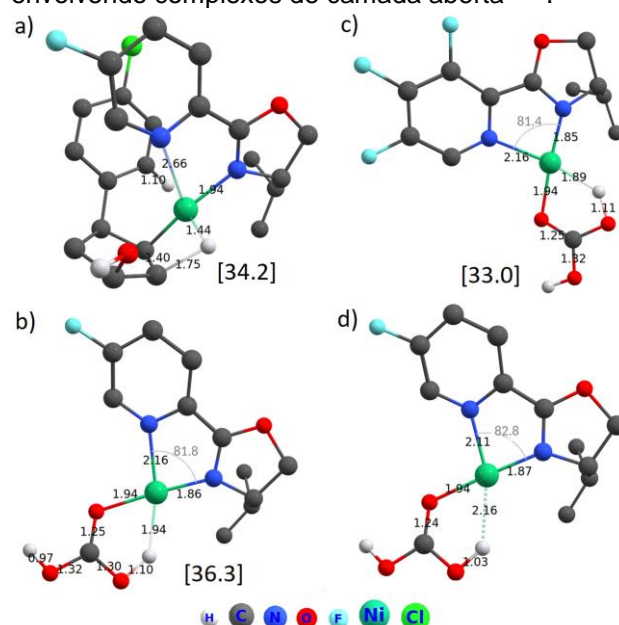


Figura 1. Estruturas otimizadas associadas com os TS da (a) βEH; (b) RE_a; (c) RE_b; com suas respectivas barreiras de ativação; e (d) Im2 da RE_a. Energias potenciais relativas expressas em kcal.mol⁻¹.

CONCLUSÕES

As etapas de βEH e RE poderão trazer desafios experimentais devido suas altas barreiras e reversibilidade. Com o aumento da densidade eletrônica do ligante, houve redução da barreira de ativação da RE. Paralelo à isso, a investigação do ciclo reacional radicalar Ni(I)/Ni(III) está sendo efetuada.

REFERÊNCIAS

- J. O. Silva e col., *J. Org. Chem.* 2016, 815, 2010-2018.
- S. Z. Tasker; E. A. Standley; T. F. Jamison. *Nature*, 2014, 509, 299-309.
- V. H. M. Silva; A. A. C. Braga; T. R. Cundari. *Organometallics*, 2016, 35, 3170-3181.

AGRADECIMENTOS

CNPq; Fapesp (outorgas # 2015/01491-3 e 2014/25770-6) e CAPES (Código Financeiro 001).

Potential and kinetic energy densities at the ring critical point as reactivity and regioselectivity descriptors in electrophilic aromatic substitutions

Natieli A. da Silva (PG),^{1*} Roberto L. A. Haiduke (PQ)¹

natieli.iqsc@usp.br; haiduke@iqsc.usp.br

¹Department of Chemistry and Molecular Physics, São Carlos Institute of Chemistry, USP, São Carlos, SP.

Keywords: *Electrophilic aromatic substitution, Kinetic and potential energy densities, Reactivity, Regioselectivity.*

INTRODUCTION

An electrophilic aromatic substitution (S_{EAr}) is the replacement reaction of a hydrogen atom bonded to an aromatic ring by an electrophilic group (Figure 1).¹ The S_{EAr} is relevant for chemical reactivity theory because it is a typical challenge for numerous reactivity indices developed from characteristics of isolated reactants or intermediates to predict the reaction results.²

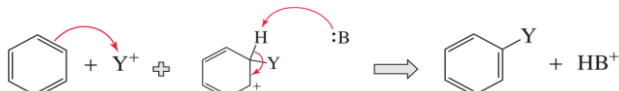


Figure 1 – Electrophilic aromatic substitution reaction (B is a Lewis base and Y is an electrophilic group).

Some properties obtained from the Quantum Theory Atoms in Molecules (QTAIM), such as atomic quadrupoles, allow predicting the sites of electrophilic attacks in S_{EAr} reactions.³ In this sense, we propose the kinetic and potential energy densities (G_{RCP} and V_{RCP} , respectively) at the ring critical point (RCP) as alternative QTAIM descriptors to evaluate the effects of *ortho*, *meta*, and *para* directing groups on the reactivity and regioselectivity of substituted aromatic compounds.

METHODS

The electronic structure calculations were performed with the *Gaussian 09* program⁴ using the B2PLYP double hybrid functional and the cc-pVQZ basis set. The properties at ring critical points (G_{RCP} and V_{RCP}) were obtained with the AIMAll program⁵ by means of the previously calculated electron densities.

RESULTS

In order to evaluate the influence of substituents on the reactivity and regioselectivity of the aromatic ring, we considered activating ($-NH_2$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-OH$, $-OCH_3$, $-NHCOCH_3$, and $-CH_2CH_3$) and deactivating ($-F$, $-Cl$, $-Br$, $-COH$, $-COCH_3$, $-COOCH_3$, $-COOH$, $-COCl$, $-CN$, and $-NO_2$) groups according to the experimental expectation.⁶ The activating groups and the halogens are also classified as *ortho/para* directing

substituents, while the others are denominated *meta* directing groups.

The correlations between the variations in kinetic and potential energy densities at the RCP with respect to benzene are shown in Figure 2. First, the activating groups always show $\Delta V_{RCP} > 0$, while the opposite is normally true for deactivating substituents (except by $-F$ and $-CN$). Moreover, we notice that the kinetic energy density can predict the regioselectivity of S_{EAr} reactions since *ortho/para* substituents present $\Delta G_{RCP} < 0$ while the *meta* directing groups exhibit $\Delta G_{RCP} \geq 0$ (except by $-CN$).

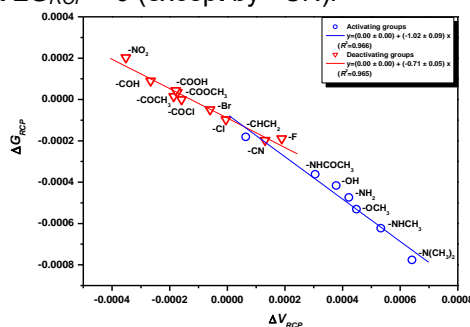


Figure 2 – Correlation between the kinetic energy density (ΔG_{RCP}) and potential energy density (ΔV_{RCP}) variations at RCPs (in a. u.).

CONCLUSIONS

The kinetic and potential energy densities at RCPs allow predicting the reactivity and regioselectivity in electrophilic aromatic substitution reactions. This analysis is based only on properties of the initial substrate.

REFERENCES

- S. Liu, JCP, 2014, 141, 194109-1.
- T. Fievez *et al.*, EurJOC, 2011, 2958.
- R. F. W. Bader, C. Chang, JPC, 1989, 93, 2946.
- M. J. Frisch *et al.* *Gaussian 09*, Revision D02, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2013.
- T. A. Keith, *AIMAll (Version 16.10.31)*, TK Gristmill Software, Overland Park. KS. 2016, aim.tkgristmill.com.
- F. A. Carey, Organic Chemistry, McGraw-Hill Higher Education, 2008.

ACKNOWLEDGMENT

CAPES, CNPq (301211/2018-3) and FAPESP (2014/23714-1 and 2010/18743-1).

Transporte de água através da pele sob ação de campo elétrico contínuo.

Neila Machado* (PQ)¹, Clarissa Callegaro (PQ)² e Herculano Martinho (PQ)¹.

neila.machado@ufabc.edu.br; herculano.martinho@ufabc.edu.br

¹Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André-SP; ²AXCEM Dermatologia, Cosmiatria e Laser, São Paulo-SP.

Palavras Chave: Estrato córneo, Gromacs, Martini, Iontoforese, Dinâmica molecular, Simulação computacional.

INTRODUÇÃO

A aplicação de campos elétricos pulsados (eletroporação) ou contínuos (iontoforese) em membranas, sugerem a criação de poros físicos, porém, o que é estabelecido concretamente, é a criação de um estado transitório de alta permeabilidade, caracterizado pelo aumento de permeabilidade e condutividade elétrica nas membranas^{1,2}. Se por um lado isso pode auxiliar na entrada e no transporte de drogas, água e vitaminas³, por outro, pode carregar em danos microscópicos irreversíveis, muitas vezes, não observáveis em experimentos.

Este estudo computacional destina-se a análise qualitativa dos eventos ocorridos pela aplicação de diferentes intensidades de campo elétrico constante na membrana lipídica da camada mais externa da pele, o estrato córneo humano (SC). O estudo também prevê a apresentação de um novo mecanismo de transporte transdérmico.

MÉTODOS

- Campo de Força Martini⁴ (*Coarse-Grained*);
- Pacote Gromacs 2018.1⁵;
- Caixa de simulação -19x19x30 nm (eixos x, y e z);
- Composição⁶: ceramida, colesterol, ácido graxo, Na⁺, Cl⁻ e moléculas de água;
- Intensidade do campo elétrico: de 7-10 mV/nm, 20 e 100mV/nm;
- 310 K de temperatura e 1 bar de pressão.

RESULTADOS

Nossos resultados apresentam que a aplicação de campos elétricos de baixa intensidade, entre 7 e 8mV/nm, ou seja, 100 vezes menores que as reportadas em literatura de simulações computacionais com abordagem *Fine-Grained*, foram capazes de desencadear um novo mecanismo transporte transdérmico. Tais intensidades promoveram a formação, desprendimento e reincorporação de vesículas lipídicas, formadas pelos próprios lipídios do SC (Figura 1). O interior destas vesículas carrega moléculas de água. O uso de deste tipo de corrente colabora para o efeito de difusão, reincorporando a vesícula à membrana do

SC. Intensidades acima de 8 mV/nm causaram danos irreversíveis à membrana.

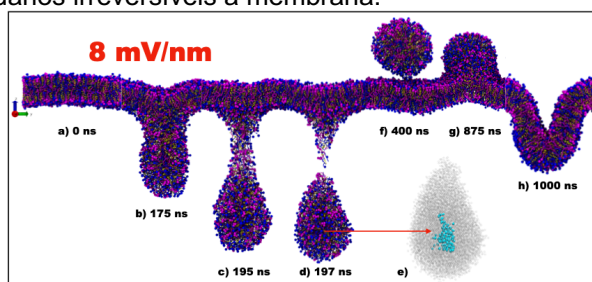


Figura 1. Simulação da membrana do SC com aplicação de campo elétrico constante de 8mV/nm de intensidade. Em a) estado inicial do sistema, de b) à d) ocorre a formação e o desprendimento da vesícula. Em e) é apresentado o interior da vesícula com moléculas de água (em ciano). Em f) e g) ocorre o processo de reincorporação da vesícula à membrana. Em h) a reincorporação é finalizada e a membrana do SC se torna única novamente. A água foi transportada entre membranas.

CONCLUSÕES

Um novo mecanismo de transporte de água com dependência de campo elétrico foi apresentado. Intensidades de 7 e 8 mV/nm foram consideradas ideais para o processo reportado. O mecanismo possibilita sua extensão para futuras aplicações, utilizando moléculas de naturezas distintas para aplicação de agentes tópicos de modo controlado.

REFERÊNCIAS

- ¹ Prausnitz, M. R. et al. *JC. Proc Natl Acad Sci USA*. 90, 10504–10508 (1993).
- ² Serpersu EH et al. *BBA Biomembr*. 1985; 812(3):779–785.
- ³ Prausnitz MR, et al. *JC. Proc Natl Acad Sci USA*. 1993; 90(22):10504–10508.
- ⁴ Marrink SJ et al. *J Phys Chem B*. 2007; 111(27):7812–7824.
- ⁵ M.J. Abraham et al. 2018.
- ⁶ Machado N.C.F. et al. *Comput Biol Med*. 2016; 75:151–159. Arxiv: 1905.02183 [q-bio.TO].

AGRADECIMENTOS

À CAPES, CNPQ, UFABC, CENAPAD, SINAPAD (Santos Dumont).



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

TD-DFT aplicado no cálculo de propriedades espectroscópicas: UV-Vis, ECD e SR

Aguinaldo Robinson de Souza¹ (PQ) e Nelson Henrique Morgon² (PQ)

nhmorgon@unicamp.br

¹Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista, Bauru-SP.

²Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Palavras Chave: Ultra Violeta-Visível; Dicroísmo Circular Eletrônico; Rotação Específica; TD-DFT.

INTRODUÇÃO

Nesse trabalho avaliamos o efeito de diferentes abordagens - método, conjuntos de funções de base, modelos de solvatação e correções de dispersão, no cálculo de propriedades espectroscópicas: espectros de UV-Vis, de Dicroísmo Circular Eletrônico (ECD) e Rotação Específica (SR) para a molécula de cânfora e aplicamos a melhor metodologia em outros sistemas moleculares. O objetivo foi estabelecer um protocolo robusto a ser utilizado no cálculo destas propriedades de um modo generalizado.

MÉTODOS

A partir de cálculos utilizando-se a Teoria de Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) foram consideradas as seguintes abordagens: funcionais de troca-correlação (B3LYP, BMK, BP86, CAM-B3LYP, LC-wPBE, M06-2X, PBE0, PBEh1, SWN5, TPSS, ω B97-XD e X3LYP), com os conjuntos de funções de base - 6-31G(2dp), 6-311++G(3df,2p), aug-cc-pVTZ e Def2TZV; considerando-se os modelos de solvatação IEF-PCM e SMD e etanol como solvente, sem e com as correções de dispersão (GD2, GD3 e GD3-BJ) e solvente no estado de equilíbrio. No procedimento considerou-se a otimização da geometria molecular e cálculo das frequências no infravermelho, dentro da abordagem harmônica, obtidas no nível de cálculo B3LYP/6-311++G(2d,p), com correções GD3BJ e modelo de solvatação SMD (Etanol), utilizando-se critério de convergência rigoroso (de 10^{-7}). As propriedades espectroscópicas foram obtidas utilizando as metodologias citadas.¹ Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian16 (Rev. A.03).²

RESULTADOS

O estudo preliminar consistiu na realização de cálculos para a molécula de cânfora. A partir da combinação das diferentes variações sugeridas gerou 384 cálculos. Após a análise dos resultados verificou-se que no estudo dos espectros de UV-Vis e ECD, bem como da rotação específica, a melhor combinação é dada pelo método: ω B87-XD/6-

311++G(3df,2p) com SMD, GD3 e equilibração do solvente. Na Fig. 1 apresentamos os espectros calculados e obtidos experimentalmente de UV-Vis e ECD para a molécula de cânfora no solvente etanol. O valor de $[\alpha]_D$ (a 25 °C, em graus) experimental é de 43,80 e o calculado igual a 45,35.

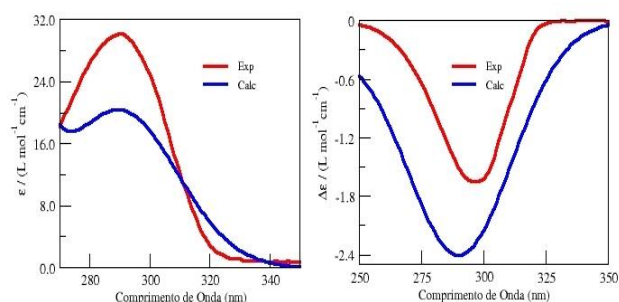


Figura 1. Espectros de UV-Vis e de Ecd da cânfora em etanol.

Os estudos realizados com sacarose, glicose, frutose e prolina (no solvente água) forneceram, para a rotação específica, um erro médio de 2° em relação aos valores experimentais.

CONCLUSÕES

No estudo das propriedades espectroscópicas UV-Vis, ECD e SR concluímos que a metodologia X3LYP/ 6-311++G(3df,2p) com IEFPCM, GD3 e equilibração do solvente é bastante adequada, fornecendo valores bem próximos dos obtidos experimentalmente.

REFERÊNCIAS

¹ Sousa, I. L.; Heerdt, G.; Ximenes, V.; Souza, A. G.; Morgon, N. H.; *J. Braz. Chem. Soc.* (2019) – *In press.*

² <http://www.gaussian.com>

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (303581/2018-2, 305541/2017-0), à FAPESP (2013/08293-7) e ao IQ-UNICAMP e FC-UNESP.

Supercell Calculations of the Geometry and Lattice Energy of α -Glycine Crystal

Neubi F. Xavier Jr. (PG),¹ Antônio M. Da Silva Jr. (PQ),¹ Glauco Favilla Bauerfeldt (PQ).^{1*}

neubijr@gmail.com; bauerfeldt@ufrj.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 23890-000, Seropédica, RJ, Brazil

Palavras Chave: α -Glycine, ISM, Interstellar Medium, Molecular Crystal, Lattice Energy, Supercell

INTRODUCTION

Glycine is the simplest amino acid and one of the most abundant detected in meteorite samples¹. In previous works, glycine decomposition paths have been studied and the major channel has been pointed as that forming the $H + CO_2 + CH_2NH_2^+$ products.² Literature reports that solid structures can play a major role in glycine chemistry in ISM,³ being α -, β - and γ -glycine the most important polymorphs. For the interstellar ice mimetic, both γ - and α -glycine are important models since these polymorphs can be formed onto interstellar ices when in the presence of H_2O molecules.⁴ The main goal of this work is to achieve a molecular cluster description that mimics the α -glycine molecular crystal, validating the theoretical results by comparing the predicted lattice energy values with the experimental data.

METHODS

Geometry optimizations and vibrational frequencies were performed at the DFT level. The performance of three exchange-correlation functionals were compared: B3LYP, PBE0 and WB97X. In all calculations, def2-SVP, def2-TZVP and def2-TZVPP basis sets were used. For BSSE correction, the geometrical counterpoise (gCP) scheme was employed. In order to take the effect of the dispersive interactions, the atom-pairwise (D3BJ) correction was considered.

RESULTS

The lattice energy value was predicted using the following equation:

$$E_{latt} = \frac{E_{crystal}}{N} - E_{molecule} + U_{ptr}$$

where U_{ptr} refers to the proton transfer energy from the zwitterionic form, present in crystal, to gas phase molecule. The glycine unitary cell (4 molecules) and its expansions, in respect to the a , b and c axis: $2 \times 1 \times 2$ (16 molecules), $3 \times 1 \times 3$ (36 molecules) and $4 \times 1 \times 4$ (64 molecules) were studied. A comparison of lattice energy values among the chosen functionals in respect of the deviation of the experimental lattice energy ($-34.18 \text{ kcal mol}^{-1}$) was made for the glycine

unitary cell and the $2 \times 1 \times 2$ supercell and is reported in Figure 1.

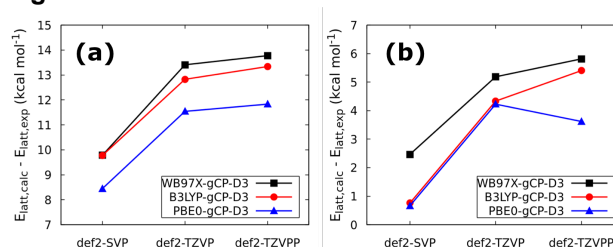


Figure 1. Deviation from the experimental value of the predicted lattice energies obtained in different models: (a) unitary cell and (b) $2 \times 1 \times 2$ supercell.

Larger cluster expansions ($3 \times 1 \times 3$ and $4 \times 1 \times 4$) were made and optimized in B3LYP-gCP-D3/def2-SVP level. Results are reported in Figure 2.

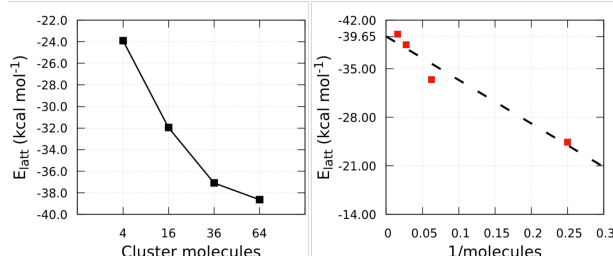


Figure 2. Left: Lattice energies values for the glycine unitary cell in function. Right: Extrapolation of the lattice energy as an infinite size cluster.

CONCLUSIONS

The best predicted lattice energy value was achieved with the $2 \times 1 \times 2$ supercell with a deviation of only $0.66 \text{ kcal mol}^{-1}$ in the PBE0-gCP-D3/def2-SVP level. An extrapolation of the predicted lattice energy values for all supercell expansion showed a convergence towards $-39.65 \text{ kcal mol}^{-1}$ lattice energy value.

REFERENCES

- ¹ K Kvendovden, J. Lawless, K. Pering, et al, Nature, 1970, 228:923.
- ² N Xavier, L. Baptista, G. Bauerfeldt, MNRAS, 2019, 486:2153.
- ³ W. Xu, Q. Zhu, C. Hu, Angew Chemie, 2017, 56:2030.
- ⁴ P Ehrenfreund, M. Bernstein, J. Dworkin, ApJ, 2001, 550:L95.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to acknowledge CNPq and LNCC (sdumont2018/chamada1/paper182342).



ON THE ROLE OF THE VIBRATIONAL SCALING FOR THE CALCULATION OF ENTHALPIES OF FORMATION

Nicola L. Rocha (PG),^{1*} Rogério Custodio (PQ)².

nicola.rleone@gmail.com

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Keywords: Vibrational Scaling Factor, Anharmonicity, Enthalpies of Formation, Composite Methods

INTRODUCTION

Single vibrational scaling factors for the calculation of enthalpies of formation at a given level of theory are widely used and statistically correct.¹ However, it can be shown that for several molecules the error is substantial. The objective of this work is to present a method to provide selective molecular scaling factors that minimize the deviation of the enthalpy formation with respect to experimental data.

METHODS

The enthalpies of formation were calculated from a procedure well established in the literature.² The energy was obtained at the G3(MP2)//B3-CEP level³ and the vibrational scaling factors varied between 0.86 and 1.02 for a group of 248 molecules (G3/05 group). Errors were determined from accurate experimental values of enthalpies of formation.

RESULTS

The G3(MP2)//B3-CEP method proposes the use of a scaling factor of 0.96 to represent the anharmonic effects of the vibrations. This parameter is determined using the level of theory and the basis function to calculate the harmonic frequencies with respect to experimental one. In the present work, the enthalpy of formation was calculated using different vibrational scaling factors, as can be seen from Figure 1.

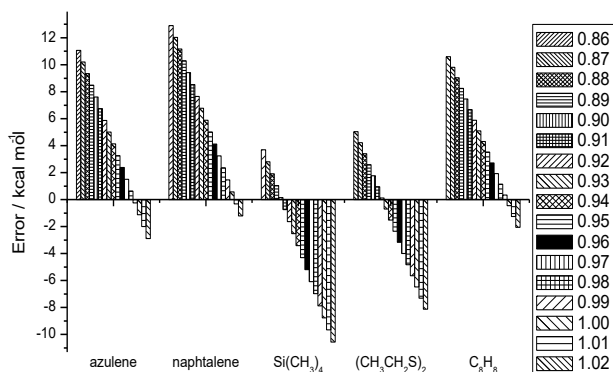


Figure 1. Dependence of enthalpy errors (kcal mol⁻¹) with respect to vibrational scaling factors for some molecules.

Figure 1 shows that the errors can be reduced to zero for several molecules using an appropriate scaling

factor. Moreover, Figure 2 shows that comparable molecules present similar scaling factors.

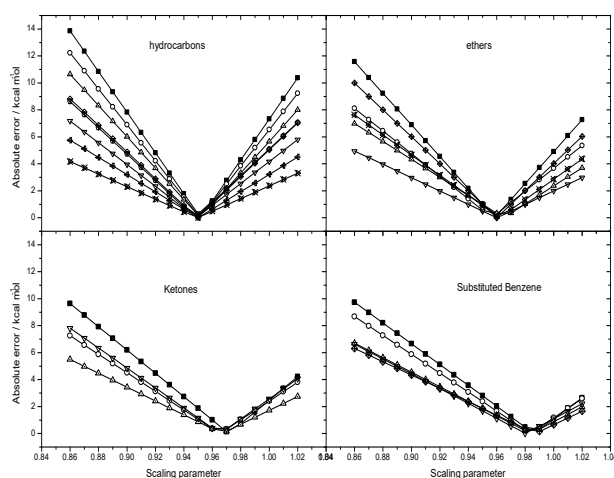


Figure 2. Absolute errors with respect to experimental data for the G3(MP2)//B3-CEP method.

The similarity in scaling parameters for molecules with similar characteristics indicates that the optimum parameters are not a random empirical fit but is directly related to the nature of the chemical bonds and atomic species involved in the calculations. Using individual scaling factors for each molecule generated a mean absolute error of 0.64 kcal mol⁻¹ for the G3/05 group, while the error obtained by the original method, using the single scaling factor of 0.96 gives an error of 1.55 kcal mol⁻¹.

CONCLUSION

The behavior of enthalpy of formation errors using distinct scaling factors showed that the determination of an appropriate vibrational scaling factor should not be performed taking into account only the level of theory and base function employed in the calculation of vibrational frequencies, but the structural characteristics of the molecules to be calculated.

REFERENCES

- 1 A. Scott, L. Radom. J. Phys. Chem. 1996, 100, 16502-16513 p.
- 2 L. Curtiss, J. Pople, J. Chem. Phys., 1997, 106, 1063 p.
- 3 C. Rocha, R. Custodio. J. Chem. Phys. 2013, 139, 184108 p.

ACKNOWLEDGMENT

FAEPEX - UNICAMP, CAPES, FAPESP, CCES-CEPID.

Computational study of encapsulation of the ibuprofen and paracetamol in cucurbit[7]uril and β -cyclodextrin

Osmair Vital de Oliveira (PQ),^{1*} Paulo Gabriel de Lima (IC)

osmair@ifsp.edu.br

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, campus Catanduva, Catanduva-SP, Brazil.

Palavras Chave: Encapsulation, Drugs, Macrocyclic compounds, Molecular dynamics simulation.

INTRODUCTION

Ibuprofen (IBF) and paracetamol (PCT) are drugs largely used as anti-inflammatory agent and antipyretic, respectively. However, these drugs present low water solubility, mainly the IBF. An interesting way to improve the solubility of compounds is to encapsulate them in a host molecule. In this way, cyclodextrins are the most common hosts used in the literature, and recently cucurbituril emerge as a promissor encapsulation agent. These macrocyclic molecules present a hydrophobic cavity and hydrophilic outer part, where the cucurbituril is less toxic than cyclodextrin. Therefore, in the present work we used computational methods to study the encapsulation of the IBF and PCT in cucurbit[7]uril (CB[7]) and β -cyclodextrin (β -CD) with intention to seek controlled release, bioavailability, increased solubility, chemoprotection of these drugs in water. For instance, IBF and PCT encapsulated on β -CD^{1,2} is reported in the literature at experimental and theoretical level, however for CB[7] there is not work reported to this date. Therefore, herein we propose a new class of molecule (cucurbituril) to be used for IBF and PCT delivery in biological system.

METHODS

All molecular dynamics (MD) simulations were carried out using the GROMACS package³. The OPLS-AA force field was used to describe the electronic and structural parameters of the molecules. The IBF and PCT were encapsulated manually in CB[7] and β -CD cavity merged into a cubic box contained 6967 water molecules. The binding free energy (ΔG_{bind}) was calculated using the MM-PBSA method. A total time of 50 ns of MD simulation was performed for each system.

RESULTS

In the present work, we forecast and characterized a new host molecule to be used in the encapsulation of IBF and PCT from theoretical methods. The simulations show that the IBF and PCT keep within the CB[7] and β -CD along 50 ns of MD trajectory. Overall, the presence of the IBF and PCT does not alters significantly the CB[7] and β -CD structures.

For instance, the RMSD values obtained for IBF@CB[7] and PCT@CB[7] complexes is ~ 0.04 nm, while for IBF@ β -CD and PCT@ β -CD is ~ 0.09 nm. In this calculation, the crystal structure of CB[7] and β -CD were used as reference. Figure 1 shows the snapshots obtained at 50 ns of MD simulation.

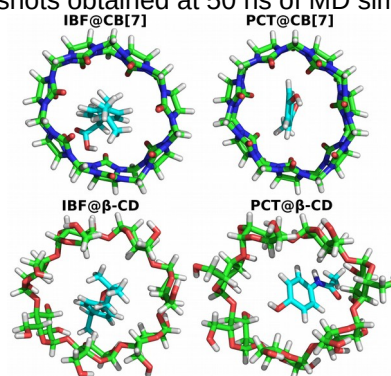


Figure 1. Structures obtained at 50 ns of MD trajectory. The ΔG_{bind} calculated were, respectively, -24.4 and -14.0 kcal/mol for IBF@CB[7] and PCT@CB[7], while for IBF@ β -CD and PCT@ β -CD are -17.1 and -12.2 kcal/mol, respectively. These values imply that both CB[7] and β -CD can acts as carrier agent for IBF and PCT, and as well improving their solubility in water (solvation enthalpy is negative for all complexes). The lowest ΔG_{bind} values of the IBF encapsulated in CB[7] and β -CD is due their strong non polar interactions compared with PCT. Moreover, the lowest ΔG_{bind} obtained for CB[7] indicate that this host molecule is more efficient to encapsulate IBF and PCT than β -CD.

CONCLUSIONS

Herein, MD simulations were used to study the encapsulation of the IBF and PCT in CB[7] and β -CD. Overall, our results show that the CB[7] can be a new host molecule and it more efficient to encapsulate these drugs compared with β -CD.

REFERENCES

- ¹El-Kemary, M. et al., Spectrochimica Acta Part A 79 (2011) 1904.
- ²Heydaril, S.; kakhki, R.M., Arab. J. Chem. 10 (2017) S1223.
- ³Abraham, M.J. et al. SoftwareX, 1-2 (2015) 19-25.

ACKNOWLEDGMENTS

FAPESP (2018/19844-8).

Reaction of HCN_2 (^2A) and (^4A) via TST

Patricia R.P. Barreto (PQ),¹ Henrique. O Euclides (PG),¹ Alessandra F. Albernaz (PQ).²

patricia.barreto@inpe.br; henriqueuclides@gmail.com

¹Laboratório Associado de Plasma, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, CP515, São José dos Campos, SP, CEP 12247-970; ²Instituto de Física, Universidade Brasília, CP04455, Brasília, DF, CEP 70919-970

Palavras Chave: Rate constant, Quantum chemistry, HCN_2 , Diazirine, transition state theory

INTRODUCTION

At low temperature in chemistry of planetary atmospheres or high temperature in combustion chemistry, reaction of CH and N_2 can be very important. The intermediate HNNC can dissociate directly to form $\text{CN}_2 + \text{H}$, which has higher energy than $\text{NCN} + \text{H}$, $\text{HNC} + \text{N}$ or $\text{HCN} + \text{N}$. Additionally, the intermediate HNNC can connect other structures in the potential energy surface (PES) and open previously paths not considered in the map of the potential energy surface study of diazirine, HCN_2 , is essential to discover new ways of reaction and consequently new products [1,2].

METHODS

An extensive quantum chemical study of the potential energy surface of the HCN_2 (^2A) and (^4A) reaction has been studied. The possible reaction paths, frequencies, energies, optimized molecular geometries and, finally, the thermodynamic properties and the reaction rate were calculated. The calculation method used is CBS-QB3 which the geometries and frequencies are determined in B3LYP/6-311(2d,d,p). The final calculations such as the thermodynamic properties and the reaction rate are performed using the program APUAMA [3], were tunneling corrections are applied and the rate in the form of Arrhenius is presented. Comparisons with experimental data are performed where possible.

RESULTS

Fig. 1 and 2 shows the (^2A) and (^4A) PES, respectively

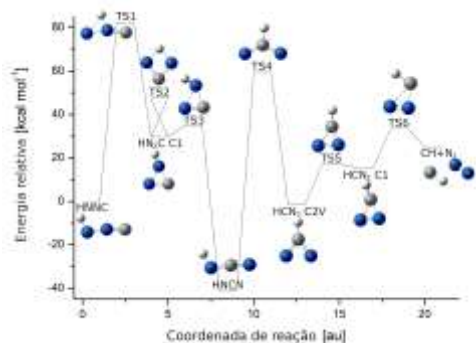


Fig. 1: HCN_2 (^2A) PES.

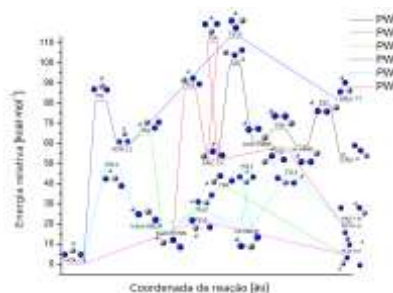


Fig. 2: HCN_2 (^4A) PES.

Fig 3 shows the rate constant for HCN_2 (^2A) and all path for the HCN_2 (^4A).

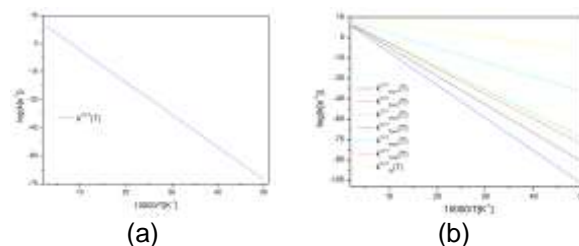


Fig. 3: rate constant for HCN_2 : (a) (^2A) PES, (b) (^4A) PES

CONCLUSIONS

The global rate constant for the dissociation of diazirine is given by:

$$k(^2\text{A}) = -7.15 \times 10^{40} T^{-38.59} \exp(-242.53/RT)$$

$$k(^4\text{A}) = -1.61 \times 10^{14} T^{-9.34} \exp(-55.15/RT)$$

REFERENCE

¹BERMAN, M. R.; TSUCHIYA, T.; GREGUSOVA, A.; PERERA, S. A.; BARTLETT, R. J., J. Phys. Chem. A, 111, 6894, 2007.

²CHEN, H.-L.; WU, S.; LU, Y.-H., J. Phys. Chem. A, 116, 3267, 2012.

EUCLIDES, H. O.; BARRETO, P. R. P., J. Mol. Model., 23, 176, 2017.

ACKNOWLEDGMENT

CAPES, FAPESP

Poliuretanases: estudo computacional de enzimas com potencial ação na degradação de poliuretanos

Paulo A. Netz (PQ),¹ Claudia E. Thompson (PQ),² Vanessa P. do Canto (PG).^{1*}

netz@iq.ufrgs.br; vanessa.canto@ufrgs.br

¹Grupo de Química Teórica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS; ²Departamento de Farmacociências, Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre, Porto Alegre-RS.

Palavras Chave: poliuretanases, poliuretanos, degradação enzimática, dinâmica molecular, docking.

INTRODUÇÃO

A produção mundial de plásticos aumenta a cada ano. A gestão dos resíduos geralmente envolve acumulação em aterros, incineração ou processos de reciclagem. Os poliuretanos (PU), descobertos por Otto Bayer em 1937, são amplamente usados em diversos materiais, como espumas rígidas e flexíveis, solados de sapatos, adesivos e materiais para isolamento acústico e térmico. Também são usados em materiais biomédicos, devido a sua alta biocompatibilidade. Algumas enzimas são capazes de degradar poliuretanos, diminuindo a quantidade de resíduos, além da produção de intermediários com valor comercial agregado. Sendo assim, o conhecimento das interações enzima-polímero são bastante importantes para entender os mecanismos de biodegradação.^{1,2}

MÉTODOS

No presente trabalho foram selecionadas três enzimas, de *Pseudomonas*: lipase, poliuretano esterase B (pueB) e protease. A lipase (PDB-ID 2Z8X) e a protease foram selecionadas no *Protein Data Bank*, PDB-ID 2Z8X e 1GA6, respectivamente, a pueB foi construída por modelagem por homologia (MODELLER). Para o *docking*, com AutoDock Vina, foram escolhidos treze ligantes: ADÍPICO, BDO, PBA, HDI, HMDI, MDI, TDI24, TDI26, PU-HDI, PU-HMDI, PU-MDI, PU-TDI24 e PU-TDI26. As simulações por dinâmica molecular foram realizadas com GROMACS, campo de força AMBER03. Foram simulados os sistemas enzimas livre e complexadas com o ligante PU-MDI.^{3,4}

RESULTADOS

A partir dos resultados do *docking*, todos os ligantes apresentaram interações favoráveis com as enzimas testadas. Além disso, a lipase apresentou quatro regiões de interação diferentes, enquanto na pueB foram três e na protease uma única região de interação (Figura 1).

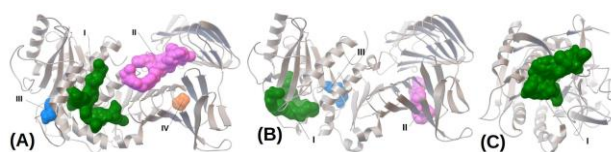


Figura 1: Regiões de interação da lipase (A), da pueB (B) e da protease (C).

As enzimas apresentaram estabilidade estrutural ao longo das simulações, tanto na forma livre quanto complexadas com o monômero PU-MDI (Figura 2).

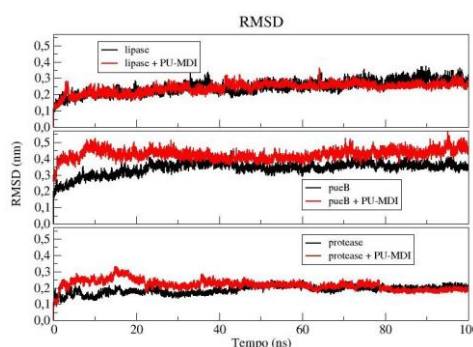


Figura 2: RMSD C-α dos sistemas enzima livre e complexadas com o ligante PU-MDI, em preto e vermelho, respectivamente.

CONCLUSÕES

Esses estudos computacionais são importantes para avaliar as interações entre enzima-polímero e assim tentar esclarecer detalhes dos mecanismos envolvidos nos processos de degradação enzimática de poliuretanos.

REFERÊNCIAS

- ¹ H.K. Engels; *et.al.*, *Angew. Chemie – Int. Ed.*, 2013, 52, 9422-9441.
- ² N. Mahajan; P. Gupta, *RSC Adv.*, 2015, 5, 41839-41854.
- ³ G.T. Howard; B. Crother; J. Vicknair. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 2001, 47, 141-149.
- ⁴ V.P. do Canto; C.E. Thompson; P.A. Netz. *J. Mol. Graph. Model.*, 2019, 89, 82-95.

AGRADECIMENTOS

UFRGS, UFCSPA, CESUP-UFRGS, CNPq, CAPES.

Mixed 2D-3D-QSAR Study of a Series of Dehydroquinatase II Inhibitors of *Helicobacter pylori*

Paulo H. de S. Miranda (PG),¹ Alexander M. S. Morais (IC),¹ Estela M. G. Lourenço (PG),¹ Marcel A. Veríssimo (IC),¹ Rita Y. P. da Silva (IC),¹ and Euzébio G. Barbosa (PQ).^{1*}

paulxvii@hotmail.com; euzebiogb@gmail.com

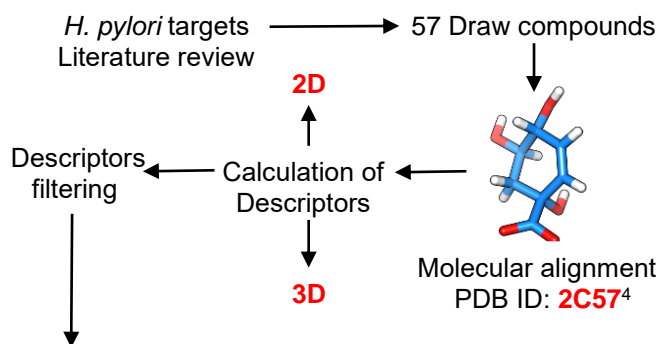
¹Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN;

Keywords: *Helicobacter pylori*, Shikimate, DHQase II, QSAR, Drug Design.

INTRODUCTION

The infection for *Helicobacter pylori* is one of the most common gastrointestinal bacterial infection in humans. The pharmacotherapy for the eradication of this microorganism was previously discussed. The treatment includes an association of two antimicrobial agents with a proton pump inhibitor. Although current therapy is still effective, a high rate of treatment failure has been observed in the last decades. This fact is particularly due to the inadequate use of the antibiotics, which causes bacteria resistance for the current treatment. In this context, the search for new drugs that act on exclusive bacterial biosynthetic routes may represent an interesting alternative target. The shikimate pathway is a metabolic route that have seven enzymatic reactions. This metabolic pathway is present in some bacteria, especially in the *H. pylori*. However, it is important to emphasizing its absence in human. Among the enzymes, the third one (Dehydroquinatase dehydratase II) has been extensively studied in order to planning new promising antimicrobials². Thus, the aim of this work was the construction of a predictive mixed-QSAR model that can assist the design of promising novel antimicrobial compounds.

METHODS



* NanoBridges (MLR) **70%**: To built the models

* External validation: **30%**

* Internal validation: **y-randomization** and **LNO**

The mixed-QSAR was build using the both descriptors calculated, 2D and 3D.

RESULTS

Table 1: Statistical parameters of the 3 models by MLR

Statistical Parameters	R ²	Q ² _{LOO}	Q ² _{ext}
2D-QSAR Model	0.69	0.64	0.62
3D-QSAR Model	0.77	0.66	0.69
Mixed-QSAR Model	0.83	0.78	0.72

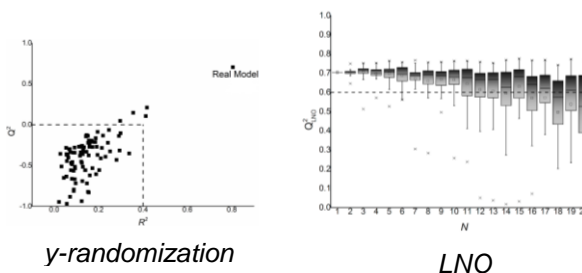


Figure 1: Internal validation of the Mixed-QSAR model

CONCLUSION

The models demonstrated promising statistical parameters, especially the Mixed-QSAR model. Subsequently, these models will be used to predict the biological activity of new compounds synthetically accessible, that can act directly on the enzyme DHQase II of *H. pylori*

REFERENCES

- 1 E GARZA-GONZÁLEZ et al. *World Journal of Gastroenterology*, 2014, 20,1438-1449
- 2 C GONZALES-BELLO. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2016, 16, 960-977
- 3 J. MARTINS, M. FERREIRA. *Química Nova*, 2013, 36, 554-560.
- 4 F. BERNSTEIN et al. *European Journal Biochemistry*, 1978, 80, 319-324.
- 5 C. Yap. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32, 1466-1474.

ACKNOWLEDGEMENTS





XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de BaZrO₃

Jose A. S. Laranjeira (IC),^{1*} Prescila G. C. Buzolin (PQ),¹ Naiara L. Marana (PQ),¹ Julio R. Sambrano (PQ)¹

prescila.buzolin@unesp.br; jose.laranjeira@unesp.br

¹Modeling and Molecular Simulation Group - CDMF, São Paulo State University, UNESP, Bauru, SP, Brazil.

Palavras Chave: Simulação computacional, DFT, BaZrO₃, Nanotubos.

INTRODUÇÃO

Zirconato de bário, BaZrO₃ (BZO), é um importante material cerâmico com inúmeras aplicações, entre elas, células a combustíveis, sensores de hidrogênio¹ e como isolante térmico na indústria aeroespacial². A partir da descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima et al.³, houve um avanço nas pesquisas experimentais e teóricas destas estruturas unidimensionais. Recentemente, intensos esforços experimentais foram feitos para sintetizar nanotubos da família das perovskitas, cujas propriedades e comportamentos ainda são pouco conhecidos. Neste sentido as simulações computacionais podem ajudar a elucidar essas propriedades e comportamentos. Neste trabalho serão considerados os nanotubos (NTs) de BZO cúbico, com o objetivo de compreender a relação entre a estrutura atômica do bulk, superfície (001) e nanotubos.

MODELOS E MÉTODOS

As simulações foram desenvolvidas com o programa CRYSTAL17, aplicando-se a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o funcional PBE0-13 e funções de base *all-electro*. A estrutura cúbica do BZO ($a = 4.1879 \text{ \AA}$) foi considerada para a modelagem e otimização da geometria do bulk. Os nanotubos *zigzag* (N,0) e (0,N) e *armchair* (N,N), com o diâmetro variando de 12 Å a 95 Å, foram gerados e reotimizados a partir da superfície gerada na direção (001), com terminação BaO, pois esta terminação é a mais estável nesta direção, resultando em nanotubos cuja parede externa formada pela terminação BaO e a interna com ZrO₂.

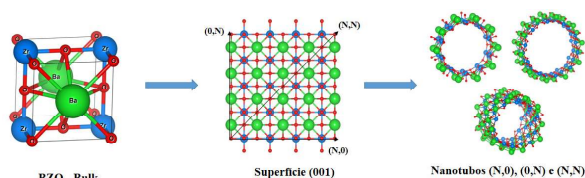


Figura 1: Bulk, Superfície e Nanotubos de BZO

RESULTADOS

Em nossos cálculos observamos que em função do aumento do diâmetro (D) dos nanotubos a energia do *band-gap* converge, a partir de $D = 60 \text{ \AA}$, para o valor do *band-gap* da superfície (001), 5.46 eV, indicando que não apenas as propriedades estruturais são possíveis de serem comparadas às propriedades da superfície, mas também as propriedades eletrônicas. Foi possível observar que a energia de strain diminui com o aumento do diâmetro, tendência encontrada em outros nanotubos na literatura.

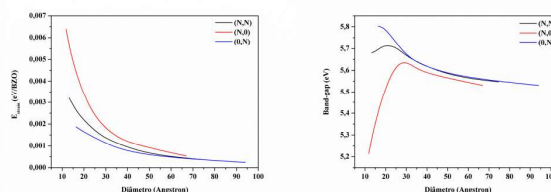


Figura 2: E_{strain} (eV/BZO) e Band-gap (eV) como função do diâmetro (Å) para os nanotubos armchair (N,N) e zigzag (N,0) e (0,N).

CONCLUSÕES

Com as simulações dos nanotubos de BZO, pudemos observar semelhanças estruturais com a superfície considerada. As propriedades estruturais e eletrônicas encontradas estão de acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura para outras perovskitas. Com isso, nosso estudo se revela promissor quanto à previsão das propriedades dos nanotubos de BZO, podendo contribuir para estudos experimentais e diversas aplicações.

REFERÊNCIAS

- 1 E. Heifets, W. A. Goddard, Phys. Rev. B., 2004, B 69, 035408.
- 2 A. Erb, E. Walker, R. Flukiger, Phys. C., 1996, 9, 258.
- 3 S. Iijima, T. Ichihashi, Nature, 1993, 363(6430), 603.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a CNPq, CAPES (88887.185517/2018-00) e FAPESP(2019/08928-9; 2016/25500-4) pelo apoio financeiro.

Estudo teórico das propriedades estruturais e energéticas da molécula de tansulosina

Rafael M. Motta (IC)^{1*}, Antônio H. S. Filho (PG)¹, Gabriel L. C. de Souza (PQ)¹
^{*}rafaelmaifrede@gmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá-MT
Palavras Chave: Tansulosina, Estrutura eletrônica, DFT, TD-DFT.

INTRODUÇÃO

A tansulosina (C₂₀H₂₈N₂O₅S) é um composto utilizado no tratamento da hiperplasia prostática benigna^[1]. Embora amplamente empregada, até onde sabemos, nenhum estudo sobre sua possível decomposição foi realizado até o momento.

MÉTODOS

Preliminarmente, uma análise conformacional foi realizada através de cálculos de dinâmica molecular, com trajetória de 400 ps e temperatura 300 K, utilizando-se o pacote computacional GROMACS^[2]. Subsequentemente, os confôrmeros encontrados tiveram suas estruturas e energias relativas (eletrônica + ZPE) determinadas com a teoria do funcional de densidade (DFT). Por fim, foram calculadas as energias de excitação vertical e respectivas forças de oscilador para os primeiros estados excitados singletos do confôrmero mais estável, utilizando-se da abordagem dependente do tempo da DFT (TD-DFT). O funcional M06-2X^[3] e o conjunto de funções de base 6-311++G(d,p)^[4] foram utilizados em todos os cálculos. Água foi considerada como solvente através do uso de modelo IEF-PCM. O pacote Gaussian09^[5] foi empregado nos cálculos de estrutura eletrônica.

RESULTADOS

Os resultados provenientes da dinâmica molecular apontaram para a ocorrência de 15 estruturas mais frequentes, sendo que a conformação mais estável (de acordo com o nível M06-2X/6-311++G(d,p), em água) - observe Figura 1 - apresentou energia relativa (no mínimo) 1,0 kcal/mol mais baixa em relação às restantes. Nenhuma estrutura investigada apresentou frequência vibracional negativa.

Em relação aos estados excitados, que são mostrados na Tabela 1, pode-se observar que todos os cinco primeiros singletos apresentaram forças de oscilador não nulas. O estado 1¹A foi determinado em, aproximadamente, 251 nm, podendo ser o responsável pela fotólise direta da tansulosina, que experimentalmente foi observada em 254 nm^[6]. A geometria do primeiro estado excitado foi otimizada; mais resultados serão apresentados e discutidos na conferência.

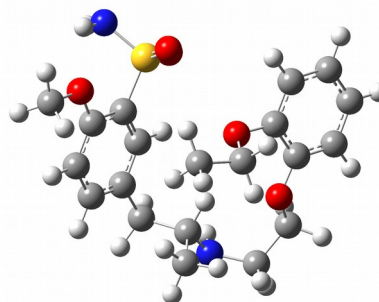


Figura 1: Geometria otimizada (em M06-2X/311++G(d,p), em água) do confôrmero de menor energia.

Tabela 1: Energias de excitação vertical e respectivas forças de oscilador (valores entre parenteses) para a tansulosina.

Estado Excitado	TD-DFT/M06-2X/6-311++G(d,p)
1 ¹ A	4.93 eV (0.0945)
2 ¹ A	5.23 eV (0.0655)
3 ¹ A	5.68 eV (0.0134)
4 ¹ A	5.77 eV (0.0043)
5 ¹ A	5.78 eV (0.0573)

CONCLUSÕES

A tansulosina pode ter sua degradação relacionada ao estado encontrado em 251 nm (1¹A).

REFERÊNCIAS

- [1] <https://www.drugs.com/tamsulosin.html>
- [2] H. J. C. Berendsen, et al. *Comp. Phys. Comm.* 91, 43 (1995).
- [3] Zhao Y, Truhlar DG (2006) *Theor Chem Account* 120:215–241
- [4] Rassolov V. et al., *J Comput Chem* 22:976–984 (2001).
- [5] M. J. Frisch et al., *Gaussian 09 Revision D.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [6] F. C. Vicentini (comunicação privada), 2019.

AGRADECIMENTOS

CNPq



Theoretical study of the photophysics of 2-amino-6-(2-thiazolyl)purine.

Rafael S. Mattos (PG),^{1*} Thiago M. Cardozo (PQ).¹

mattos.rsouza@gmail.com

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ

Keywords: (Unnatural base pairs, Nitrogenous base pairs, Photophysics, Excited State).

INTRODUCTION

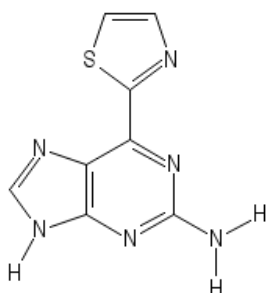
Since the discovery of DNA's structure, it has been theorized that new molecules, named unnatural base pairs, could be developed and used as new nitrogenous bases to expand the genetic vocabulary.¹ In the last 20 years, with advances in experimental methods, it became possible to create molecules for that purpose and to include them in nucleotide sequences.

There is extensive theoretical work on the photochemistry and photophysics of the natural DNA base pairs² that have shown the importance of conical intersections in their photostability and its likely role in their natural selection as constituents of the genetic material of living beings.

The same type of mechanisms should be important for unnatural base pairs, but to the best of our knowledge, there is a lack of this kind of theoretical studies for these systems.

In this work, we study the photophysics of those molecules, starting with the 2-amino-6-(2-thiazolyl)purine.³

Figura 1: 2-amino-6-(2-thiazolyl)purine.



METHODS

The calculations were made using the software package *ORCA 4.0.1*. The geometry optimization was done with *DFT*, using the *B3LYP* functional and *TZVP* as basis set. The geometry was verified to be the minimum through the use of frequency analysis.

The vertical excitations have been done with the *TDDFT* method. To decide on the best functional, a comparison with results from more accurate methods are underway.

RESULTS

Results for the vertical excitation energies from the same ground state geometry obtained from different methods are presented below. The bright states are marked in boldface.

Table 1: Vertical Excitation Energies (eV) using (a) *STEOM-CCSD* with *SVP*, and *TDDFT* (b) *B3LYP* (c) *CAM-B3LYP* (d) *M06-2X* (e) *PBE0* and (f) *WB97X-D3*.

State	a	B	c	d	e	f
S1	3.92	3.66	4.10	4.14	3.77	4.21
S2	4.10	3.80	4.27	4.36	3.90	4.36
S3	4.71	4.35	4.76	4.83	4.48	4.86
S4	4.73	4.43	4.85	4.89	4.55	4.98
S5	5.36	4.96	5.50	5.56	5.12	5.65
S6	5.56	4.98	5.58	5.75	5.13	5.70
S7	5.92	5.39	5.88	5.94	5.54	6.01
S8	6.37	5.44	6.21	6.31	5.64	6.29
S9	6.61	5.67	6.25	6.34	5.87	6.47
S10	6.98	5.77	6.36	6.36	5.92	6.49

IN DEVELOPMENT

Our next steps are obtaining excited state geometries and conical intersections for these systems.

REFERENCES

- [1] K. Hamashima, M. Kimoto, I. Hirao, *Current Opinion in Chemical Biology*, 2018,46:108-114.
- [2] R. Improta, F. Santoro, L. Blancafort, *Chem. Rev.* 2016, 116, 3540-3593.
- [3] T. Mitsui, M. Kimoto, R. Kawai *et al*, *Tetrahedron*, 2007, 63, 3528-3537.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by *CAPES* by a master's scholarship and is done as a research project in the Institute of Chemistry, *UFRJ*.

Uso de Ontologia em Estudos de Relações Entre Estrutura Química e Atividade Biológica para Modelos de Predição

¹Rafaela M. Angelo (PG), ¹Fernanda Bettanin (PQ), ¹Patrícia R. Oliveira (PQ); ¹Káthia M. Honório.
¹*rafaela.molina.angelo@usp.br

¹Universidade de São Paulo – Escola de Artes, Ciências e Humanidades – EACH/USP.

Palavras Chave: *Ontologia, QSAR, ALK-5, Química Computacional.*

INTRODUÇÃO

Para estudos de QSAR é essencial ter conhecimento sobre os dados biológicos e químicos dos compostos de interesse. Contudo, essas informações encontram-se dispersas em bases de dados distintas, resultando em diferentes anotações o que dificulta a utilização desses dados. Além disso, a aplicação de diversos métodos para obter propriedades calculadas (descritores químicos) pode influenciar a qualidade do modelo de QSAR gerado¹.

Buscando integrar dados químicos e biológicos essenciais para estudos de QSAR, o presente trabalho tem como objetivo propor e construir uma ontologia² que descreva e organize os dados químicos associando-os a atividade biológica e aos métodos de obtenção dos descritores relacionados aos compostos químicos para que, assim, seja possível utilizar a ontologia de forma a contribuir para construção e análises de modelos por métodos de aprendizagem de máquina.

MÉTODOS

Para a construção da ontologia, foi realizado um levantamento de ontologias de diversas áreas relacionadas com química medicinal, para possível reutilização/criação dos conceitos. A partir disso, o *software Protégé* foi utilizado para estruturação da ontologia, empregando a linguagem *OWL* e *SPARQL* para as consultas. Em seguida, foram calculados 3560 descritores químicos com técnicas clássicas (*Dragon 7.0*) e quânticas (*Gaussian*) para 89 inibidores de ALK-5 com valores de atividade biológica e utilizou-se a ontologia construída para interpretação e organização desses dados gerados. A seguir, foi construído um modelo de QSAR (*Knime*) selecionando os descritores e utilizando a ontologia para o entendimento mais detalhado do modelo de predição.

RESULTADOS

A ontologia foi construída contendo 14 classes e 86 subclasses, considerando seus relacionamentos e axiomas. A **Figura 1** apresenta a ontologia estruturada.

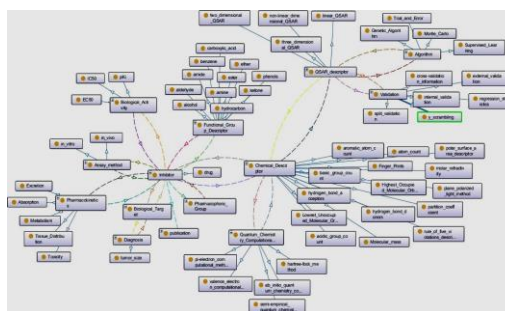


Figura 1. Classes, subclasses e atributos da ontologia definidos e interligados no *software Protégé*

Os cálculos de otimização da geometria e de carga ESP empregaram o método da Teoria do Funcional da Densidade, com o funcional B3LYP e o conjunto de base 6-31G(d). Diversos modelos de QSAR foram construídos e a seleção do melhor modelo foi baseada na qualidade dos principais parâmetros estatísticos. O modelo mais robusto ($r^2 = 0,93$ e $q^2 = 0,78$) foi gerado utilizando os descritores que apresentaram maior relevância e alto índice de correlação com o valor de atividade biológica. A capacidade preditiva do modelo foi avaliada utilizando um conjunto-teste contendo 18 compostos. Os resultados obtidos demonstram boa concordância entre os valores experimentais e preditos e a importância da ontologia para interpretação desse modelo.

CONCLUSÕES

Os resultados, até o momento, evidenciam que a construção de uma ontologia que relacione as propriedades químicas e biológicas dos compostos é uma importante ferramenta que contribui para a construção de modelos de predição e análises de estudos de QSAR.

REFERÊNCIAS

- ¹Montanari, C. Química Medicinal. Métodos e fundamentos em planejamento de fármacos. [S.l.: s.n.], 2011.
- ²N. Guarino et al. What is an ontology? In: Handbook on ontologies. [S.l.]: Springer. p. 1–17, 2009.

AGRADECIMENTOS

FAPESP (2016/18840-3, 2018/06680-7), CNPq, CAPES e Pró-Reitoria de Pesquisa-USP.



kcvt: um software para a previsão de coeficientes de velocidade variacionais canônicos e sua aplicação na cinética de dissociações.

Rafaela Romão de Sá (IC), Rodrigo R. V. Castro (IC), Mateus C. S. B. de Oliveira (IC), Glauco F. Bauerfeldt (PQ)*.

rafaela.rom@hotmail.com; bauerfeldt@ufrj.br.

Laboratório de Cinética Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ.

Palavras Chave: *Polioximetileno dimetil éteres, Dissociações unimoleculares, Coeficientes de velocidade variacionais.*

INTRODUÇÃO

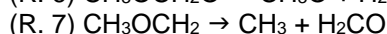
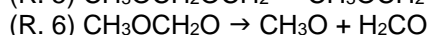
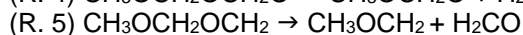
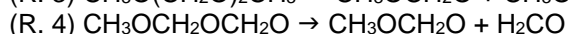
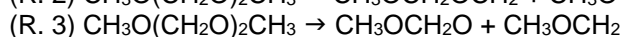
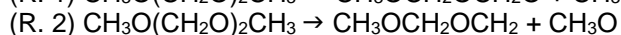
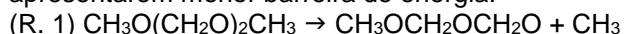
A previsão de coeficientes de velocidade em ampla faixa de temperaturas para as reações de dissociação unimolecular, demonstradas ser de grande importância na iniciação de diversos mecanismos de combustão, geralmente mostra-se uma tarefa difícil, uma vez que as ferramentas computacionais disponíveis são escassas. Entre tais mecanismos de combustão, destacam-se os de compostos da classe dos polioximetileno dimetil éteres (POMDME), que têm se mostrado eficiente alternativa aos combustíveis fósseis, com menor liberação de resíduos.¹ Assim, neste trabalho, propõe-se: (1) a extensão do código computacional kcvt para a previsão de coeficientes de velocidade de dissociações unimoleculares e (2) a avaliação da cinética de dissociações primárias e secundárias dos POMDME ($n = 2$).

MÉTODOS

As geometrias das espécies envolvidas na combustão primária e secundária dos compostos da classe dos POMDME ($n = 2$) foram otimizadas utilizando o pacote ORCA² em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ. Caminhos de reação de dissociação foram calculados considerando a ação de um potencial de Morse modificado e coeficientes de velocidade variacionais canônicos foram obtidos através do código computacional kcvt, cuja extensão foi desenvolvida neste trabalho na linguagem FORTRAN.

RESULTADOS

Considerando-se as reações unimoleculares de dissociação primária e secundária dos POMDME, $n = 2$, destacam-se as sete reações abaixo, por apresentarem menor barreira de energia:



As barreiras de energia para as reações R. 1 – 7 são, respectivamente, 81,29, 87,66, 86,21, 15,46, 14,95, 16,40 e 10,54 kcal mol⁻¹.

Os coeficientes de velocidade variacionais canônicos previstos na faixa de temperatura de 500 a 3000 K são apresentados na Figura 1, como gráficos de Arrhenius. Comparações com a literatura, quando possíveis, sugerem excelente acordo entre os resultados previstos e os experimentais.

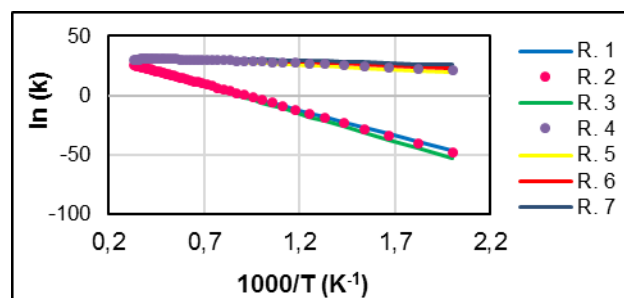


Figura 1: Curvas de Arrhenius para as Reações R1 – R7.

A dependência destes coeficientes de velocidade com a pressão será também discutida neste trabalho.

CONCLUSÕES

É possível concluir que o método proposto se mostra eficiente, rápido e de baixa demanda computacional, para a previsão dos coeficientes de velocidade de reações de dissociação. Em relação ao modelo de combustão dos POMDME, as reações que, possivelmente, apresentam maior contribuição para o modelo cinético de combustão dos POMDME, $n = 2$, são as de formação do formaldeído.

REFERÊNCIAS

¹ J. Burger; M. Siegert; E. Ströfer; H. Hasse Fuel 2010, 89, 3315-3319.

² F. Neese. "The ORCA program system" Wiley interdisciplinary Reviews - Computational Molecular Science, 2012, vol. 2, pg. 73-78.

AGRADECIMENTOS

À FAPERJ e ao CNPq.

Estabilidade de nitrosamina cíclica em nitrobenzeno: energia de barreira obtida com CPCM e SMD

Railton B. Andrade*(PQ)¹, Edlânia D. Silva (IC)¹, Ellem H. M. N. Paulino (IC)¹, Jacqueline M. Costa (PQ)¹, Antonio J. S. Filho(PG)¹.

railtoncg@gmail.com;

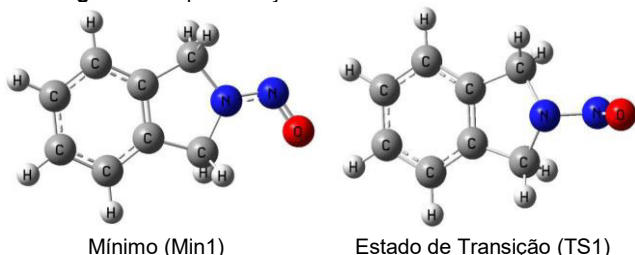
¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB;

Palavras Chave: Nitrosaminas, Energia de Barreira, Solvente, DFT.

INTRODUÇÃO

As nitrosaminas compõem uma família de potentes carcinógenos formados a partir de um conjunto diversificado de compostos de nitrogênio e nitrito ou seus derivados, possuem em sua estrutura um grupo funcional nitroso (NO) e um nitrogênio amino¹. Estudos prévios demonstraram² que N-nitrosaminas podem atuar como doadores de NO e/ou íon nitrosônio NO⁺. O principal objetivo deste trabalho é investigar a energia de barreira em torno da ligação NN da nitrosamina representada na **Figura 1**.

Figura 1 - Representação da nitrosamina monocíclica.



Mínimo (Min1)

Estado de Transição (TS1)

Especificamente a proposto é identificar um método de estrutura eletrônica que apresente um valor de energia de barreira próximo ao experimental, neste caso a rotação do grupo NO em torno da ligação NN. Alguns trabalhos teóricos foram realizados sobre a origem da barreira rotacional em nitrosaminas cíclicas de seis membros⁴.

MÉTODOS

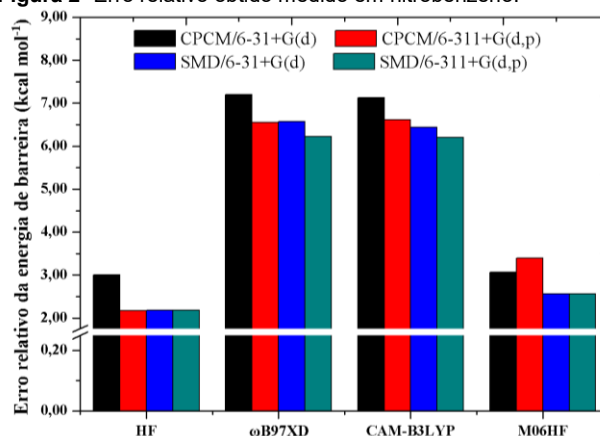
Para a realização dos cálculos utilizou-se o método Hartree-Fock e os funcionais M06HF, CAM-B3LYP e ω B97XD fundamentados pela Teoria Funcional da Densidade (DFT) combinado ao conjunto de funções de bases 6-31+G(d) e 6-311+G(d,p). Para a investigação do efeito solvente utilizamos os modelos de solvatação CPCM e SMD com o solvente nitrobenzeno implementados no Gaussian³.

RESULTADOS

De acordo com as resultados envolvendo o erro relativo na energia de barreira, comparados com o valor experimental de 20,6 kcal mol⁻¹ representado na **Figura 2**, observamos que o melhor resultado para energia de barreira forneceu um erro relativo de 2,17 kcal mol⁻¹ obtidos com HF/CPCM/6-311+G(d,p), seguido dos resultados com HF/SMD

com os conjuntos de funções de base, em que forneceu 2,17 kcal mol⁻¹ de erro relativo.

Figura 2- Erro relativo obtido medido em nitrobenzeno.



Valor de referência para energia de barreira é 20,6 kcal mol⁻¹.

Os melhores resultados foram obtidos com o método HF e o funcional M06HF quando comparados ao valor experimental (20,6 kcal mol⁻¹).

CONCLUSÕES

Os resultados com SMD promoveram os melhores resultados para a energia de barreira. Outros cálculos devem ser executados com o intuito de obter uma energia de barreira com erro relativo próximo de 0,3 kcal mol⁻¹. Como perspectiva deste trabalho, pretendemos testar outras estratégias de obtenção do parâmetro de energia de barreira, e, além disso, analisar o efeito do solvente na estabilidade de outras nitrosaminas cíclicas.

REFERÊNCIAS

- 1 JURADO, S. B. *et al.*, **J. Chrom. A**, p.1200-1205, 2009.
- 2 CHENG, J. P. *et al.*, **J. Am. Chem. Soc.** p. 10266-10267. 1998.
- 3 Frisch *et al.*, **Gaussian 09**, Inc., Wallingford CT, 2013.
- 4 ROOHI, H. *et al.*, **Chem. Phys. Lett.** 409 , 212, 2005.

AGRADECIMENTOS





'Hartree-Fock Exchange tritration' towards accuracy of Photophysical properties in Water-Soluble Indium Complex with Ionophilic Ligands

Rávilla H. F. de Souza (PG),¹ Julia R. Diniz (PG),² Brenno A. D. Neto (PQ),² Daniel F. Scalabrini Machado (PQ),² Heibbe C. B. de Oliveira (PQ).^{3,*}

ravillahorrana@hotmail.com; heibbe@ufg.br

¹Universidade Estadual de Goiás, Anápolis-GO,²Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF; ³Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia-GO.

Palavras Chave *Indium Complex, DFT, UV-vis spectrum, Hartree-Fock Exchange.*

INTRODUCTION

Indium complexes derivatives have experienced a growth in interest in the last two decades because of their catalytic applications antitumoral action and intriguing photophysical properties. In(III) complexes are characteristically 4d¹⁰ and therefore have Indium complexes derivatives have experienced a growth in interest in the last two decades because of their catalytic applications, antitumoral action, and intriguing photophysical properties. Electronic transitions such as ligand-to-metal, metal-to-ligand, and ligand-to-ligand may take place in indium complexes and therefore, to depict all these transitions is a hard task and not always possible to be wholly understood. DFT calculations were used to shed light on the transitions of the new complex.

METHODS

The role of HF exchange to determine transition metal complex properties and electron density localization allow for a "fine-tuning" of HF percentage. The HF percentage was therefore redefined in such a modified version of the B3LYP, being rewritten as shown in Equation (2):¹

$$E_x^{modB3LYP} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + 0.9(1 - a_0)(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}), \quad (2)$$

where the GGA/LDA ratio was fixed to 9:1 as in the standard B3LYP. The tuned $E_x^{modB3LYP}$ parameter was therefore performed in a "back-titration-like" fashion of the HF exchange to an improved performance seeking to obtain the best theoretical approach to describe the experimental data in a reliable model. Screening the a_0 parameter between 0.15-0.25 with increments of 0.01

RESULTS

The calculated vertical excitation energies (Fig. 1) were approached using the modB3LYP. Regardless of the choice of a_0 , the first 12 vertical excitations lied within the region of the electromagnetic spectrum observed experimentally when $a_0 = 0.20 \pm 0.02$. To some extent, they are all adequate at reproducing the main features of the experimental bands. Going to the

direction of the pure GGA counterpart of B3LYP ($E_x^{HF} < 20\%$), we found that, as a general result, the oscillator strength (f) of each of these excitations decrease their intensities and their associated energies are all red-shifted. The opposite behavior is observed when the global hybrid incorporates more HF exchange, thus showing more intense values of f and a blue-shift in every electronic transition.

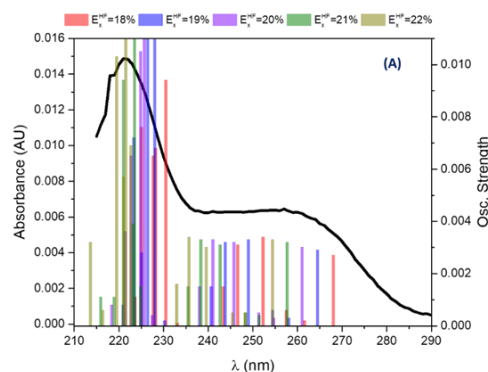


Figure 1. Experimental absorption spectrum of InMAI complex (black) with (A) the tuned transitions and oscillator strengths for the twelve lowest-lying states obtained from TD-DFT calculations shown as vertical bars employing the modified B3LYP exchange-correlation global hybrid with slightly different percentages of HF exchange.

CONCLUSIONS

The net result of these titrations indicated the modB3LYP functional with 21% of HF exchange is a good selection to reconcile the calculated HE and LE bands with the experimental data.

REFERENCES

¹ T.Z. Gani, H. J. Kulik, JCTC, 2016, 12. 5931=5945.

ACKNOWLEDGEMENTS

Ex.: CNPq, CAPES, FAPEG



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Estudo experimental e teórico do efeito solvatocrômico do iodo

Denilma M.C. Silva (IC),¹ Andréa C.O. Silva (PQ),¹ Régis C. Leal (PQ).^{1,*}

denilmacard9@gmail.com; andrea.silva@ifrn.edu.br; regis.casimiro@ifrn.edu.br

¹Campus Nova Cruz, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Nova Cruz-RN.

Palavras Chave: Iodo, TD-DFT, Solvatocromismo, UV-Vis.

INTRODUÇÃO

O iodo é um elemento indispensável à dieta alimentar, pois participa da formação dos hormônios tireoidianos que são responsáveis por estimular o metabolismo celular.¹ Seus compostos possuem uma ampla gama de aplicações: na área médico-farmacêutica (antisséptico, expectorante, desinfetante, etc), química (na determinação do nível de insaturação de óleos e gorduras, em titulação oxirredução, em análise e síntese orgânica), entre outras.²

Devido à baixa polaridade o iodo é pouco solúvel em água, mas sua solubilidade aumenta em solventes orgânicos. Além disso, a coloração da solução depende da natureza do solvente. Anteriormente, o solvatocromismo do I₂ era explicado pela formação de um complexo de transferência de carga induzido por transferência de elétrons do solvente ao soluto. No entanto a validade desse modelo, bem como a origem molecular do solvatocromismo, ainda é um desafio.³

Assim, o presente trabalho tem como objetivo investigar o efeito solvatocrômico do iodo com auxílio da espectrofotometria no UV-VIS e através de cálculos teóricos via TD-DFT (do inglês, *Time Dependent - Density Functional Theory*).

MÉTODOS

Procedimento Experimental

Inicialmente, foram preparados soluções 1 g L⁻¹ de I₂ (iodo metálico P.A., NEON) em n-hexano (CRQ), éter dietílico (CRQ) e acetato de etila (Vetec). Em seguida, foram realizadas análises com espectrofotômetro (Thermo Scientific, modelo AQ7000) para determinação dos máximos de absorção.

Detalhes computacionais

A geometria de equilíbrio foi obtida, inicialmente em fase de gás, em nível B3LYP/cc-pv5z-pp. Em seguida para obtenção dos $\lambda_{\text{máx}}$ foram realizados cálculos TD-DFT com diferentes funcionais: B3LYP, PBE1PBE, CAM-B3LYP, M06-2X, ω B97XD e conjuntos de bases: cc-pv5z-pp, 6-311G(d,p). Em todos os cálculos TD-DFT foi empregado o modelo PCM na tentativa de uma melhor representação das condições experimentais. Todos os cálculos foram executados no software *Gaussian 09*.⁴

RESULTADOS

A Tabela 1 mostra os resultados de $\lambda_{\text{máx}}$ calculados, via TD-DFT/PCM, para o iodo em diferentes solventes com diferentes funcionais e conjuntos de base.

Tabela 1. Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) obtidos com TD-DFT/PCM para o iodo em diferentes solventes.

Solvente	B3LYP	PBE1PBE	CAM-B3LYP	M06-2X	ω B97XD
n-hexano	184	181	184	193	185
éter dietílico	183	181	183	192	184
acetato de etila	184	181	184	192	184

	cc-pv5z-pp				
n-hexano	184	181	184	193	185
éter dietílico	183	181	183	192	184
acetato de etila	184	181	184	192	184
	6-311G(d,p)				
n-hexano	177	174	177	185	179
éter dietílico	176	174	177	184	178
acetato de etila	176	174	177	184	179

Os resultados experimentais ($\lambda_{\text{máx}}$) dos espectros de absorção do iodo em diferentes solventes podem ser conferidos na Figura 1.

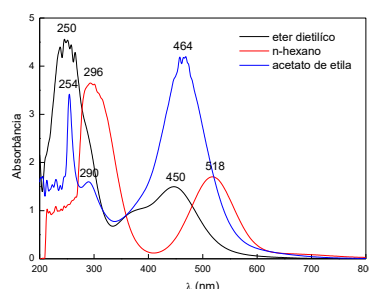


Figura 1. Espectro de absorvância da solução de iodo em éter dietílico, n-hexano e acetato de etila.

Observe que, com os modelos testados, só se consegue reproduzir apenas os máximos de absorvância na região do UV e com baixa precisão em relação aos valores experimentais.

CONCLUSÕES

Considerando a simples estrutura do I₂, pelos resultados alcançados, percebe-se a complexidade de reprodução de propriedades eletrônicas, tal como o espectro de absorção. Cálculos incluindo moléculas explícitas de solvente encontram-se em andamento.

REFERÊNCIAS

- V.M. Santos, J.C. Afonso, QNesc, 2013, 35, 297.
- V.M. Santos, J.C. Afonso, QN, 2012,35, 398.
- K.H. Kim, H. Ki, J.H. Lee, S. Park, Q. Kong, J. Kim, J. Kim, M. Wulff, H. Ihee, PCCP, 2015, 17, 8633.
- M. J. Frisch, *et al.*, Gaussian 09, Inc., Wallingford CT, 2009.

AGRADECIMENTOS

Denilma M.C. Silva agradece ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) do CNPq, EDITAL Nº 03/2019 – CNPq/PROPI/RE/IFRN. Os autores agradecem ao CCES-UNICAMP pelo acesso e facilidades computacionais.

The topological analysis of the chemical bond overlap density applied to organometallic systems.

Carlos V. Santos Jr. (PG),^{1,3} Albano N. Carneiro Neto (PQ),² Renaldo T. de Moura Jr. (PQ).^{3*}

csvitaljr@gmail.com; renaldo.mourajr@cca.ufpb.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte; ²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco; ³Departamento de Química e Física, Universidade Federal da Paraíba, Areia-PB.
 Keywords: Numerical Integration, Parallel, ChemBOS, Chemical Bond, Moldable Subspaces.

INTRODUCTION

The stretching frequency (ν) of CO is used to infer about the retrodonation character in organometallic compounds, where the higher the frequency the smaller is the retrodonation. Different strategies can be applied to study the chemical bond properties at CO moieties in organometallic systems, highlighting the topological method based on Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) and the overlap model [1,2]. Here, a new topological analysis is presented and applied to a set of organometallic model system ($[M(CO)_6]$, where M varies from titanium to zinc). The topological method introduced here is similar to the QTAIM but is applied in the overlap electron density instead of the total electron density. This topological analysis of overlap density may improve the set of already established overlap properties (overlap polarizability and intra-repulsion) This methodology was developed in our group and is implemented in our program ChemBOS.

METHODS

To make it possible the overlap density topology analysis (Figure 1a), the following main steps can be followed:

1. Search for overlap density critical points (OPCP);
2. Calculation of the Hessian matrix at each OPCP;
3. Diagonalization of Hessian matrix;
4. Obtention of ρ_{OPCP} , λ_{OPCP}^i and $\nabla^2 \rho_{OPCP}$ (Figure 1b).

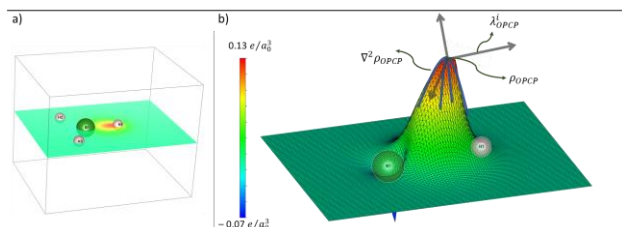


Figure 1. The overlap density topology analysis.

The application of QTAIM and overlap properties analyses were done in the studied compounds. The geometry optimization was performed with the GAMESS program, using wB97X-D/aug-cc-pVQZ method. For orbital localization, the Pipek-Mezey method was used. The overlap properties calculations were made in our code, while the QTAIM analysis was performed in Multiwfn package.

RESULTS

The results obtained for the overlap density topology analysis for CO bonds are depicted in Table 1. The first thing that must be emphasized is that all the critical points are of (3,-3) type. The $\nabla^2 \rho_{OPCP}$ value, in this case, represents the concavity of the local maximum at overlap density, being directly associated with the overlap compactness.

Table 1. Overlap density critical points properties.

System	ρ_{OPCP}	λ_{OPCP}^1	λ_{OPCP}^2	λ_{OPCP}^3	$\nabla^2 \rho_{OPCP}$
Ti(CO) ₆	0,028	-0,11	-0,09	-0,14	-0,34
V(CO) ₆	0,031	-0,12	-0,06	-0,16	-0,34
Cr(CO) ₆	0,036	-0,15	-0,01	-0,55	-0,70
Mn(CO) ₆	0,039	0,05	-0,06	-0,50	-0,52
Fe(CO) ₆	0,039	-1,28	-0,54	-0,13	-1,94

It is observed, in Table 1, that ρ_{OPCP} is increasing in the series, while $\nabla^2 \rho_{OPCP}$ is being more negative. As it can be seen in Figure 2, the overlap polarizability increase in the studied series, being a direct consequence of the retrodonation effect.

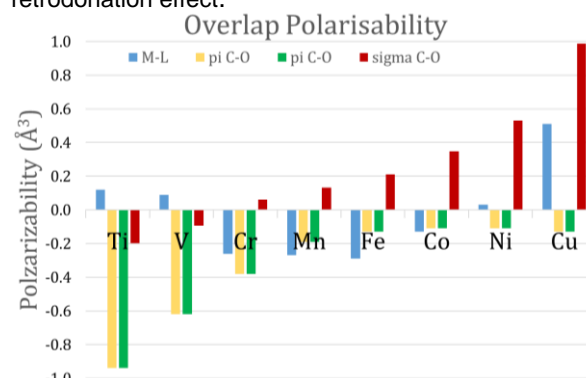


Figure 2. Overlap polarizabilities for $[M(CO)_6]$ series.

CONCLUSIONS

The overlap density topology analysis is a promising methodology to study chemical bonds in context of the overlap model.

REFERENCE

- [1] O.L. Malta, H.J. Batista, L.D. Carlos, *Chem. Phys.* **2002**, 21 282.
- [2] R. Moura Jr., *PhD thesis*, UFPE, 2013, 173.

AKNOWLEDGMENTS

UFPB, CCA, UFRN, CNPq and CAPES.

Theoretical approach for determining the relation between the morphology and surface magnetism of Co₃O₄

Renan A. P. Ribeiro (PQ),^{1*} Marisa C. de Oliveira (PQ),² Mauricio R. D. Bomio (PQ),² Sergio R. de Lázaro (PQ),³ Elson Longo (PQ).¹

ribeiroapr@gmail.com;

¹ CDMF-UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP; ² LSQM- Laboratório de Síntese Química de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal-RN; ³ Department of Chemistry, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR.

Palavras Chave: Morphology, Wulff construction, Surface energy, Spin density, Magnetism

INTRODUCTION

The functionality of nanomaterials is strongly related to their structure in terms of size and shape as well their corresponding electronic and spin densities, which are fundamental in controlling their nanoscopic, microscopic and macroscopic properties.¹ In this field, a large number of experimental studies have discussed the dependence of the surface morphology and unusual magnetic properties for different materials. However, from a theoretical point of view, it is well established that the atomic distributions control the spin coupling among unpaired electrons at the surface, and the relation between surface magnetism and morphology control remains unclear.^{2,3} Here, a theoretical approach, based on the Wulff construction and magnetization density (M) index, is presented to clarify the relation between the morphology and surface magnetism.

METHODOLOGY

In order to study the morphology, the classical Wulff construction is employed, which is based on the thermodynamic theory that the energy of the crystal facets (E_{surf}) determines the equilibrium morphology. In this case, the E_{surf} values for (100), (110), (111) and (112) surfaces were calculated using DFT+U. What is new about this study is that the definition of the magnetization density (D_{μ}) index of a given surface is related with to the magnetic moment (μ_B) per unit cell area (A).

RESULTS & DISCUSSIONS

The calculated E_{surf} values and magnetization density D_{μ} are presented in Table 1. From Table 1, it is observed that the order of stability of the surfaces based on the energy criteria is (100) > (110) > (112) > (111). Furthermore, it is noted that both (100) and (111) surfaces exhibit similar values of unpaired electron densities along the slabs, while the (110) and (112) surfaces exhibit a zero magnetic moment along the plane. The modulation process associated with the change of morphology is depicted in the schema in Fig. 1.

Table 1. Surface energy (E_{surf}), area (A) and magnetization density (D_{μ}) calculated for the Co₃O₄ spinel.

Surfaces	E_{surf} (J m ⁻²)	A (nm ²)	D_{μ} (μ_B nm ⁻²)
(100)	0.92	0.33	9.21
(110)	1.31	0.46	0
(111)	2.31	0.28	10.64
(112)	1.46	0.80	0

Regular/truncated cubes and octahedral shapes with exposed (100) and (111) surfaces are observed, respectively, indicating that ferromagnetic (100) and (111) planes play a fundamental role on the unusual magnetism of Co₃O₄ nanoparticles.

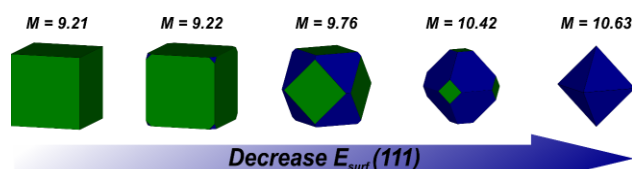


Figure 1. Morphology modulation based on the combination of values for the surface energy (E_{surf}) and total magnetization density (M) for Co₃O₄.

CONCLUSIONS

A novel approach was proposed to analyze the magnetic properties of shape-controlled materials. This procedure combines the Wulff construction and the values of spin density to predict the morphology while considering the uncompensated spins for magnetic materials. By controlling the ratio of the surface energy values, a complete set of morphologies for Co₃O₄ were predicted, showing an excellent agreement with the experimental results.

REFERENCES

- Y. Xia, X. Xia, H.C. Peng, J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 7947
- S.J.L. Billinge, I. Levin, Science, 2007, 316, 561
- Y.W. Jun, Y.Y. Jung, J. Cheon, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 615

ACKNOWLEDGMENTS

UFSCar, UEPG, UFRN, CNPq, CAPES, FAPESP.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Investigando a Formação de Moléculas Orgânicas Simples em Ambientes Astrofísicos: Aplicação ao Glicolaldeído

Rafael M. Vichiatti (PQ),¹ Francisco B. C. Machado (PQ),² Rene F. K. Spada (PQ).^{3*}

*rfkspada@ita.br

¹Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP; ²Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos - SP, ³Departamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos - SP.

Palavras Chave: Estrutura Eletrônica, Cinética Química, Ambientes Interestelares, Moléculas Orgânicas.

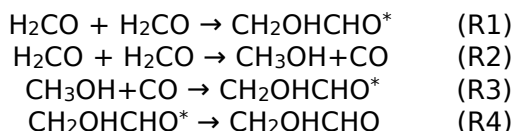
INTRODUÇÃO

O estudo do mecanismo que se iniciou com partículas elementares, teve como etapa a formação de moléculas orgânicas e resultou em seres vivos é um dos tópicos mais estimulantes da ciência. Nesse contexto, o interesse em moléculas que possuem fragmentos comuns à glicina (aminoácido mais simples) tem aumentado. Em especial, o glicolaldeído (CH₂OHCHO) já foi detectado, por exemplo, em SgrB2.^{1,2} Além disso, masers de formaldeído já foram detectados nesse mesmo complexo e sua formação já foi estudada em nosso grupo.³

Nesse trabalho estudamos as propriedades termoquímicas e cinéticas da formação de glicolaldeído a partir de formaldeído.

MÉTODOS

Para a formação de glicolaldeído, foram investigados dois caminhos, constituídos de quatro etapas elementares descritas em R1-R4.



em que CH₂OHCHO* é um confórmero do glicolaldeído cuja interconversão depende das rotações dos grupos OH e CHO.

Os pontos estacionários foram otimizados com quatro funcionais para a densidade eletrônica e com o método MP2, e as propriedades termoquímicas também foram obtidas com a metodologia coupled cluster considerando excitações simples, duplas e triplas conectadas (CCSD(T)). As constantes de velocidade foram calculadas pela teoria variacional do estado de transição. As propriedades dos caminhos reacionais foram calculadas

com o funcional BB1K e aprimoradas com os dados obtidos com o método CCSD(T).

RESULTADOS

Foram utilizados os resultados obtidos com o método CCSD(T)/CBS//MP2/aug-cc-pVTZ como referência. Para a barreira clássica (V[‡]) foram obtidos os valores de 77,1 (R1), 32,6 (R2), 86,8 (R3) e 1,8 (R4) kcal/mol e para a energia da reação, os valores calculados foram -23,6, 24,3, 0,8 e -3,7 kcal/mol para R1, R2, R3 e R4, respectivamente. A metodologia BB1K/aug-cc-pVTZ obteve valores para V[‡] iguais a 76,4 (R1), 32,9 (R2), 88,2 (R3) e 2,3 (R4) kcal/mol.

Considerando o caminho de mínima energia construído com os métodos BB1K e CCSD(T), as constantes de velocidade a 300 K são maiores para R2 ($4,1 \times 10^{-37} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$), se comparadas às de R1 ($5,9 \times 10^{-70} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$), sugerindo que esse é o caminho preferencial para a formação de glicolaldeído.

CONCLUSÕES

Foi realizado um estudo detalhado das propriedades termoquímicas e cinéticas da formação de glicolaldeído por duas moléculas de formaldeído. Os resultados indicam que o caminho preferencial passa pela formação de metanol e monóxido de carbono, seguido pela formação de um confórmero do glicolaldeído (R2 seguido de R3) ao invés da formação direta (R1).

REFERÊNCIAS

- ¹ A. Apponi et al., ApJL, 2006, 643, L29.
- ² D. Halfen et al., ApJ, 2006, 639, 237.
- ³ Vichiatti et al., ApJS, 2016, 225,2.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Enantio- and Regioselectivity of Heck Arylation of Acyclic Enol Ethers: Insights from DFT Analysis of Carbopalladation Transition State.

Ricardo A. Angnes (PQ),¹ Ellen C. Polo (PQ),² Martí F. Wang (PQ),² Carlos Roque D. Correia (PQ)² e Ataulpa A. C. Braga (PQ).^{1*}

ricardo_almir@hotmail.com; ataulpa@iq.usp.br

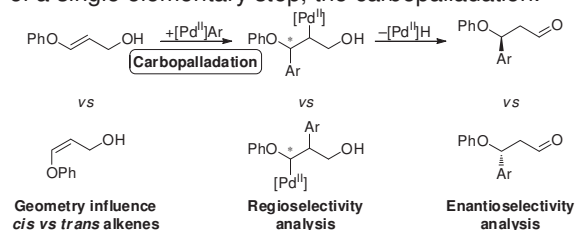
¹Departamento de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

²Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas.

Palavras Chave: DFT, Transition State, Heck-reaction, Regioselectivity, Enantioselectivity.

INTRODUCTION

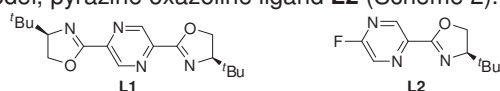
Despite numerous advances on the field, control over stereo- and regioselectivity of palladium catalyzed arylation of alkenes remains difficult for many classes of substrates. A case in point is the Heck reaction of acyclic enol ethers (Scheme 1).^{1,2} While at first glance these substrates seem set for regioselective reactions (on the basis of alkene polarization or simple Lewis structures), achieving regioselectivity in these Heck reactions has proven surprisingly challenging. With the aim of accelerating such reaction developments, we report herein an investigation into the factors controlling the reaction selectivity which can be captured by the DFT analysis of a single elementary step, the carbopalladation.



Scheme 1: Main stereochemical aspects of our model reaction.

METHODS

The reaction described in Scheme 1 was investigated with two chiral ligands, pyrazine bisoxazoline ligand **L1** (Pyrabox), corresponding to the actual ligand employed on the experimental work, and a simplified model, pyrazine oxazoline ligand **L2** (Scheme 2).



Scheme 2: Ligands employed in the investigation.

The reaction was assumed to involve solvated cationic intermediates and therefore counterion effects were ignored. We further assumed that the reaction selectivity was controlled by the carbopalladation transition states (TSs) under a

Curtin-Hammett scenario. Our investigation employed the meta-GGA M06-L functional. All calculations were performed using Gaussian 09 package,³ integration grids were set to (99,590) using the keyword Grid=UltraFine. Solvent effects were introduced by the SMD model (methanol). Our optimization basis set consisted of LANL2DZ for Pd (accompanied by its corresponding ECP) and 6-31G(d,p) for other atoms. Single point calculations were also performed using Def2-TZVP for all atoms, and LANL2DZ+ECP on palladium and 6-311++G(d,p) on other atoms. The identity of transition states was confirmed by the sole imaginary frequency present on frequency calculations performed right after TS structure optimization.

RESULTS

The experimental stereochemical outcome could be qualitatively described by our calculations on over 32 isomeric TS arrangements. The simplified model ligand **L2** provided good agreement with the experimental ligand **L1** allowing for future use of more computationally demanding (and accurate) methods to be employed instead.

CONCLUSÕES

Despite the stereochemical complexity of our model reaction, key information could be extracted from careful analysis of a single elementary step under a set of reasonable assumptions. We anticipate the information herein gathered will be valuable for the development of future synthetic methods.

REFERENCES

- ¹Sigman, M. S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* 140, 5895.
- ²Unpublished results.
- ³Gaussian 09, Revision D.01, Inc., Wallingford CT, 2009.

ACKNOWLEDGEMENTS

R.A.A. is thankful for grant 2019/02052-4, São Paulo Research Foundation (FAPESP). We are also thankful for FAPESP grants #2015/01491-3 and #2014/25770-6, and CNPq grant #309715/2017-2. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

Target fishing for thiazolic active compounds against *Trypanosoma brucei*

Rita Y. P. da Silva (IC),¹ Marcel A. Veríssimo (IC),¹ Estela M. G. Lourenço (PG),¹ Paulo H. S. Miranda (PG),¹ Pedro I. C. de Oliveira (PQ),¹ Euzébio G. Barbosa (PQ).^{1*}

yanka.ps@hotmail.com; euzebiogb@gmail.com.

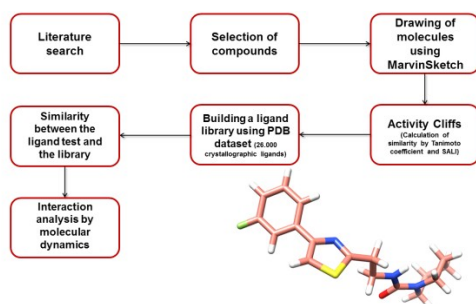
¹Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte Natal, RN, Brasil.

Palavras Chave: Virtual screening, *Trypanosoma brucei*, Trypanosomiasis, Thiazole, Targets.

INTRODUCTION

The Human African Trypanosomiasis (HAT), also known as sleeping sickness, is an endemic disease in the region of Sub-Saharan Africa. Even with a large number of reported cases, the current treatment still presents some important issues, especially related to the number of side effects. Therefore, it is notable the need of new drugs with better safety and efficacy results against *T. brucei*. Recent studies¹ have shown two series of molecules that had demonstrated high antiparasitic potential; however, the mechanism of action of these compounds is still unknown. In this context, the *in silico* approaches can be an interesting tool to investigate potential targets and mechanism of action. One of the most used methods to predict the mechanism of action is the Inverse Virtual Screening that has as principle the search of molecules that better bind to a molecular receptor or high similarity between bioactive molecules. In this way, the aim of this present study was to identify potential targets for these compounds and the results may be used in future studies to rationally design of new drugs.

METHODOLOGY



RESULTS

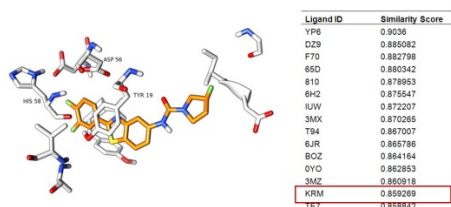


Figure 1: Docking of the position with the most representative compound from TbMetRS.

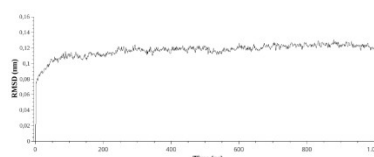


Figure 2: RMSD of the position for the most representative compound from TbMetRS.

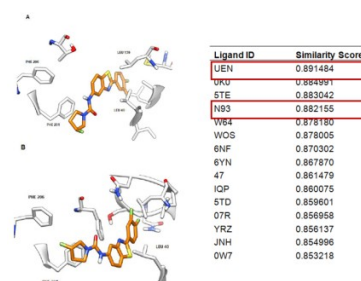


Figure 3: Docking of the position A and B in the binding site from TbAK.

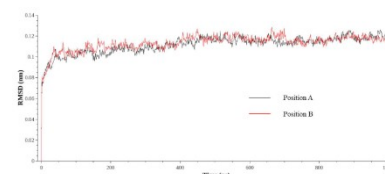


Figure 4: RMSD of the two tested positions for the TbAK in the binding site.

CONCLUSION

The results of Virtual Screening study demonstrated interesting possible targets for both most active compounds for the two series proving the antiparasitic activity. Molecular dynamics simulation explained, in a molecular level, the interactions between the compounds and the targets helped by the results of the Activity Cliffs, presenting promising chemical groups and interactions.

REFERENCES

- DA, Patrick, et al. Bioorganic & medicinal chemistry, 2018, v. 24, p. 2451-2465.
- DA, Patrick, et al. Journal of medicinal chemistry, 2018, v. 60, p. 957-971.
- UCSF Chimera

ACKNOWLEDGMENT

P1-MOF-Rh Metalo-Organic Framework As Catalyst for Olefins Hydroformylation: A QM and QM/MM Study.

José R. Da Silva (PG),¹ Júlio C. S. Da Silva (PQ),² Roberta P. Dias (PQ).^{1*}

roberta.pdias@ufpe.br;

¹Núcleo Interdisciplinar de Ciências Exatas e da Natureza - NICEN, Universidade Federal da Pernambuco, Caruaru-PE;

²Instituto de Química e Biotecnologia - IQB, Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL.

Palavras Chave: *Metal-Organic Framework, ONIOM, DFT, Catalysis.*

INTRODUCTION

Phosphine (PR_3)-ligated transition metal complexes have been crucial to the development of homogeneous organometallic catalysis. Nowadays is well known that the number of coordinating phosphines has an essential role over the metal's catalytic activity and selectivity acting influencing its electronic and steric features. However, in $\text{L}_n\text{Rh-PR}_3$ complexes, the number of phosphines can change during the d^6 - d^8 catalytic cycles due to their propensity to undergo ligand exchange reactions. Recently, Lin and co-workers showed that catalytic site isolation in Zr based metal-organic frameworks (MOFs) prevent ligand exchanges reaction, thus stabilizing intermediates of the type mono-(phosphines)-Rh in different catalytic cycles.² This new crystalline MOF material (P1-MOF-Rh) (see Fig. 1) has been used as catalyst for different reaction and has presented superior activity in relation to the corresponding homogeneous compound.

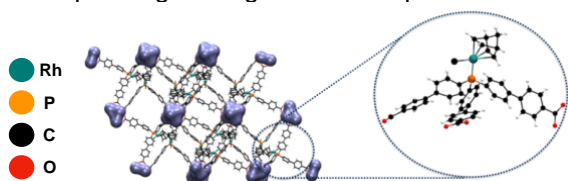


Fig. 1: 2x2x2 model of P1-MOF-Rh.

Thus, the main goal of this work is to try to understand the origin of these unique catalytic properties of this system, particularly in the olefin hydroformylation reaction.

METHODS

ONIOM
Own N-layered Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics

QM: B3LYP-D2/BS1
MM: UFF

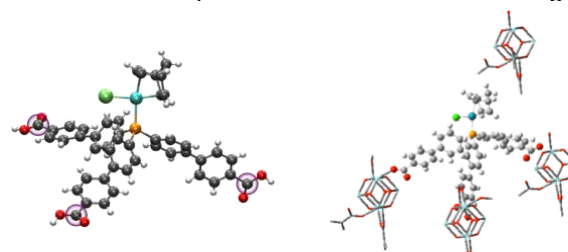


BS1:
C, P, O and H: 6-311G(d)
Rh: LANL2TZ

$$E_{\text{ONIOM2}(\text{high:low})} = E_{\text{high,model}} + E_{\text{low,real}} - E_{\text{low,model}}$$

RESULTS

The preliminary study was carried out considering the three different computational model showed in Fig 2.



Model 1: Pure QM with frozen atoms

Model 3: QM/MM Model

Model 2: Pure QM with no restraints

Fig 2: Models considered in this work.

Hydroformylation reaction of terminal olefins can proceed via two main reaction pathway, one that will generate a linear aldehyde and another that yields a branched one. Table 1 shows the energetic results obtained for the first step of the reaction.

Table 1: Relative energies for the linear pathway.

<i>Olefin Insertion Reaction: Linear Pathway</i>		
Model	ΔE^\ddagger (kcal/mol)	ΔE^{rec} (kcal/mol)
1	15.7	-4.2
2	15.2	-6.3
3	8.5	-13.1

CONCLUSÕES

Our preliminary results showed that the model of P1-MOF-Rh, including the MOF chemical environment, yields a route with a lower barrier in comparison to models with only the Rh-mono(phosphine) complex.

REFERÊNCIAS

¹ P. W. N. M. v. Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*. Kluwer Academic: Dordrecht, 2004.

² W. Lin, et al, *JACS*, 2016, 138. 9783-9786.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FACEPE, LQTC-UFPE.



Relativistic effects on chemical kinetic parameters of the methane activation reaction by gold cations

Régis Tadeu Santiago (PG),^{1*} Rafael Mario Vichiatti (PQ),² Roberto Luiz Andrade Haiduke (PQ).¹

registsantiago@gmail.com; haiduke@iqsc.usp.br

¹Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP; ²Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos-SP.

Keywords: Relativistic effects; Chemical kinetics; Rate constants; Activation reaction; Spin-orbit coupling; Gold cations.

INTRODUCTION

The activation of alkanes by metal ions is an important research topic due to the possible technological applications of these reactions. In this sense, the gold cation, Au⁺, was recently investigated in theoretical studies of methane activation.¹ Density Functional Theory was used along with basis sets including a relativistic effective core potential (RECP) at the gold atom. However, although RECPs include some relativistic effects, this treatment is usually not accurate enough for compounds containing an atom as heavy as gold.

Hence, we intend to study the chemical kinetic parameters of the methane activation reaction by Au⁺ ions with the most advanced treatments of relativistic effects available.

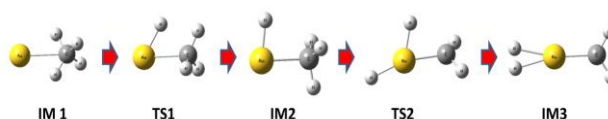
METHODOLOGY

The equilibrium geometries of stationary points along the global Au⁺ + CH₄ ↔ AuCH₂⁺ + H₂ reaction [reactants, intermediates (IMs), transition states (TSs) and products] were determined by means of Coupled Cluster Theory calculations including single and double excitations (CCSD) with aug-cc-pVTZ basis sets (with RECP for gold). In addition, single-point CCSD calculations with perturbative triple substitutions, CCSD(T), were performed with aug-cc-pVQZ and aug-cc-pV5Z basis sets (with RECP for gold) for the determination of a Complete Basis Set (CBS) extrapolation for electronic energies. Such calculations were done within Gaussian 09.²

In the sequence, in order to improve the treatment of relativistic effects, exact two-component calculations with the molecular mean-field approach (X2C-MMF) were done at the previous geometries by using CCSD and relativistic basis sets of quadruple-zeta quality, RPF-4Z, which were carried out within DIRAC16.³

RESULTS

The following figure (plotted with Molden⁴) illustrates the structures of IMs and TSs along the global Au⁺ + CH₄ ↔ AuCH₂⁺ + H₂ reaction.



As one can see, there are two sequential hydrogen transfer steps, one from IM1 to IM2 and another from IM2 to IM3. The best value determined in this work for the standard enthalpy change of the global reaction at 0 K is 18.9 kcal mol⁻¹.

Our results indicate that the decrease caused by scalar relativistic effects is huge for the first (IM1→TS1) and second (IM2→TS2) forward barrier heights, 48.3 and 37.3 kcal mol⁻¹ respectively. In addition, the spin-orbit coupling is responsible by an additional decrease of the first and second forward activation barriers around 1.0 and 2.2 kcal mol⁻¹, respectively. Hence, the spin-orbit coupling should not be neglected for accurate rate constant determinations in these systems. Our study also indicates that the treatment of scalar relativistic effects by means of RECPs can provide errors around 0.7 kcal mol⁻¹ for such barrier heights.

The rate constants are also evaluated at temperatures from 50 to 4000 K and the relativistic corrections beyond RECPs are shown to be as relevant as the CBS extrapolation to determine these quantities.

CONCLUSIONS

Our study shows that the RECPs are not adequate to provide accurate rate constants for the reaction under study.

REFERENCES

- ¹ F.-X. Li, P.B. Armentrout, JCP, 2006, 125, 133114.
- ² M.J. Frisch, *et al.* GAUSSIAN 09, Revision D.01 (CT: Gaussian, Inc., Wallingford, 2009).
- ³ T. Saue, L. Visscher, H.J.Aa. Jensen, R. Bast, *et al.* DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC 16 (2016).
- ⁴ G. Schafernaar, J.H. Noordik, JCAMD, 2000, 14, 123.

ACKNOWLEDGMENTS

CAPES, CNPq and FAPESP (2010/18743-1 and 2014/23714-1).

The H₂S scavenging activity of 1,3,5-hexahydrotriazine explained by DFT

Rodolfo G. Fiorot (PQ),¹ José W. de M. Carneiro (PQ).^{2,*}
rodolfo.fiorot@ifrj.edu.br; jose_walkimar@id.uff.br

¹Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ Campus Realengo, Rio de Janeiro-RJ;

²Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ

Palavras Chave: H₂S scavenger, Triazines, Reaction mechanism, DFT.

INTRODUCTION

Hydrogen sulfide, H₂S, is a problem in fossil fuel production due to its corrosive and fouling activity. Even in low concentration, it presents an alarming toxicity. Because of its corrosiveness to most metals, it causes destruction of wire lines and testing tools.¹ Its removal is accomplished by chemical substances, known as scavengers.¹ The most used are 1,3,5-hexahydrotriazines, specifically 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)hexahydro-s-triazine, HET.² Although it has three electrophilic carbons, the reaction stops at dithiazine. Fig. 1 shows the proposed mechanism.²

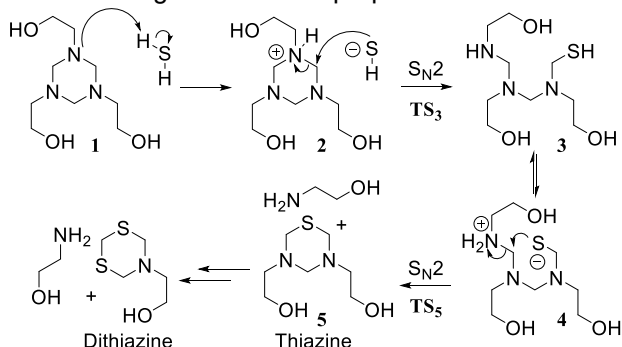


Fig. 1. Proposed mechanism for H₂S scavenging by HET.

Here, we aim to explain the reason why HET captures only two molecules of H₂S and shed more light on mechanistic features based on thermodynamic and kinetic parameters calculated by DFT, once there is a lack of information regarding this topic in literature.

METHODS

We simulate the reaction pathway optimizing relevant structures as stationary points and characterizing them with frequency calculation. We applied DFT with hybrid exchange-correlation functional CAM-B3LYP and 6-311++G(2d,2p) basis set. Thermodynamic and kinetic parameters were computed at T=298K and p=1atm. In all steps, we used polarizable continuum model, IEFPCM, to simulate water as implicit solvent.

RESULTS

In the capture of the first molecule of H₂S, we found an unprecedented S_N1 pathway lower in energy than the proposed concerted S_N2, Fig. 2. Transition states, TS, are shown in pink (S_N2) and orange (S_N1).

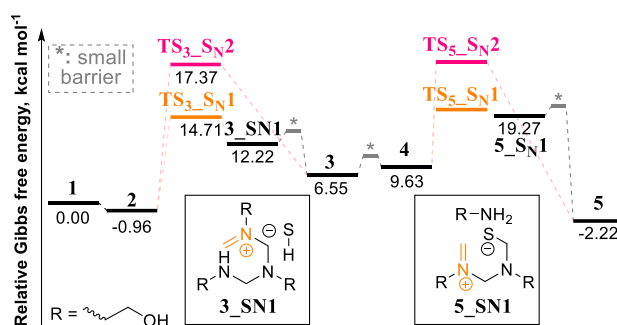


Fig. 2. Energetic change for capture of first H₂S molecule. In the second capture, S_N2 is the less energetic pathway. There are two different electrophilic carbons in the thiazine previously formed. One, bonded to two nitrogen atoms, showed barrier of 12 kcal mol⁻¹ for the ring-opening process, while the carbon between nitrogen and sulphur presents 36 kcal mol⁻¹ as barrier. Ring closure step to form dithiazine showed a barrier of 34 kcal mol⁻¹. These high values are possibly related to the lower electrophilicity of this type of carbon, also found in the hypothetical third capture (Fig. 3), impeding it to happen.

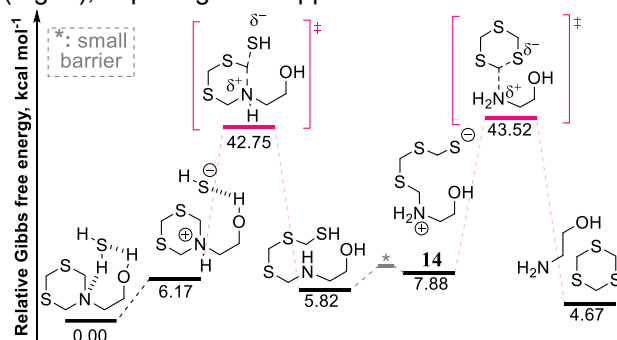


Fig. 3. Energetic change for capture of third H₂S molecule.

CONCLUSIONS

We simulated the H₂S scavenging process with HET by DFT. Kinetic data indicates that the reaction stops at dithiazine because of the lower electrophilicity of a carbon bonded to N and S. S_N1 was found to be less energetic than S_N2, widely accepted by literature.

REFERENCES

¹O. W. Agbroko, K. Piler, T. J. Benson. ChemBioEng Rev. 2017, 4, 339; ²M. J. Bakke, J. B. Buhaug. IndEngChemRes. 2004, 43, 1962.

ACKNOWLEDGEMENTS

IFRJ, UFF, PPGQ-UFF, CNPq, CAPES, FAPERJ.

Estudo computacional da reação entre o hidrogênio e o ozônio em fase gasosa

Samila da S. Gabriel (IC),^{1*} Ezequiel F. V. Leitão (PQ)².

samila.sgabriel@gmail.com; fq.ezequiel@gmail.com

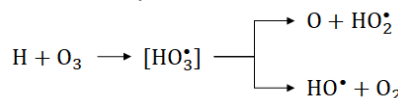
¹Unidade Acadêmica de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Campina Grande, Cajazeiras – PB;

²Unidade Acadêmica de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Campina Grande, Cajazeiras – PB.

Palavras Chave: Reação, Teoria do Funcional da Densidade, Estado de Spin, Haber-Weiss.

INTRODUÇÃO

A interação envolvendo o O₃ e H trata da reação secundária de Haber-weiss, ou seja, um adicional caminho envolvendo a toxicidade do superóxido que leva a formação de produtos mais reativos que os seus progenitores após a formação do intermediário HO₃^{*}, conforme o esquema 1:



Esquema 1: Produtos identificados por Varandas¹ na reação do H com o O₃.

A reação entre o ozônio e o hidrogênio pode levar à formação de dois conjuntos de produtos distintos com o estado de spin diferente dos reagentes. Para levar em consideração a mudança de estado de spin ao longo dessa reação, esse trabalho visa investigar o rearranjo molecular necessário que lava a formação dos produtos indicados no esquema 1 bem com encontrar o ponto de cruzamento das curvas de energia potencial do estado de spin dubleto e quarteto.

MÉTODOS

A metodologia dita estática tem sido utilizada como um primeiro procedimento para um adequado estudo de algumas reações químicas.² A metodologia estática, se refere à varredura da curva de energia potencial, onde são analisadas as propriedades estruturais e energéticas dos pontos estacionários de mínimo e de máximo. O funcional, baseado na Teoria do Funcional da Densidade, utilizado na execução dos cálculos foi o UB2PLYP-D3 com a função de base aug-cc-pVDZ.

RESULTADOS

A Figura 1 mostra as energias calculadas dos Reagentes (R), Complexo Reagente (RC), Estado de Transição (TS), Produto Complexo (PC) e Produtos (P), onde o subscrito é o estado de spin. A reação entre o hidrogênio e o ozônio é do tipo proibida por spin uma vez que os produtos formados (⁴P-1 e ⁴P-2) estão no estado de spin diferente dos

reagentes (²R) que o deu origem. A reação proibida por spin é caracterizada pelo cruzamento das curvas de energia potencial do estado de spin dubleto e quarteto.

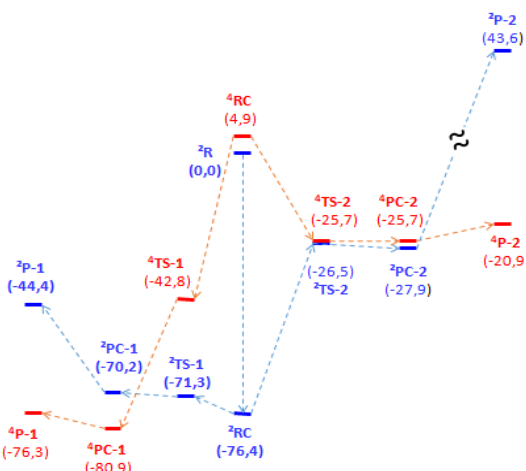


Figura 1: Perfil da energia potencial calculada com o procedimento UB2PYP-D3/aug-cc-pVDZ. ⁴P-1 e ⁴P-2 representa os produtos, HO^{*} + O₂ e O + HO₂^{*}, respectivamente.

CONCLUSÕES

Com base no perfil da energia potencial pode-se observar que a barreira do TS-1 é menor que a do TS-2. Isso significa que a reação é favorecida cineticamente para a formação do produto ⁴P-1. Além disso, a reação também apresenta controle termodinâmico, já que esses produtos ⁴P-1 são mais estáveis que o ⁴P-2. Portanto, a formação majoritária deve ser dos produtos HO^{*} + O₂ em relação aos produtos O + HO₂^{*}.

REFERÊNCIAS

¹ Varandas, A. J. C.; Yu, H. G., *Molecular Physics*, 1997, 91, p. 301-318;

²BACHRACH, S. M., *Computational Organic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 2007.

AGRADECIMENTOS

UFCEG, CNPq pelo apoio financeiro e ao LMMRQ pela infraestrutura computacional.



Estudo computacional do potencial padrão de redução de aquacomplexos com íons Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+} .

Sanderson H.S. Malta (PQ),^{1*} Ricardo L. Longo (PQ).²

sanderson.malta@vitoria.ifpe.edu.br

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco, Vitória de Santo Antão-PE; ²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Palavras Chave: Potencial de redução, aquacomplexos, íons lantanídeos, DFT, número de coordenação, hidrólise.

INTRODUÇÃO

Os íons lantanídeos (Ln^{n+}) e seus complexos são utilizados, por exemplo, como catalisadores ácidos de Lewis resistentes à água, assim como em reações redox. De fato, íons Ln^{3+} têm sido utilizados como catalisadores nas reações de Mukaiyama-Aldol, em que o papel dos aquacomplexos e da água tem sido explorado experimental e computacionalmente. Porém existem dificuldades na determinação experimental de várias propriedades como as catalíticas e as de oxido-redução dos aquacomplexos de Ln^{n+} devido aos efeitos da sua hidrólise.

Nesse contexto, o objetivo principal desse trabalho consistiu em realizar modelagens computacionais dos potenciais de redução de aquacomplexos com íons Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{2+} e Eu^{3+} e dos fatores que os influenciam.

MÉTODOS

Foi realizada a modelagem estrutural dos aquacomplexos com número de coordenação 8 e 9 e geometrias iniciais SAP e TTP, respectivamente. Essas estruturas foram otimizadas com os funcionais B3LYP e PBE1PBE, com o conjunto de funções de base aug-cc-pVDZ foi utilizado para os átomos H e O, e com o ECP MWB46+c foi utilizado para o íon Ln^{n+} , em que c é o número de elétrons na subcamada $4f^c$ do íon lantanídeo (incluídos no caroço). As estruturas de equilíbrio foram utilizadas para a determinação das propriedades termoquímicas em fase gás (pressão 1 atm e temperatura 298,15 K) e da energia de Gibbs de solvatação com o modelo SMD utilizando água como solvente. Para a etapa de hidrólise do aquacomplexo, foi removido o próton das moléculas de água com a menor distância íon-água. Após a remoção do próton, a estrutura do aquacomplexo hidrolisado foi otimizada e suas propriedades termoquímicas e de solvatação determinadas. Foram também realizados cálculos de energia com o ECP MWB28 (com 28 elétrons de caroço) com o tratamento irrestrito da camada aberta.

RESULTADOS

A metodologia utilizada na modelagem foi testada pela comparação dos valores calculados de pK_a , os quais estão em concordância com as tendências e valores experimentais.

Para a modelagem dos potenciais de redução (E^0) foi fundamental a utilização do ECP MWB28 e do estado padrão do elétron como férmion. Observou-se que não há uma dependência significativa dos valores calculados com o funcional utilizado. Ainda, os valores de E^0 são independentes do número de moléculas de água coordenadas ao íon Ce^{4+} , enquanto para o íon Eu^{3+} , há uma dependência notável com o número de coordenação. Os valores médios de E^0 em água calculados com os funcionais B3LYP e PBE1PBE são, respectivamente, 2,66 e 2,50 V para a reação $Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$, 0,55 e 0,52 V para a reação $Eu^{3+} + e^- \rightarrow Eu^{2+}$, que são comparáveis aos valores experimentais: 1,72 V e -0,36 V [1]. De fato, os valores calculados superestimam os valores experimentais em aproximadamente 0,8 V, mas a diferença experimental de 2,04 V entre os potenciais de redução dos íons Ce^{4+} e Eu^{3+} é bem reproduzida pela metodologia teórica-computacional, a saber, 2,11 e 1,98 V.

CONCLUSÕES

Os potenciais de redução padrão (E^0) de íons Ce^{4+} e Eu^{3+} nos aquacomplexos foram calculados adequadamente com a metodologia DFT/MWB28//DFT/MWB46+c. Foi observada uma dependência significativa do potencial de redução do íon Eu^{3+} com o número de coordenação do aquacomplexo, enquanto para o íon Ce^{4+} não foi observada essa dependência.

Estão sendo determinados os efeitos da hidrólise dos aquacomplexos nos valores calculados de E^0 .

REFERÊNCIAS

[1] W. M. Haynes (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th Ed., CRC Press, 2016.

AGRADECIMENTOS

PPG-Ciência de Materiais-UFPE, GQTC-dQF, IFPE e CESUP.

Adsorption of the $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{3+}$ specie on the (001) chalcopyrite surface

Selma Fabiana Bazan (PG),^{1*} Hélio Anderson Duarte (PQ),¹ Guilherme Ferreira de Lima (PQ).¹

sfbazan@hotmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Minas Gerais, Belo Horizonte - MG

Keywords: Chalcopyrite, DFT, Oxidation mechanism

INTRODUCTION

Chalcopyrite is the largest source of copper in the world.¹ It has CuFeS_2 general formula and tetragonal structure ($I4_2d$), **Figure 1**. In addition, it is a semiconductor with ~ 0.9 eV band gap and antiferromagnetic behavior.² One way to get copper is through a hydrometallurgical route, which uses a leaching method with iron sulfate, however this route have some difficulties to be overcome. Therefore, it is of interest in this work to understand the structure of the chalcopyrite surfaces and its reactivity in oxidizing medium.

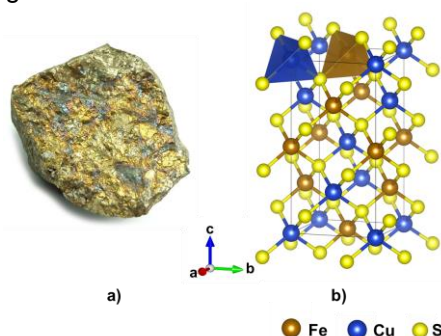


Figure 1. a) Chalcopyrite mineral; b) Unit cell of chalcopyrite with represented tetrahedral sites.

METHODOLOGY

The Quantum Espresso software was used for computational simulations of bulk and (001) surface. The DFT method was applied with the functional PW91 and PBE, pseudopotential ultrasoft and planes waves as basis function. The Hubbard correction was used to improve the electronic description. A (2x2) slab model was constructed to surface studies.

RESULTS

Bulk studies were done for the determination of the ideal simulation conditions (**Table 1**) which were applied to the (001) surface.

Table 1. Ideal simulation conditions.

	PW91+U	PBE+U
Kinetic energy cutoff	40 Ry	35 Ry
K-points mesh	2x2x1	2x2x1

U_{eff} to Fe^{3+}	2 eV	2 eV
--------------------------------------	------	------

It is of interest to study the oxidation mechanism of the (001) surfac, in the presence of the $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{3+}$ specie, as shown in **Figure 2**.

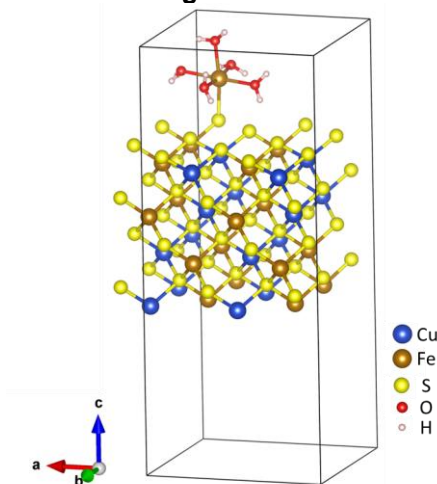


Figure 2. (001) chalcopyrite Surface with $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{3+}$ adsorbed.

Several possible adsorptions sites will be simulated, in order to elucidate the adsorption mechanism. Also the (112) chalcopyrite surface are going to be studied.

CONCLUSION

The proposed studies contribute to the understanding of the stages of copper extraction and will be useful in the elucidation of oxidation mechanisms, for the understanding of the electronic part and the reactivity of the chalcopyrite surface.

REFERENCES

- [1] Nesse, W.D. *Introduction to Mineralogy*; Oxford University Press: Oxford, 2011.
- [2] Hall, S. R.; Stewart, J. M., *The Crystal Structure Refinement of Chalcopyrite, CuFeS₂*. Acta Crystallographica Section B. 1973, 29, 579-585.
- [3] Córdoba, E. M.; Muñoz, J. A.; Blázquez, M. L.; González, F.; Ballester, A., *Leaching of Chalcopyrite with Ferric Ion. Part I: General Aspects*. Hydrometallurgy. 2008, 93, 81-87.

ACKNOWLEDGMENT

CNPq, CAPES, FAPEMIG, RenovaMin, INCT-ACQUA.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Compreendendo a ligação de coordenação Fe-CO

Marina Pelegrini (PQ),^{1,2*} Sérgio E. Galembeck (PQ)²

segalemb@usp.br; marinapelegrini101@gmail.com

¹Divisão de Ensino, Academia da Força Aérea, Pirassununga-SP; ²Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP.

Palavras Chave: QTAIM, Pontos Críticos, NBO, Efeito Trans.

INTRODUÇÃO

Os complexos de metais de transição com grupos carbonil podem ser utilizados como CORMs (*CO-Releasing Molecules*) moléculas liberadoras de monóxido de carbono, que são compostos químicos projetados para liberar quantidades controladas de monóxido de carbono (CO).¹ Nos compostos octaédricos Fe[CO]₆, Fe têm estados de oxidação 2+ e 3+, e foi considerada também a presença de ligantes que podem influenciar a ligação Fe-C. Como CO é um ligante de campo forte, a opção na escolha dos outros ligantes, foi por um ligante de campo médio (H₂O), e outro de campo fraco, Cl⁻, e assim verificar como estes outros ligantes influenciam a ligação Fe-CO. O CO foi substituído em compostos do tipo M[CO]₆ por até três ligantes, Cl ou H₂O.

MÉTODOS

Os cálculos para a otimização de geometria foram realizados utilizando-se o método BP86 com a base def2-TZVP, como implementado no programa Gaussian 09. A análise das ligações químicas Fe-CO nos diferentes compostos se baseiam na análise de orbitais naturais (NBO), e em quatro propriedades selecionadas calculadas com a teoria QTAIM2, como indicado a seguir.

RESULTADOS

Posição relativa dos BCPs das ligações Fe-C: As ligações Fe-C não se caracterizam pela mesma posição do BCP, e este fato afeta diretamente as propriedades da ligação. As ligações Fe-C trans ao ligante se caracterizam por BCPs mais próximos ao Fe. Função de Localização Eletrônica (ELF) das ligações Fe-C: Função que varia entre 0 e 1. Valores de ~ 0,25 para Fe^{2+,3+}CO₆ e para os compostos mono-substituídos por Cl⁻, ou H₂O. Substituições de 2 ou 3 ligantes, diminuem o valor de 0,25 para 0,1 ou menor. Laplaciano da Densidade Eletrônica nas ligações Fe-C: Os valores positivos e negativos do laplaciano indicam se a densidade eletrônica é localmente diminuída, ou localmente concentrada, respectivamente. Os valores do laplaciano são todos

positivos nos BCPs das ligações Fe-C. Em princípio, a localização do BCP mais próxima ao Fe, leva a um valor mais positivo do laplaciano. Energia de Ionização Local Média I(r) nas ligações Fe-C: Se o valor de I(r) é pequeno, significa que os elétrons naquele ponto são mais fracamente ligados. Menores valores de I(r) são apresentados para as ligações Fe-C cis, especialmente nos compostos com dois ou três ligantes. As ligações Fe-C apresentam maiores valores de I(r) quando H₂O estão presentes como ligante, comparativamente à presença de cloreto.

CONCLUSÕES

A adição de ligantes faz diminuir a localização eletrônica nas ligações Fe-C, sendo que as ligações trans são aquelas que apresentam os menores valores de localização eletrônica. A localização do BCP mais próxima ao Fe (ligações trans), leva a uma diminuição local da densidade eletrônica no BCP, e conforme se adiciona ligantes, há diminuição local da densidade eletrônica. A energia de ionização indica que a adição de ligante enfraquece as ligações Fe-C, especialmente o ligante cloreto. A análise de orbitais naturais indica maiores valores de energia de estabilização de deslocalização eletrônica para as ligações trans ao ligante, corroborando os resultados QTAIM. A deslocalização eletrônica aumenta com a cloração de maneira geral.

REFERÊNCIAS

- ¹ R. Motterlini, L. E. Otterbein, *Nature Reviews. Drug Discovery*. 2010, 9.
- ² P. Popelier, *Atoms in Molecules, An Introduction*. Pearson Education (2000).

AGRADECIMENTOS

AFA, CNPq, CAPES, FAPESP.

Ex.: UFPB, CNPq, CAPES, FAPESQ, FINEP (CENAPAD)

QSPR STUDY OF FREE ENERGY BINDING PREDICTION BETWEEN DRUGS AND β -CYCLODEXTRIN

Sofia S. Silva (PG),¹ Euzébio Guimarães Barbosa (PQ)¹.

sofiassilvam@ufrn.edu.br; euzebiogb@gmail.com.

¹Department of pharmacy, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal-RN;

Keywords: Cyclodextrin, Binding energy, Inclusion complexes.

INTRODUCTION

Low aqueous solubility is a problem of many drugs, compromising its dissolution in biological environment and, subsequently, its bioavailability. Apolar molecules can enter the cyclodextrin's cavity forming inclusion complexes, capable to solve this issue and improve some physical-chemical properties. The interaction between host and guest molecules in the inclusion complex can be measured by its affinity constant (K) which can be achieved with experimental techniques. But these are expensive and time consuming, promoting a growth in computational research to find the adequate method to calculate this constant. QSPR (quantitative structure-property relationship) method is widely used due its low computational costs and uses descriptors derived from experiments to calculate some properties such as (boiling point and partition coefficients) and it seems promising to calculate the binding affinity. Thus, this study aims to find a QSPR-2D descriptors model that can predict the binding constant between various drugs and cyclodextrins, comparing the achieved model with experimental results.

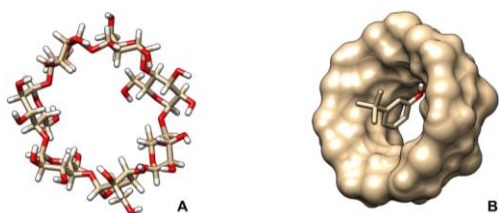


Fig. 1. (A) Structural representation of β -cyclodextrin and, (B) schematic representation of inclusion complex formation. The images were obtained with UCSF-Chimera.

METHODOLOGY

The QSPR model was built with a training set of 58 molecules 30 molecules for external validation. They were converted into SMILES (Simplified Molecular Input Line Entry Specification) in MarvinSketch (15.5.4.0 version, ChemAxon Ltd.©). PaDEL-descriptor software calculated the descriptors. The variables selection was achieved with S-MLR software implemented in NanoBRIDGES interface. The model quality was verified by figures of cross-validation (Q^2 Leave One Out), R^2 and standard error of prediction (SEP) using as comparison the

experimental values obtained from Katritzky et al., (2004) study.

RESULTS

The model presented eight descriptors after variable selection: AVP-7, MDEC-14, JGI2, AATSC3p, VC-4, ETA_dAlpha_B, XlogP and MATS7s. The training set had achieved a coefficient of determination (R^2) equal to 0.924 and the external prediction with Q^2 equal to 0.863 as shown in the figure below (Fig. 2).

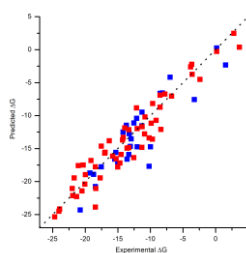


Fig. 2. Scatter plot of predicted and experimental values of ΔG for the training set (red, $R^2 = 0.924$) and for the test set (blue, $Q^2 = 0.863$).

CONCLUSIONS

The values of R^2 achieved for training and test set has exposed the reliability of the QSPR model build for this study. Furthermore, the eight 2D descriptors used to compose the model underlined the importance of some parameters such as the charge (JGI2), molecular distances (ETA_dAlpha_B, VC-4 and MDEC-14) partition coefficient (XlogP), size and bulk (AATSC3p and MATS7s) of the molecules to find the binding constant between those compounds and cyclodextrins.

REFERENCES

- Jambhekar SS, Breen P. DDT. 2016. 21. 356–362.
- Todeschini, R. and Consonni, V. Wiley. 2009. vol 1.
- Katritzky, AR et al. JCICS. 2004. 44. 529-541.
- Löftsson T, Hreinsdóttir D, Másson M. IJP. 2005. 302.18–28.
- Gilson MK, Zhou H-X. ARBBS. 2007. 36. 21–42.
- Yap CW. JCC. 2011. 32. 1466–1474.
- Ambure P et al. CILS. 2015. 147. 1–13.
- Barbosa EG, Ferreira MMC. MI. 2012. 31.75–84.
- Kiralj R, Ferreira MMC. JBCS. 2009. 20. 770–787.
- Roy K, Das RN. SAR QSAR ER. 2011. 22.451–472.

AKNOWLEDGEMENTS

To the Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN) and the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq).

Avaliação *in silico* do modo de ligação de ácidos orgânicos na enzima cruzaina de *T. cruzi*

Sophia B. Silva (IC),^{1*} Aline C. S. Santos (PQ),¹ Luiz F. G. R. Ferreira (PQ),² Eduarda K. Souza (PG),² Mylena F. Lira (IC),² Antônio R. Faria (PQ),² Marcelo Z. Hernandez (PQ),² Valéria R. A. Pereira (PQ)¹.

sophiabs.04@gmail.com;

¹Departamento de Imunologia, Instituto Aggeu Magalhães, Recife-PE; ²Departamento de Ciência Farmacêuticas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Palavras Chave: (Docking, Modelagem Molecular, Doença de Chagas, Cruzaina, *T. cruzi*).

INTRODUÇÃO

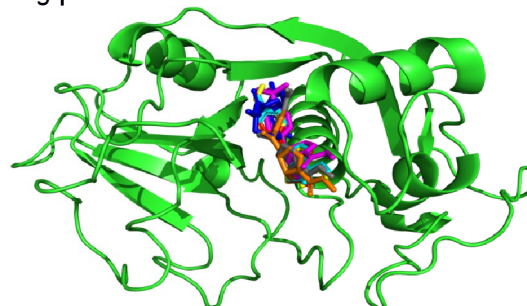
A Doença de Chagas atinge atualmente cerca de 8 milhões de pessoas em todo o mundo, sendo considerada uma doença endêmica na América Latina (who.int). O único tratamento realizado no Brasil utiliza o fármaco Benzonidazol que além de provocar efeitos adversos (cdc.gov), possui eficácia limitada à fase aguda da doença¹. Esses fatores colocam em evidência a necessidade de desenvolver compostos que possuam uma maior eficiência e especificidade com alvos biológicos presentes no *Trypanosoma cruzi*, responsável pela doença.² Um dos principais alvos biológicos para combater este parasita é a cruzaina, enzima que participa em diversas vias metabólicas do parasita.³ Nesse sentido, utilizou-se a cruzaina para realizar o *docking* molecular de uma série de ácidos orgânicos, compostos cuja classe funcional vem demonstrando uma boa atividade anti-*T. Cruzi*.⁴

MÉTODOS

O enantiômero R, escolhido por ser mais estável, da série A de compostos foi desenhado utilizando o programa SPARTAN 08'. A otimização dos compostos foi através do método RM1 e utilizando configurações padrão para o critério de convergência. O estudo de *docking* molecular foi realizado tendo a enzima cruzaina do *T. cruzi* como alvo biológico (PDB: 3IUT, www.rcsb.org). O sítio ativo foi definido por todos os átomos dentro do raio de 6 Å a partir do ligante co-cristalizado. O programa GOLD 5.7 foi utilizado para realizar os cálculos de *docking* utilizando a função de pontuação ChemPLP. Para levar em consideração os graus de liberdade do receptor, os aminoácidos GLN19, CYS25, SER61, LEU67, MET68, ASN70, ASP161, HIS162, TRP184 e GLU208 foram tratados como flexíveis. As análises das interações intermoleculares foram realizadas utilizando o programa BINANA. As figuras foram geradas utilizando o programa Pymol.

RESULTADOS

Figura 1 – Sobreposição das melhores soluções de *docking* para série A no sítio ativo da cruzaina.



Compd	ChemPLP	GLY23	CYS25	TRP26	SER64	GLY65	GLY66	LEU67	MET68	VAL137	ALA138	LEU160	ASP161	HIS162	GLY163	GLU208
A-04	52,64		CH	CH	2,7	CH	3,2	CH	CH		CH	CH		CH		CH
A-07	51,9			CH	2,6	CH		CH	CH				CH	CH	CH	
A-03	50,94	CH	CH	CH		CH		CH	CH		CH	CH	CH	CH	CH	CH
A-02	50,51							CH	CH	CH	CH	CH	CH	CH		
A-05	49,67		CH	CH	2,6	CH		CH	CH		CH	CH	CH	CH	CH	
A-01	49,27	CH	CH	CH	2,6	CH		CH	CH		CH	CH	CH	CH	CH	
A-06	46,26					CH		CH	2,9		CH		CH	CH	CH	

CONCLUSÕES

Ao analisar o ranqueamento das soluções de *docking*, observou-se que o composto A-04 (52,64) apresentou uma maior afinidade predita pelo sítio ativo da cruzaina. Isto deve ter ocorrido devido ao seu substituinte t-butil ser o mais volumoso e apolar da série. Além disso, nota-se que embora A-06 (46,26) e A-07 (51,90) tenham o mesmo substituinte, utilizá-lo na posição *meta* do anel aromático causa uma melhoria na afinidade predita, quando comparado com a posição *para*. Assim, para esta série de compostos, a utilização de substituintes volumosos apolares e o uso de substituintes na posição *meta* melhoraram a afinidade predita pela enzima cruzaina.

REFERÊNCIAS

- J. Bermudez et al, Acta Trop, 2016, 156. pg 1-16.
L. Dias et al, Quím. Nova, 2009, 32. pg 2444-2457.
V. Alvarez, G. Niemirowicz, J. Cazzulo, BBA, 2012, 1824. pg 196-206.
G. Rodrigues et al, J. Med. Chem., 2014, 57. pg 298-308.

AGRADECIMENTOS

UFPE, CNPq, FIOCRUZ

Computational Study of ^{99m}Techneium NMR Chemical Shift

Taís F. C. B. Andrade (PG),^{1*} Célia F. Guerra (PQ),² Hélio F. dos Santos (PQ),³ Diego Paschoal (PQ)¹

tais.andrade.ufrj@gmail.com; diegopaschoal01@gmail.com

¹ Núcleo de Química Teórica e Computacional de Macaé, Polo Ajuda, Campus UFRJ-Macaé, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé-RJ, Brazil; ²Dept. of Theoretical Chemistry and Amsterdam Center of Multiscale Modeling, Vrije University, Amsterdam, The Netherlands; ³ Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora-MG, Brazil.

Keywords: Technetium, NMR, Basis sets, DFT, Relativistic Effects.

INTRODUCTION

The ^{99m}Techneium (^{99m}Tc) is the most used element in radiopharmaceuticals designed for imaging diagnosis, where it is applied as a radioactive tracer. It can exist in 9 oxidation states, which allows this element to form many coordination complexes with a variety of chelating agents, assuming different geometries¹. The Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy is widely used to monitor the chemical surroundings of ^{99m}Tc complexes. The ^{99m}Tc has a wide range of chemical shift (~9000ppm) and it is very susceptible to the ligands nature^{2,3}. In this sense, Computational Chemistry can help characterize molecules through NMR spectroscopy.

METHODS

This study aims to analyze the relevant aspects, such as DFT functionals, basis sets, relativistic and solvent effects, in the computational prediction of ^{99m}Tc NMR chemical shift. Initially, the influence of the geometry for predicting the chemical shift of ^{99m}Tc was evaluated. Geometries from non-relativistic and relativistic (ZORA Scalar) calculations, in gas phase or including the solvent effect (COSMO), with different DFT functionals (GGA's and hybrids) and basis sets (metal/ligands) were obtained. The magnetic shielding constants were computed using GIAO-DFT method, involving different functionals, at SO-ZORA/TZ2P/COSMO level. The theoretical chemical shift is given by the difference between the shielding constant of the reference molecule ([TcO₄]⁻) and the shielding constant of the complex of interest, $\delta^{99\text{Tc}} = \sigma_{\text{ref}} - \sigma$. All calculations were performed in ADF 2017.

RESULTS

The assessment of the computational method was performed on the fac-[Tc(I)-ane-S₃](CO)₃⁺ complex. We verified that all electron basis sets and the inclusion of the solvent and relativistic effects tend to minimize bond lengths, hence giving better results compared to experimental data. Hybrid

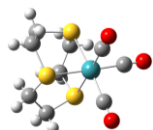


Figure 1: Tc(I)–fac-[Tc-ane-S₃](CO)₃⁺.

functionals presented better results compared to GGA functionals for geometry calculations as well. For NMR calculations, better results were achieved optimizing the geometry with a hybrid functional and using the GGA functional SSB-D for NMR calculation, with the deviations ranging from 5,67% to 9,28%.

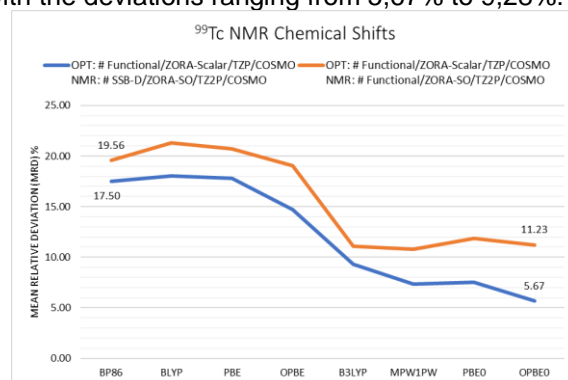


Figure 2: Optimization performed in different functionals and NMR computed in the same functional (red line) and in SSB-D GGA functional (blue line).

CONCLUSIONS

A systematic study of the relevant aspects involving DFT method in the theoretical prediction of ^{99m}Tc chemical shifts have been presented. It has been shown that geometry optimizations are better performed using hybrid functionals, while NMR calculations produce better results with GGA functionals, being the GIAO-SSB-D/SO-ZORA-TZ2P/COSMO level the best level of theory to predict the ^{99m}Tc chemical shift. This protocol will be applied to three more molecules, aiming to evaluate if such protocol can have a good performance even if the oxidation states of the metal vary significantly.

REFERENCES

- D. Papagiannopoulou, *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals*, **2017**, 60, 502-520.
- G. B. Hall, A. Andersen, N. M. Washton, S. Chatterjee, T. G. Levitskaia, *Inorganic Chemistry*, **2016**, 55, 8341-8347.
- M. Bühl, V. Golubnychiy, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2008**, 46, S36-S44.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the agency CAPES, CNPq and FAPERJ for financial support.



Investigação da Influência do β -cetoéster sobre o Mecanismo da Reação de Biginelli.

Tatiane Nicola Tejero (PG),¹ Arthur Eugen Kümmerle (PQ)¹, Glauco Favilla Bauerfeldt (PQ).^{1*}

tatiane.nicola@hotmail.com; bauerfeldt@ufrj.br.

¹ Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ.

Palavras Chave: Reações Multicomponente, Rotas de reação, Via de Knoevenagel, Fase condensada.

INTRODUÇÃO

A reação de Biginelli se passa entre um aldeído, β -cetoéster e a ureia,¹ tendo seu mecanismo descrito através de três rotas paralelas: a via de Knoevenagel (reação inicial entre o aldeído e o β -cetoéster), via da enamina (reação inicial entre β -cetoéster e a ureia) e via do íon imínio (reação inicial entre aldeído e ureia). Diversos trabalhos relatam que a via do íon imínio é a principal, quando utilizada catálise ácida, sendo muito pequenas as contribuições trazidas pelas vias de Knoevenagel e enamina.²⁻⁶ No entanto, a contribuição da rota de Knoevenagel pode ser significativa nos casos em que derivados específicos do β -cetoéster são utilizados. Então para promover o melhor entendimento acerca do papel do β -cetoéster no mecanismo desta reação, foram realizados cálculos computacionais para simular a reação de benzaldeído, ureia e uma série de compostos 1,2-dicarbonílicos (incluindo o efeito do solvente etanol e considerando o meio ácido).

MÉTODOS

Cálculos teóricos foram realizados em nível M06-2x/6-31+G(d,p). O efeito do solvente foi incluído a partir de cálculos IEFPCM adotando raios de Bondi. Coeficientes de velocidade foram calculados usando a teoria de estado de transição e simulações numéricas foram realizadas com o programa kintecus.

RESULTADOS

Foram considerados os compostos 1,2-dicarbonílicos, R-COCH₂COOC₂H₅, com R = metil (a), etil (b), fenil (c), 2-hidrofênil (d), 4-hidrofênil (e), 4-nitrofênil (f), em reações com a ureia e benzaldeído pelas três vias de reação possíveis: rota de Knoevenagel, rota do íon imínio e rota da enamina. Na tabela 1 estão descritos os resultados para a energia livre de Gibbs, relativa aos reagentes e em kcal.mol⁻¹, do produto de adição de cada via (P1), do respectivo estado de transição (TS1), do produto de desidratação (P2) e do estado de transição que leva à formação do intermediário. Todas as reações mostraram barreiras relativamente mais altas para a formação do intermediário enamina e, por isso, está via de reação não compete com as demais.

Tabela 1: Energia livre de Gibbs, relativa aos reagentes e em kcal.mol⁻¹, das vias de Knoevenagel e íon imínio, obtidos em nível IEFPCM/M06-2x/6-31+G(d,p)

Via	R	ΔG° (kcal.mol ⁻¹)			
		TS ₁	P ₁	TS ₂	P ₂
Knoevenagel	a	15,2	-12,6	11,4	-40,5
	b	15,3	-13,0	10,3	-42,3
	c	15,8	-11,2	14,2	-39,8
	d	10,9	-13,5	14,1	-39,9
	e	14,2	-12,5	14,8	-36,4
	f	18,7	-10,2	11,8	-30,8
Ímínio	-	9,0	-8,9	4,0	-38,4

Coeficientes de velocidade foram obtidos permitindo a formulação de um modelo cinético. Simulações numéricas confirmam as conclusões inferidas acerca da prevalência das vias de reação de íon imínio ou Knoevenagel, dependendo do tipo do β -cetoéster reagente.

CONCLUSÕES

A rota preferencial no mecanismo de reação de Biginelli está frequentemente associada ao meio reacional. Neste trabalho, demonstramos que a natureza do β -cetoéster reagente também promove mudanças no mecanismo de reação, podendo abrir canais de reação diferentes, mesmo para condições reacionais similares.

REFERÊNCIAS

- ¹ P. Biginelli, La Gazzetta chimica italiana, 1893, 360–416.
- ² H. G. O. Alvim, E. N. Da Silva Júnior, B. A. D. Neto, RSC Advances, 2014, 4, 54282–54299.
- ³ R. O. M. A. De Souza, E. T. Da Penha, H. M. S. Milagre, S. J. Garden, P. M. Esteves, M. N. Eberlin, O. A. C. Antunes, Chemistry-A European Journal, 2009, 15, 9799–9804.
- ⁴ C. O. Kappe, JOC, 1997, 62, 7201–7204.
- ⁵ C. O. Kappe, QSAR & Combinatorial Science, 2003, 22, 630–645.
- ⁶ K. R. Rogerio, F. Vitória, A. E. Kümmerle, C. S. Graebin, RVQ, 2016, 8, 1934–1962.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001 e da UFRJ.

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO TEÓRICO E EXPERIMENTAL DE BIOMOLÉCULAS INIBIDORAS DA MONOAMINOXIDASE

Thayná Borges da Silva (PG),^{1*} Alberto dos Santos Marques(PQ).¹
bs.thayna@gmail.com; marquesalbertods@gmail.com

^{1,1}Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Laboratório de Tecnologia com Moléculas Bioativas, LTMB, Manaus, AM, Brasil. Av. General Rodrigo Otávio, 6200, Coroado I, CEP: 69077-000, Manaus, AM.

Palavras Chave: Biomolécula, harmalina, 5,7-dimetoxicumarina, monoaminaoxidase, espectroscopia e DFT.

INTRODUÇÃO

A monoaminoxidase (MAO) é uma enzima que degrada monoaminas neurotransmissores como a serotonina e dopamina. Alterações dos níveis da MAO podem gerar distúrbios neurológicos como depressão e Parkinson.¹ O alucinógeno Harmalina(HAR) e a 5,7-dimetoxicumarina(DMC) interagem com a MAO, inibindo sua atividade e regulando a concentração de neurotransmissores no cérebro.^{2,3} Qual o motivo dessa enzima preferir interagir com a HAR e DMC invés da serotonina? Aqui apresentamos resultados preliminares da relação estrutura molecular e eletrônica com a atividade biológica da MAO.

MÉTODOS

Foram usadas as espectroscopias eletrônicas de absorção UV/Vis e de emissão a 77 K com o espectrofotômetro LESS (Lin Electronic Spectroscopy System) em meio hidrofóbico (metilciclohexano) e hidrofílico (etanol). Todos os cálculos teóricos foram realizados com DFT (Density Functional Theory) com a função de base 6-31G* e o funcional B3LYP.

RESULTADOS

A figura 1 apresenta as estruturas moleculares otimizadas da HAR(a esquerda) e do DMC (a direita).

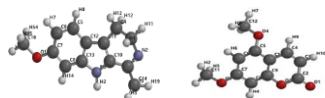


Figura 1: Estruturas moleculares otimizadas.

Na figura 2, temos os espectros de absorção da HAR: experimental (a esquerda) e teórico (a direita).

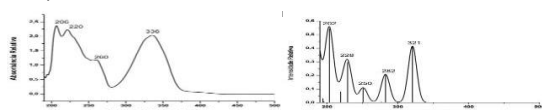


Figura 2: Espectros de absorção da HAR base livre. O espectro experimental apresentou quatro bandas de absorção, e o espectro teórico cinco. A segunda banda, do espectro teórico, não foi observada no espectro experimental, é uma banda nova. Provavelmente essa banda nova está escondida sob a primeira banda no espectro experimental e foi assinalada como oriunda da transição $n \rightarrow \pi^*$ de transferência de carga, localizada no anel da piridina. No espectro

experimental, Fig.2, a primeira banda de absorção é originária da transição eletrônica do tipo $\pi(\text{HOMO}) \rightarrow \pi^*(\text{LUMO})$, localizada no anel da piridina. Comparando esta banda com a do espectro de absorção da HAR em meio hidrofóbico, observa-se que ela está deslocada 10 nm para o vermelho, o deslocamento é devido à interação do N da piridina com a hidroxila do solvente hidrofílico formando um complexo de ligação de hidrogênio estável, o que aumenta a energia do estado eletrônico excitado de menor energia singlete (n, π^*).

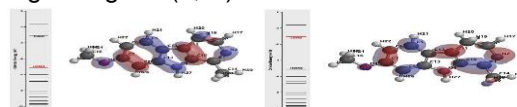


Figura 3: Orbitais moleculares para HAR

A segunda transição eletrônica é do tipo $\pi\text{HOMO}-1 \rightarrow \pi^*\text{LUMO}$ da piridina para o benzeno, com deslocamento de 13 nm para o vermelho. A terceira e quarta bandas de absorção são devido a transições assinaladas como $\pi\text{HOMO} \rightarrow \pi^*\text{LUMO}+1$, sendo que a da terceira banda vai do benzeno para piridina, com deslocamento da banda para o azul de 10 nm e a quarta banda é uma transição da piridina para o benzeno. Provavelmente interação da HAR com o sítio associativa do receptor da MAO, ocorre via N da piridina através de ligação de hidrogênio.

CONCLUSÕES

Os resultados experimentais e teóricos sugerem: (i) a piridina o cromóforo mais fotoativo da HAR. (ii) A existência de uma banda de absorção nova, devido à transição $n \rightarrow \pi^*$, localizada no anel da piridina. (iii) A interação com o receptor da MAO pode ser via ligação de hidrogênio com o N da piridina. (iv) A região mais fotoativa do DMC está localizada na pirona que interage com a MAO via carbonila (não mostrado).

REFERÊNCIAS

- ¹DUCAN, J et al. Monoamine oxidases in major depressive disorder and alcoholism. In: Drug Discoveries & Therapeutics Review, p.112-122.2012
- ²HERRAIZ, T et al. B-Carboline alkaloids in Peganum harmala and inhibition of human monoamine oxidase (MAO). Food and Chemical Toxicology, Madrid, Spain., p. 839-845, 21 dez. 2009.
- ³YANG, Wei et al. 5,7-Dimethoxycoumarin prevents chronic mild stress induced depression in rats through increase in the expression of heat shock protein-70 and inhibition of monoamine oxidase-A levels. Saudi Journal of Biological Sciences, King Saud University, p. 253-258, 24 out. 2016.

Evaluation of the solvent influence on the isomerization of a substituted merocyanine dye.

Thiago G. Menzonatto (PG),^{1*} Lucas P. Dutra (IC),¹ Juliana Fedoce Lopes (PQ),¹

thiago.menzonatto@gmail.com

¹LaQC, Laboratório de Química Computacional, Federal University of Itajubá, Itajubá-MG.

Keywords: DFT, Spiropyran, Merocyanine, Transition States

INTRODUCTION

Spiroyrans are studied due to the differences in the physical properties between the spiroyrans closed form (SP) and his open merocyanine form (MC)¹.

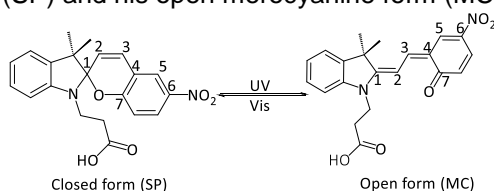


Figure 1. Ring opening scheme for the SP \leftrightarrow MC conversion.

The ring opening reaction can be rationalized in two steps, being the first one the cleavage of the C₁-O bond and the second the isomerization between the intermediary structure of MC and its most stable transoid isomeric form. In order to further clarify the isomerization steps of this mechanism, several structural, thermodynamic and electronic parameters were evaluated through computational calculations for a series of geometric isomers of the MC form².

METODOLOGY

DFT calculations for SP and MC isomers were carried out using the *Gaussian 09* software package. The geometries were optimized using the B3LYP functional and the 6-31G(d,p) basis set for all the atoms. Solvation was taken into account by implicit solvation model through IEFPCM methodology for a series of solvents. Vibrational analysis, in the same theory level, were performed to ensure that the geometries are true energy minima or Transition states (TS) as well to verify the thermodynamic parameters. TS were also confirmed by IRC calculations.

RESULTS

The presented results indicated that, in gas phase, the closed SP form is the most stable, although when solvation is taken into account using implicit solvent methodology the most stable structure is the MC-TTT closely followed by the MC-TTC. The increasing of the dielectric constant is a stabilizing factor for this isomer as showing in Figure 3.

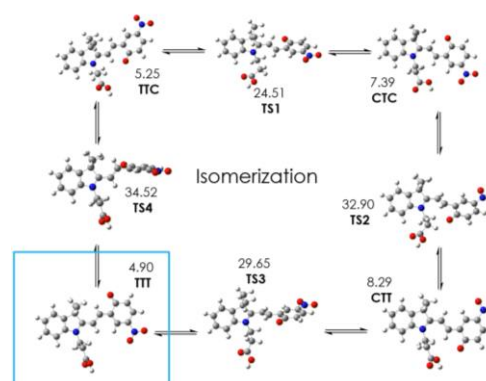


Figure 2. Gibbs free energy variation (kcal/mol) for the merocyanine isomerization in gas phase.

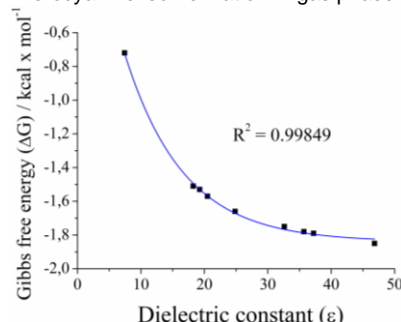


Figure 3. Gibbs free energy variation (kcal/mol) in function of the dielectric constant (ϵ) of several solvents considered with the IEFPCM method for MC-TTT.

CONCLUSIONS

Previous works² report the MC-TTC structure as being the most stable, however it has different substituent groups. Therefore, the MC-TTT being more stable in relation to the others isomers may be due to attractive interactions between the carboxyl group connected to the pyrrolic nitrogen and the chromophore substituents. The correlation between the stability of the isomers and the dielectric constant of the solvents was also verified showing greater stability in DMSO ($\epsilon = 46.826$).

REFERENCES

- R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 148.
- Y. Sheng, J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 16233.

ACKNOWLEDGEMENTS

UNIFEI, CNPq, CAPES, FAPEMIG.



Espectros de infravermelho teóricos e experimental do composto dinitrato-1,5-pentanodiol

Verlúcia A. M. Freitas(PG), Helivaldo D. S. Souza(PQ), Railton B. Andrade(PQ), Petrônio F. Athyade-Filho (PQ), Karen C. Weber*(PQ)*

verluciamanda@hotmail.com; karen@quimica.ufpb.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB;

Palavras Chave: Nitratos orgânicos, Infravermelho, DFT.

INTRODUÇÃO

Os nitratos orgânicos têm sido amplamente estudados no âmbito da química medicinal como potenciais agentes para o tratamento de inúmeras doenças.^[1] Dada a importância dos nitratos orgânicos como fármacos, o objetivo geral deste trabalho foi estabelecer um protocolo de otimização e cálculo de propriedades espectroscópicas que possa ser estendido para uma série congênere de derivados do dinitrato-1,5-pentanodiol.

MÉTODOS

O dinitrato-1,5-pentanodiol foi sintetizado usando 1 equivalente de 1,5-dibromopentano com 2,2 equivalentes de AgNO₃ a 70°C em acetonitrila como solvente, de acordo com o esquema da **Figura 1** e caracterizados pela técnica de espectroscopia de infravermelho obtido através do espectrômetro FTIR modelo IRPrestige-21, do fabricante Shimadzu, com o acessório de reflectância total atenuada (ATR) acoplado, com as seguintes condições de análise: Região 4000-600 cm⁻¹; Resolução: 4 cm⁻¹; N^o acumulações: 20; Modo: transmitância.

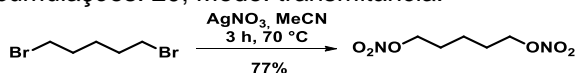


Figura 1- Síntese do composto dinitrato-1,5-pentanodiol.

O espectro de infravermelho do composto foi simulado no estado fundamental em fase gasosa sem quaisquer restrições de simetria. Foram utilizados os funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, M062X, ω B97XD e LC-BLYP, juntamente com as funções de base Def2SVP, 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), com os respectivos fatores de escalonamento 0,9777, 0,9759 e 0,9789^[3] para plotar os espectros de infravermelho. Todos os cálculos foram realizados utilizando o pacote Gaussian09 D01^[4]

RESULTADOS

As principais características dos nitratos orgânicos são as absorções de deformação axial assimétrica (NO₂), deformação simétrica (NO₂) e a deformação axial das ligações π de N-O. Na **Figura 2** é possível verificar que os resultados mais próximos do espectro experimental foram obtidos com o funcional B3LYP.

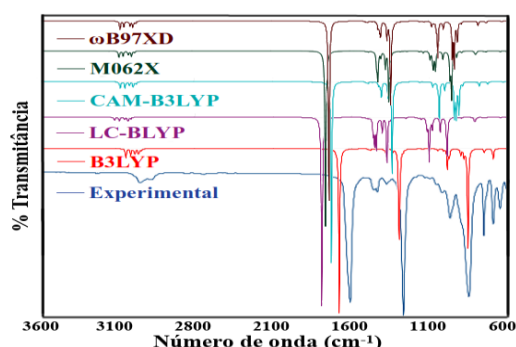


Figura 2- Infravermelho experimental e calculado com diferentes funcionais e a base 6-31+G(d,p) do nitrato.

A **Figura 3** representa os espectros de infravermelho calculados com B3LYP e as diferentes bases, onde se observa que o melhor resultado foi obtido com a 6-31+G(d,p).

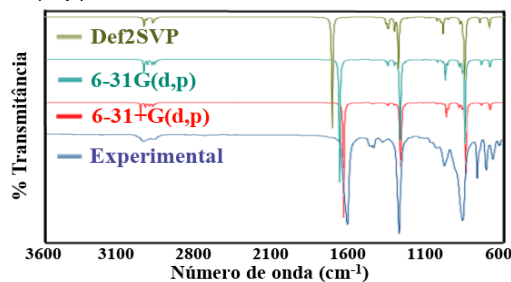


Figura 3: Infravermelho calculado com B3LYP.

CONCLUSÕES

Na comparação entre os espectros teóricos e experimentais, o funcional B3LYP/6-31+G(d,p) forneceu o melhor resultado dentre todas as combinações estudadas. Desse modo, essa abordagem configura-se como o método de escolha para estudos subsequentes de derivados do dinitrato-1,5-pentanodiol.

REFERÊNCIAS

- [1] NING, S. *et al.*, **Biochem. Biophys. Res. Commun.** 447 537–542. 2014.
- [2] THATCHER, G. R. J. *et al.* **Free Radical Biology & Medicine**, v. 37, n. 8, p. 1122–1143, 2004.
- [3] KATARI M. *et al.*, **Chem. Eur. J.** 23, 8414 – 8423. 2017.
- [4] FRISCH *et al.*, Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

AGRADECIMENTOS

UFPB, PPGQ, CNPq, CAPES, FAPESQ-PB, FINEP.

Efeito da base Hatakeyama na etapa de transferência de prótons da reação Morita-Baylis-Hillman.

Verônica M. Nascimento (PG),¹ Atualpa A. C. Braga (PQ)¹.

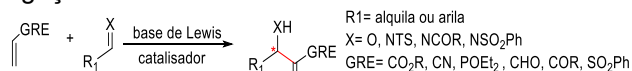
veronica@iq.usp.br; atualpa@iq.usp.br

¹Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP

Palavras Chave:(reação Morita-Baylis-Hillman, DFT, estado de transição, transferência de prótons, interações intermoleculares.)

INTRODUÇÃO

A reação Morita-Baylis-Hillman (MBH) é considerada, indiscutivelmente, uma das mais poderosas e versáteis metodologias para a síntese seletiva da ligação carbono-carbono.



Esquema 1: Esboço geral da reação MBH.

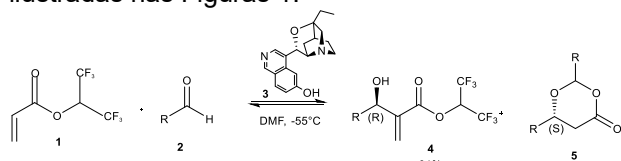
O catalisador β-isocupreidina, também conhecido como base Hatakeyama, proporciona a reação MBH com alta enantiosseletividade¹. Neste trabalho será analisado como se comporta a base Hatakeyama (3) na polêmica etapa de transferência de prótons, que possui quatro modelos, desde a apresentação da primeira proposta de mecanismo. Inicialmente Hill e Isaacs² propuseram a transferência via estado de transição (ET) de 4 membros, mas atualmente as mais aceitas são as de McQuade³ (de segunda ordem para o aldeído), Aggarwal⁴ (autocatálise) e Singleton⁵ (via equilíbrio ácido-base).

MÉTODOS

Todas as otimizações estão sendo realizadas com aplicação do GAUSSIAN 09⁶. Os cálculos sob nível M06-2X/6-31+G(d), incluindo na otimização o efeito do solvente através do método de solvente contínuo SMD.

RESULTADOS

Os estudos via DFT ocorreram após detalhada busca conformacional com o programa Macromodel. A obtenção dos ET's para simulação da transferência de prótons da reação MBH (Esquema 2) com 3 estão ilustradas nas Figuras 1.



Esquema 2: Reação MBH com a base Hatakeyama (3).

Na Figura 1 são apresentados 4 modelos obtidos de ET para etapa de transferência de próton com 3. **TS3-a** (-3,2 kcalmol⁻¹) é o modelo do ET com 4 membros; **TS3-b** (-12,2 kcalmol⁻¹) com a interferência

do solvente dimetilformamida; **TS3-c** (-42,9 kcalmol⁻¹); **TS3-d** (-37,2 kcalmol⁻¹).

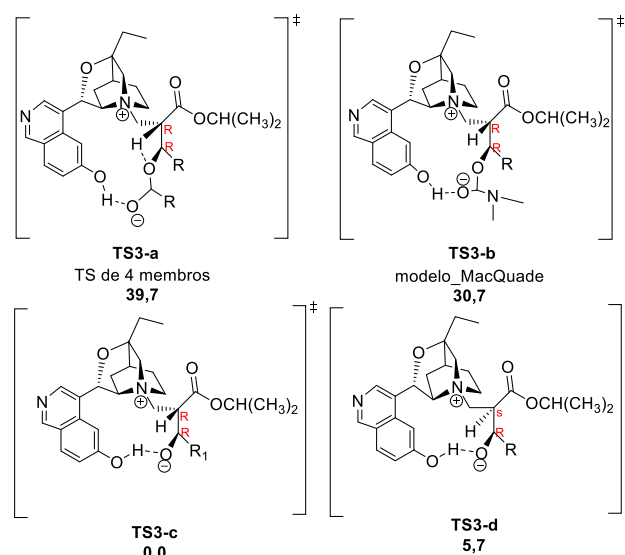


Figura 1: 4 Modelos de ET's para etapa de transferência de prótons após busca conformacional do segundo intermediário zwitteriônico da reação MBH. Valor de variação de energia potencial, em kcalmol⁻¹.

CONCLUSÕES

Pelo princípio de Curtin-Hammett, os resultados obtidos demonstram que a etapa de transferência de próton da reação MBH de menor energia com a base Hatakeyama ocorre por intermédio da própria base, na configuração de menor energia obtida para *E-RR*.

REFERÊNCIAS

- Iwabuchi, Y., Nakatani, M., Yokoyama, N., & Hatakeyama, S. *J. American Chem. Soc.* **1999**, v. 121, n. 43, p. 10219-10220.
- J. S. Hill, N. S. Isaacs, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5007-5010.
- K. E. Price, S. J. Broadwater, H. M. Jung, D. T. McQuade, *Org. Lett.* **2005**, 7, 147-150.
- V. K. Aggarwal, S. Y. Fulford, G. C. Lloyd-Jones, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 1706-1708.
- Plata, E. R.; Singleton, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3811-3826.
- M. J. Frisch, et al. Gaussian 09, revisão D01. Gaussian, Inc. 2009.

AGRADECIMENTOS

IQ-USP, CNPq, FAPESP.

ELASTIC ELECTRON SCATTERING FROM CYANOACETYLENE (HC₃N)

Victor A. S. da Mata (PG),^{1*} Adevânia J. da Silva(PQ),¹ Luiz A. V. Mendes (PQ),² Manoel G. P. Homem (PQ)¹

victorssantana.93@gmail.com

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

²Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA

Palavras Chave: *Electron scattering, Cross sections, Cyanoacetylene*

INTRODUCTION

In this work, a theoretical and experimental study on elastic electron collisions with HC₃N is reported. This molecule has been detected in several extraterrestrial environments causing this compound to draw attention of the scientific community. Theoretical elastic differential cross sections (DCS), integral (ICS), momentum-transfer cross sections (MTCS), and total cross sections (TCS) were obtained in the energy range from 0.1 to 50 eV. Additionally, experimental DCS were obtained at 20 and 30 eV.

METHODS

Theoretical DCS, ICS, MTCS, and TCS were obtained by using the e-PolyScat-E3 computational suite^[1] that employ a single-center expansion of the wave function and interaction potential in symmetry-adapted functions combined with Padé approximant to solve the scattering equations. A complex optical potential composed of static (*st*), exchange (*ex*), correlation-polarization (*cp*) and absorption (*ab*) contribution^[2]:

$$V = V_{st} + V_{ex} + V_{cp} + iV_{ab}$$

was used to represent the e⁻-HC₃N interaction. The *V_{ab}* contribution was recently incorporated in the current version of the e-PolyScat. Experimentally, the intensities of the scattered electrons were measured using a crossed beam geometry and the absolute DCS were obtained using the relative flow technique. The experimental setup and procedure are described in our prior work^[3].

RESULTS

Fig. 1(a) shows our calculated ICS and MTCS for electron energies ranging from 0.1 to 10 eV obtained at the static-exchange-polarization (SEP) level of approximation. The results reveals two shape-resonances at around 0.6 eV (${}^2\Pi$ C≡C $\kappa\pi$) and 7.5 eV (${}^2\Sigma$ C–H $\kappa\sigma$) in good agreement with previous reported investigations^[4]. Fig. 1(b) shows our theoretical DCS at 20 eV obtained at the static-exchange-polarization plus absorption (SEPA) level of approximation along with the experimental result. There is a good agreement between both data sets.

Additional results and discussions will be presented at the symposium.

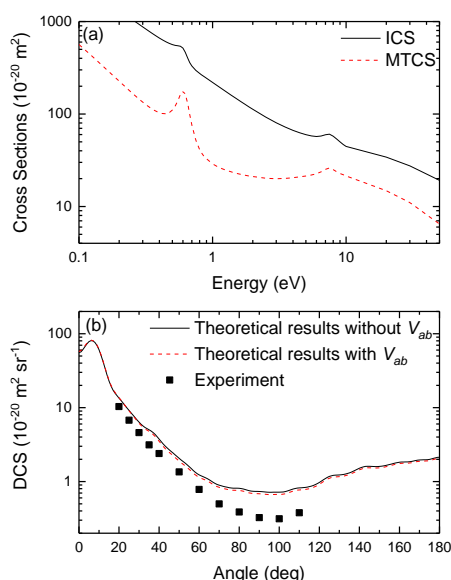


Fig. 1: (a) Theoretical ICS and MTCS for elastic e⁻-HC₃N scattering in the 0.1-10 eV range at SEP level of approximation; (b) Experimental and theoretical (SEPA level of approximation) DCS at 20 eV.

CONCLUSIONS

Theoretical interaction cross sections for elastic e⁻-HC₃N scattering over a large range of energies from 0.5 to 50 eV are reported for the first time, as well as experimental DCS at 20 and 30 eV. The results may be useful in modeling electron-driven reactions in the interstellar medium.

REFERENCES

- F. A. Gianturco, R. R. Lucchese, and N. Sanna, *J. Chem. Phys.* **100** 6464 (1994); A. P. P. Natalense, and R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **111** 5344 (1999).
- G. L. C. de Souza *et al.*, *Phys. Rev. A* **82**, 012709 (2010).
- B. A. Hlousek *et al.*, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **52**, 025204 (2018).
- J. Kaur, N. Mason, and B. Antony, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **49** 225202 (2016).

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by CNPq, CAPES (Finance Code 001), and FAPESP (grant no. 2015/08258-2).

Multiconformacional Kinetics Study of the Ethyl Vinyl Ether + OH Reaction

Vinicius N. Rocha (PG),* Diego Nascimento de Jesus (IC); Glauco F. Bauerfeldt (PQ)

viniciusnunes.qi@gmail.com; bauerfeldt@ufrj.br

Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ

Palavras Chave: Aliphatic ether, OH reactions, Hydrogen abstraction, Vinyl addition, Combustion Chemistry, EVE + OH

INTRODUCTION

Aliphatic ethers have been indicated as additives for fuels.¹ In their combustion mechanisms, initiation is given from unimolecular and bimolecular reactions with O₂ and OH radicals.² Vinyl ethers are used industrially, particularly as solvents, as motor oil additives and for coatings. They are released into the atmosphere where they are available for photochemical transformation.³ In order to understand the behavior of ethyl vinyl ether (EVE, C₂H₅OCH=CH₂) in its combustion and atmospheric reactions with OH radicals, is necessary to model its reactional paths. This study focuses on the location of saddle points and elucidation of reaction paths for the hydrogen abstraction and addition channels that will allow, as this work progresses, a detailed theoretical kinetic description of ethyl vinyl ether (EVE) + OH reaction.

METHODS

Theoretical calculations were performed with Gaussian09⁴ software at the M06-2X level using the aug-cc-pVTZ basis set. The computational procedures include geometry optimizations and calculations of vibrational frequencies.

RESULTADOS

The geometry optimization and frequencies calculation showed a minimal difference in energy between two EVE conformations, suggesting a competitive kinetics. The conformer C2 is stabilized, with respect the conformer C1, by 2,65 kcal.mol⁻¹. Saddle points for their reactions with OH along the hydrogen abstraction and addition channels were located, in a total of sixteen distinct reactional paths, eight to each EVE conformation, as shown in Figures 1 and 2.

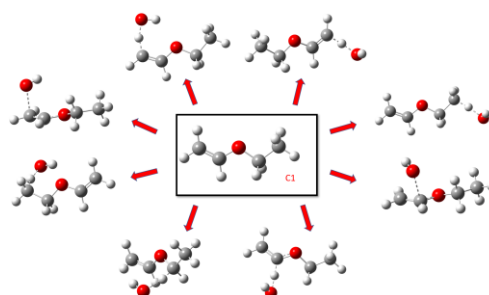


Figure 1. Conformation (C1) of VEE and its saddle points.

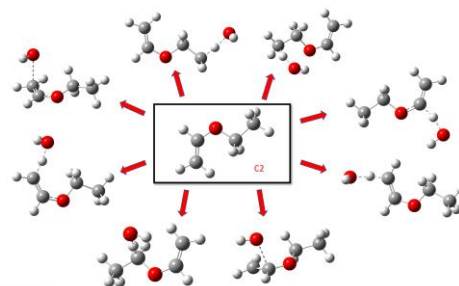


Figure 2. Conformation (C2) of VEE and its saddle points.

CONCLUSION

There is no previous theoretical data in literature about the calculations described in this work. Also, experimental data is limited to the atmospheric interest, being found in a range of only 230 to 372 K, suggesting a notable gap of information. The results obtained in this study represent a new contribution to the scientific community and a starting point for the kinetic description of the EVE + OH reaction and prediction of rate coefficients in a large temperature range.

REFERENCES

- ¹ LIU, X.; ZHANG, Q.; ITO, S.; WADA, Y. *Fuel* **2016**, 165, 513-525.
- ² NASH, J. J.; FRANCISCO, J. S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 236-241.
- ³ THIAULT, G., THÉVENET, R., MELLOUKI, A., & LE BRAS, G. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4(4), 613-619.
- ⁴ FRISCH, M. J. et al. Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank CNPq.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Estudo da solvatação de proteínas por líquidos iônicos utilizando funções de distribuição de mínima-distância.

Vinicius Piccoli (PG),^{1*} Leandro Martínez (PQ).¹

viniciuspiccoli2008@hotmail.com; leandro@iqm.unicamp.br

¹Instituto de Química, Centro de Computação em Engenharia e ciências. Universidade de Campinas, Campinas-SP

Palavras Chave: (Líquidos Iônicos, Funções de Distribuição, Integrais de Kirkwood-Buff, Dinâmica Molecular).

INTRODUÇÃO

Os líquidos iônicos (ILs) são compostos orgânicos cujo ponto de fusão está abaixo de 100 °C. Possuem propriedades físico-químicas notáveis (estabilidade térmica, baixa pressão de vapor, alta capacidade em solubilizar diversos compostos), tornando-os tema de frequentes trabalhos experimentais e computacionais^{1,4}. Funções de distribuição radiais descrevem como as moléculas distribuem-se ao longo da solução, sendo assim, determinam o número de moléculas presentes a uma distância “x” do centro de massa da proteína. As funções de distribuição de mínima-distância, por sua vez, tomam como referência qualquer átomo do solvente a uma mínima-distância da superfície da proteína, sendo adequadas para qualquer formato de soluto².

Este trabalho tem por objetivo caracterizar a estrutura de solvatação de proteínas em soluções de ILs e água usando funções de distribuição de mínima-distância. Estes resultados permitem entender porque os ILs comportam-se como estabilizadores ou desestabilizadores da proteína.

MÉTODOS

A proteína Ubiquitina foi estudada na presença de 6 líquidos iônicos diferentes (3 cátions derivados do imidazol e 2 ânions: Tretatetrafluoroborato e Dicianamida). Simulações de Dinâmica molecular foram realizadas utilizando o software GROMACS³. Foram calculadas funções de distribuição de mínima-distância para cada componente da solução. As funções de distribuições calculadas foram utilizadas para obter valores das integrais de Kirkwood-Buff (KB), por meio do software MDAnalysis². Com os valores numéricos da integrais de KB para cada componente da solução, além da concentração bulk dos mesmos, calcularam-se os coeficientes de solvatação preferencial.

RESULTADOS

Um aumento no valor das integrais de KB para a água foi observado com aumento da concentração do IL. Também observou-se diminuição do valor das integrais de KB para os ânions e cátions que compoem o IL. O coeficiente de solvatação preferencial para a água seguiu a mesma tendência das integrais KB, além disso, aumentou conforme o tamanho do cátion aumentava. Os coeficientes de solvatação preferencial para os cátions e ânions dos ILs apresentam tendência inversa a da água.

CONCLUSÕES

O aumento da concentração dos ILs resultou no acúmulo global de água na superfície da proteína, assim como, uma exclusão global das moléculas de IL da superfície da mesma. Globalmente, os ILs se acumulam na superfície da proteína em baixas concentrações e são excluídos dela em concentrações maiores. Estes resultados são consistentes com observações experimentais na literatura⁴.

REFERÊNCIAS

- ¹ E. J. Maggin, JPCM, 2009, 21. 17.
- ² L. Martínez, S. Shimizu, JCTC, 2017, 13. 6358-6372.
- ³ J. M. Abraham et al, GROMACS manual, 2019.
- ⁴ J. Smiatek, JPCM, 2017, 29I. 1-20.

AGRADECIMENTOS

FAPESP - Processo 2010/16947-9, 2013/05475-7, 2013/08293-7, 2018/14274-9;
CNPq - Processo 130558/2018-4;
CAPES - Código de financiamento 001;
Center for Computing in Engineering and Sciences.
M3G-Martínez Molecular Modelling Group.

Autocatalysis in Organic Chemistry: Elucidating the Mechanism of Formation of Aldimines in Apolar Solvent

Virginia C. Rufino (PG),¹ Josefredo R. Pliego Jr. (PQ).^{1*}

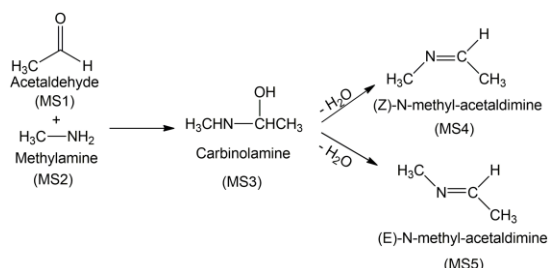
virginiacamila12@gmail.com; pliego@ufs.br

¹Departamento de Ciências Naturais (DCNat), Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei-MG.

Key-Words: Aldimines, Reaction Mechanism, Autocatalysis, Apolar Solvent, DFT, SMD.

INTRODUCTION

Aldimines are important intermediates in the synthesis of different compounds of importance for chemistry.¹ However, there are no studies in the literature that present a viable kinetic route able to explain its formation in apolar solvent, such as toluene. The objective of this work is therefore the investigation of different transition states (TS) that allow the complete elucidation of this reaction (Scheme 1) and the determination of the most viable path.



Scheme 1: General mechanism of aldimines formation.

METHODOLOGY

Geometry optimization and harmonic frequency calculation were done at SMD/X3LYP/def2-SVP level of theory. For reliable reaction and activation energies, single point energy calculations were done at M06-2X/def2-TZVPP level of theory.

RESULTS

The reaction between aldehyde and methylamine begins with the formation of carbinolamine (MS3), with a free energy of -0,30 kcal/mol. We investigated five different possibilities of TS: direct bimolecular reaction (TS1), and catalyzed by: MS2 (TS2), MS3 (TS3), one molecule of water (TS4) and two molecules of water (TS5) (Table 1). As expected, $\Delta G_{sol}^{\ddagger}$ for a direct process (TS1) is kinetically unviable. When there is participation of a second MS2 (TS2), the barrier is somewhat smaller and leads to slow formation of MS3. This formed MS3 can catalyze the formation of further MS3 molecules via TS3 with a very low barrier. This is an autocatalytic process, discovered in this study. As the reaction proceeds, up

to the formation of MS4 and/or MS5 and water, these water molecules can also participate in the formation of MS3 (TS4 and TS5), with TS5 being the most kinetically favorable pathway. This is an indirect autocatalytic process. The second step, formation of the final products MS4 and MS5, occurs via water and carbinolamine catalysis, totalizing 10 TS.

Table 1: Thermodynamic properties. T=298 K and 1 mol/L

Process	$\Delta G_{sol}^{\ddagger}$ (kcal/mol)
MS1 + MS2 > TS1	33,88
MS1 + 2 MS2 > TS2	27,53
2 MS1 + 2 MS2 > TS3	18,52
MS1 + MS2 + H ₂ O > TS4	19,11
MS1 + MS2 + 2H ₂ O > TS5	16,55
MS1 + MS2 > MS4 + H ₂ O	-0,61
MS1 + MS2 > MS5 + H ₂ O	-3,91

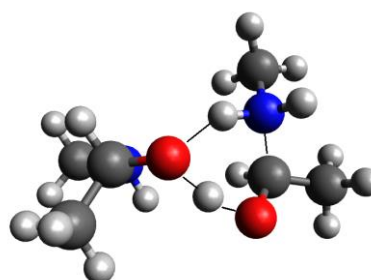


Figure 1: Transition state of autocatalysis

CONCLUSIONS

The investigation of the mechanism carried out in this work led to the discover of an autocatalytic process in the formation of carbinolamine, as this intermediate is the key to formation of aldimine, with a kinetic and thermodynamic preference for the formation of (E)-Aldimines.

REFERENCES

¹ J.R. Pliego Jr., A. F. C. Alcântara, D. P. Veloso, W. B. Almeida, J. Braz. Chem. Soc., 1999, 10. 381-388.

ACKNOWLEDGMENTS

UFSJ, CNPq, CAPES and FAPEMIG



Thermodynamics analysis of Al substitution in Fe-oxyhydroxides

Walber G. G. Júnior (PG),^{1*} Guilherme F. de Lima (PQ),¹ Hélio A. Duarte (PQ).¹

juniorcavs@hotmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.

Palavras Chave: DFT+U, Quasi-harmonic approximation, aluminum substitution, iron-oxyhydroxides.

INTRODUCTION

Density Functional Theory with Hubbard correction (DFT+U) and Quasi-Harmonic Approach (QHA) calculations results are presented for isomorphous Al-substitution in common Fe-oxyhydroxide materials like hematite and goethite. Experimental evidence from literature suggests that Al-substitution in these materials may have influence in the particle stability^[1] and phase transformation behavior. The Al present in goethite and hematite is shown to favour As incorporation Al-hematite and Al-goethite, typically stabilizing the oxyhydroxide phases relative to the oxide. The results of this study are compared and found to be in good agreement with experiments.^[2,3] The aim that work is to characterize, *via* DFT+U and QHA, the Al-insertion in the Fe-oxyhydroxides (hematite, goethite and ferrihydrite) in respective range of substitution, ~33% for goethite, ~16% for hematite.

METHODS

All calculations were carried out Quantum ESPRESSO package. Using PWscf routine to geometry optimization and to get $\Delta E^{\text{DFT+U}}$, performed in exchange-correlation functional PBE and $U_{\text{eff.}} = 5.2$ eV for iron atoms in the goethite and $U_{\text{eff.}} = 4.57$ eV for hematite iron atoms. The studied systems were Goethite, Hematite and their isomorphous, Diaspore and Corundum. The Phonon routine were performed so it possible to calculate vibrational contributions with the quasi-harmonic approximation, $\Delta E^{\text{vib.}}$ and $\Delta S^{\text{vib.}}$. The $\Delta S^{\text{conf.}}$ is a simple calculation considering the Al percentage.

$$\Delta F = (\Delta E^{\text{DFT+U}} + \Delta E^{\text{vib.}}) - T(\Delta S^{\text{conf.}} + \Delta S^{\text{vib.}}) \quad [1]$$

RESULTS

The Helmholtz free energy and partial energy components for the Al-insertion in to goethite and hematite, at 298 K are shown in Figure 1. A minimum in ΔF is shown at $x = 0.06$ for goethite and $x = 0.021$ for the hematite. This is in very good agreement with the experimental observations made by Schwertmann and coauthors.^[1,4,5]

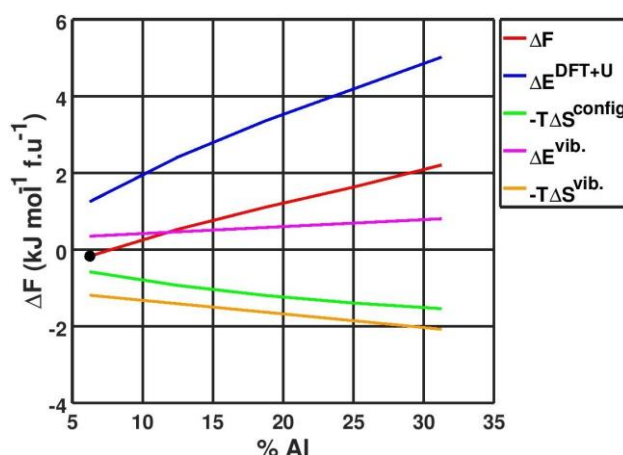


Figure 1 – Helmholtz free energy and partial energy contributions for the Al-insertion in to the Goethite at 298 K.

CONCLUSION

At temperature 298 K, the favored concentration of native Al-insertion is predicted to be 0.06 and 0.02. This value is also in good agreement with the experimental values that are predicted to be about 10%.^[6]

REFERENCES

- [1] Schwertmann, U.; Fitzpatrick, R.W.; et al. **Clays and Clay Minerals**, v. 27, n. 2, p. 105–12, 1979.
- [2] Freitas, E.T.F.; Stroppa, D.G.; et al. **Chemosphere**, v. 158, p. 91–9, 2016.
- [3] Freitas, E.T.F.; Montoro, L.A.; et al. **Chemosphere**, v. 138, p. 340–7, 2015.
- [4] Schwertmann, U. Lewis, D.G. **Clays and Clay Minerals**, p. 115–26, 1979.
- [5] Lewis, D.G.; Schwertmann, U. **Clays and Clay Minerals**, v. 27, n. 3, p. 195–200, 1979.
- [6] I, V.E.I.; Franz, E.. **Mineralogical Society**, v. 42, n. li, p. 159, 1978.

ACKNOWLEDGEMENTS

UFMG, CNPq, CAPES, FAPEMG, RENOVAMin, INCT-Acqua.



Evaluation of Antithrombotic Activity of Sulphated Flavonoids: A Study of Docking and Molecular Dynamics

Wallison dos S. Dias (IC),¹ Sidney R. Santana (PQ),^{1*} Yanna C.F. Teles (PQ),² Maria F. V. de Souza (PQ),²

w4llis0ndias@gmail.com; santanasidney@cca.ufpb.br

¹Chemistry and Physics Department, Agrarian Sciences Center, Federal University of Paraíba, Areia-PB; ²Department of Pharmaceutical Sciences, Health Sciences Center, Federal University of Paraíba, João Pessoa-PB.

Palavras Chave: *Molecular Docking, Molecular Dynamics, Sulphated Flavonoids.*

INTRODUÇÃO

Sulphated polysaccharides are known for their anticoagulant activity¹. Heparin, a naturally occurring anticoagulant, is a negatively charged sulfated polysaccharide, and there are indications that sulfated flavonoids bind to the same receptors as heparin because of their negative charge². Several sulfated flavonoids have been described for their anticoagulant activity³. Studies found in the literature indicate that sulfated flavonoids may be an alternative in the search for new drugs, which is mainly due to the presence of negatively charged promoter interactions with various biological targets².

MÉTODOS

Based on the antithrombotic activity of the molecules^{2,3}, a selective target search was performed in the RSCB Protein Data Bank, associated with the mechanism of blood coagulation cofactors III, V, IX, XI and XII in humans^{4,5}. A total of 132 targets were selected for molecular docking tests using the SMINA program using the vina and dkoes score functions⁶. The best molecular docking results were considered for the molecules studied in the selected targets, those with binding energy variation greater than or equal to twice that obtained with the co-crystallized ligand. Due to the biological flexibility of the studied targets, which generate uncertainties in the measurement of the binding energies between proteins and ligands⁷, the docking results were submitted to an evaluation via Molecular Dynamics through the NAMD program⁸.

RESULTADOS

Among the 132 initially selected, for 14 targets, both 5 molecules studied met the energy criteria described above. The trend of binding energy results

were independent of the score function used. Data evaluation via molecular dynamics is still ongoing.

CONCLUSÕES

Although molecular dynamics simulations are underway, the results of binding affinity energies indicate that sulfated flavonoids have promising antithrombotic biological activity in drug development, capable of acting on the mechanisms of the coagulation cascade.

REFERÊNCIAS

- ¹M. Correia-da-Silva; E. Sousa; M.M.M Pinto. Emerging Sulfated Flavonoids and Other Polyphenols as Drugs: Nature as an Inspiration. *Med. Res. Rev.*, 2013, n. 0, p. 1–57.
- ²Y.C.F. Teles et al. New Sulphated Flavonoids from *Wissadula periplocifolia* (L.) C. Presl (Malvaceae). *Molecules*, 2015, n. 20, p. 20161–20172.
- ³Y.C.F. Teles; M.S.R. Souza; M.F.V. Souza. Sulphated Flavonoids: Biosynthesis, Structures, and Biological Activities. *Molecules*, 2018, n. 23, p. 480.
- ⁴D. L. Nelson; M. Cox. *Princípios de Bioquímica de Lehninger*. 6.ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.
- ⁵RSCB Protein Data Bank
- ⁶SMINA – Scoring and Minimization with AutoDock Vina, <http://smina.sf.net>
- ⁷D. Ramirez. *Open Med. Chem. J.* 2016, 10, 7-20.
- ⁸J. C. Phillips et al. *J. Comp. Chem.* 2005, 26, 1781-1802.

AGRADECIMENTOS

UFPB, CNPq, CAPES, CENAPAD.

Estudo de estrutura eletrônica dos inibidores da forma selvagem na conformação DFG-out da proteína tirosina quinase ABL

Washington A. Pereira¹ (PG), Érica C. M. Nascimento² (PQ), João B. L. Martins¹ (PQ).
was.a.pra@gmail.com; nascimen@uji.es; lopes@unb.br

University of Brasília, Institute of Chemistry, Laboratory of Computational Chemistry, Brasília, DF, 70910-900,

Keywords: *Tirosina Quinase, Inibidores quinase, DFT, Docking*

INTRODUÇÃO

Estudos de estrutura eletrônica de proteínas e seus inibidores combinado com estudos de *Docking*, têm-se mostrado uma importante ferramenta para elucidar o comportamento do sítio ativo e das interações do sistema receptor-ligante. Neste trabalho foram selecionados quatro fármacos empregados no tratamento da leucemia mielóide crônica (LMC). A LMC tem sua raiz na fosforilação inadequada da proteína tirosina quinase Abl, causada pela translocação do cromossomo 9 e 22. Os fármacos estudados foram: imatinibe, dasatinibe, nilotinibe, ponatinibe e variações destes dois últimos. Na estrutura molecular dos fármacos ponatinibe e nilotinibe há um grupo trifluorometila, e propomos substituir os átomos de flúor por átomos de cloro e hidrogênio, desta forma obtivemos um total de 8 moléculas. O estudo de estrutura foi realizado utilizando o método DFT.

MÉTODOS

Todos os cálculos foram feitos com o programa Gaussian09. Os inibidores foram submetidos a cálculos de frequência e otimização de geometria, usando Método Teoria do Funcional da densidade (DFT) com os funcionais $wB97XD$ e $B3LYP$ na base $6-311+G(d,p)$. Os inibidores analisados foram: imatinibe, (IMAT), dasatinibe (DASA), nilotinibe (NILO) e ponatinibe (PONA), nilotinibe e ponatinibe tiveram também substituições do grupo trifluorometila por triclorometila e metil gerando (NILO-Cl) e NILO-H) para nilotinibe e para o ponatinibe (PONA-Cl) e (PONA-H). Propriedades como termodinâmicas, eletrônicas (orbitais de fronteiras, GAP, cargas, MEP), e estruturais dos fármacos foram analisadas. As propriedades obtidas com os cálculos de estrutura eletrônica foram confrontadas com o resultado do estudo docking molecular, para este estudo foi utilizado o software AutoDocking Vina.

RESULTADOS

A Figura 1 mostra os valores dos cálculos realizados para energia dos orbitais de fronteiras (HOMO e LUMO), energia de ionização (I),

afinidade eletrônica (A), eletronegatividade(x), dureza(η), maciez(σ).

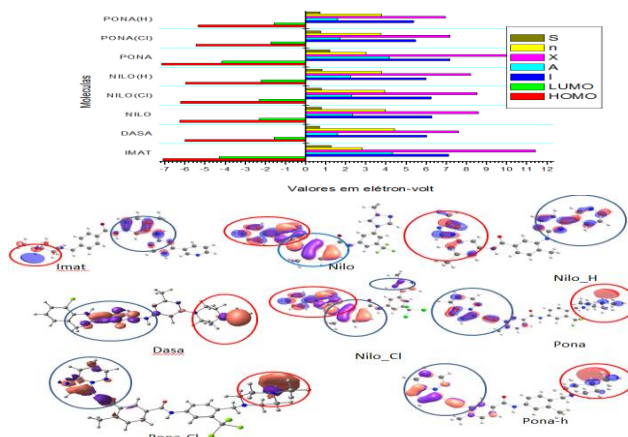


Fig.2 Propriedades, scores e orbitais de fronteira, HOMO (vermelho) e LUMO (azul) das oito moléculas.

A análise da estrutura eletrônica do imatinibe, fármaco de primeira geração no controle da LMC, mostra que este, juntamente com nilotinibe e principalmente com ponatinibe (último fármaco lançado do mercado) tem semelhanças acentuadas. Quando comparamos a região onde se encontra os orbitais de fronteiras. O Orbital HOMO (Figura 2) do imatinibe e do ponatinibe estão em contato mesmos os resíduos Tre315, Phe382 e Leu271.

CONCLUSÕES

O estudo indica a participação efetiva do orbital HOMO na inibição da ABL por todos inibidores da ABL inativa. Também foi observado quando o grupo trifluorometila é substituído altera o formato e local dos orbitais HOMO-LUMO contribuindo para menor eficiência da inibição

REFERÊNCIAS

- ZHANG, Zhong-Yin; ZHOU, Bo; XIE, Laiping. *Pharmacology & therapeutics*, v. 93, n. 2-3, p. 307-317, 2002.
- BECKE, Axel D. *The Journal of chemical physics*, v. 98, n. 2, p. 1372-1377, 1993.
- GIULIANI, Alessandro. *Drug discovery today*, v. 22, n. 7, p. 1069-1076, 2017

AGRADECIMENTOS

UnB, FAPDF, LQC.

Estudo computacional do acoplamento cruzado de fenilhidrazina e tiofenol catalisado por paládio

Wesley dos S. Kawafune (PG),¹ Atualpa A. C. Braga (PQ).^{1*}

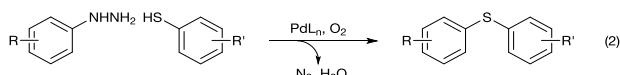
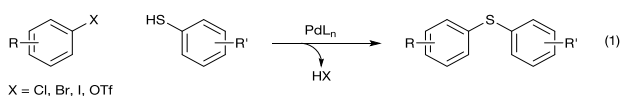
wesley.kawafune@usp.br; atualpa@iq.usp.br

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP

Palavras Chave: Acoplamento Cruzado, Arilhidrazinas, Catálise Aeróbica, DFT, Paládio, Sulfetos de Biarila.

INTRODUÇÃO

A síntese de sulfetos de biarila tem atraído interesse devido à sua atividade biológica e ao desafio de formar a ligação carbono-enxofre. Uma das rotas sintéticas mais comumente usadas é o acoplamento cruzado de haletos de arila e arenotióis catalisado por paládio (Esquema 1, eq. 1), mas, recentemente, as arilhidrazinas têm sido estudadas como substitutas de haletos de arila porque, quando usadas, o oxigênio gasoso pode ser empregado como oxidante e os subprodutos são apenas água e gás nitrogênio (Esquema 1, eq. 2).¹



Esquema 1. Síntese de sulfetos de biarila catalisada por paládio.

No entanto, o mecanismo que explica essa reação ainda não foi plenamente esclarecido e ele pode envolver, além das etapas convencionais de adição oxidativa e eliminação redutiva, mudanças de estados de spin do complexo catalítico.

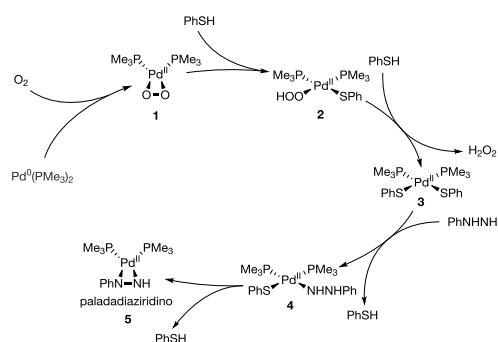
MÉTODOS

Usando a teoria do funcional de densidade (M06L/6-31+G(d,p)/SDD), nós estudamos o mecanismo dessa reação até a formação do intermediário paladiaziridino (Esquema 2, **5**), o qual tem sido proposto por autores da literatura experimental.²

RESULTADOS

No mecanismo investigado (Esquema 2), Pd⁰(PMe₃)₂ é oxidado por oxigênio numa reação proibida por spin em que o intermediário η²-peroxo-Pd^{II} **1** é formado.³ O tiofenol então sofre ativação da ligação S-H mediada por Pd^{II}, produzindo o intermediário Pd^{II}-hidroperóxido **2**. Uma segunda ativação da ligação S-H gera **3** e peróxido de hidrogênio é liberado. Em

seguida, **3** reage com a fenilhidrazina e a ativação da ligação N-H produz tiofenol e **4**. Subsequentemente, uma segunda molécula de tiofenol é liberada e o intermediário paladiaziridino **5** se forma. Nós observamos que a maioria das barreiras de ativação são razoáveis. Os estados de transição de maior energia foram aqueles conectando os intermediários **1** e **2** e os intermediários **4** e **5**, com barreiras de energia livre de 3,0 e 9,9 kcal mol⁻¹, respectivamente.



Esquema 2. Mecanismo de formação do intermediário paladiaziridino investigado.

CONCLUSÕES

Considerando as barreiras de energia dos estados de transição mais energético, verificamos que o mecanismo de formação de paladiaziridino em estudo é factível. Futuramente, vamos testar outros funcionais de densidade para determinar o mais adequado para o sistema, estudar efeitos de substituinte e propor modificações que podem permitir que a reação ocorra sob condições mais brandas.

REFERÊNCIAS

- C. Wang, Z. Zhang, Y. Tu, Y. Li, J. Wu, J. Zhao J. Org. Chem. 2018, 83, 2389–2394.
- Y. Zhao, Q. Song Chem. Comm. 2015, 51, 13272-13274.
- C. R. Landis, C. M. Morales, S. S. Stahl J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 16302–16303.

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq e FAPESP.

Solvent and surface effects on the adsorption of 5FU in ZIF-8 modeled by computational simulations

Yaicel G. Proenza (PQ),^{1*} Ricardo Luiz Longo (PQ).¹

ygeproenza@gmail.com

¹Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Keywords: Adsorption, Computational simulation, Crystal surface, Release, Solvent, ZIF-8.

INTRODUCTION

Recent computer simulations have shown that diffusion of 5-fluorouracil (5FU) through the ZIF-8 porosity is restricted.¹ These findings imply that large molecules are uploaded onto and released from the surface instead of the ZIF-8 cavities.^{1,2} In addition, there is a growing interest on simulating more realistic adsorbing systems, as for instance, in solution.³

In this work, the aim was to contribute to the knowledge on the adsorption of 5FU in ZIF-8, from a computational point of view, including the solvent and surface effects explicitly.

METHODS

The RASPA software package⁴ was used. The adsorption of 5FU in ZIF-8 was simulated via GCMC and GMC calculations, from methanol solutions at different mole fractions. The process was studied with and without inner-pore restrictions for 5FU, in order to assert the role of the framework surface. Other MC and MD simulations in the NVT and NPT ensembles were performed for complementary analyses.

RESULTS

The ZIF-8 has large pores with 11.4 Å of diameter, connected through small 3.4 Å channels. It is known that free energy barriers of 12-20 $k_B T$ hinder diffusion of 5FU through these channels,¹ making viable the adsorption only on the crystal surface.

The loading of pure 5FU in ZIF-8 from GCMC simulation was 477 ± 4 mg g⁻¹. This filling is supposed to be inside the pores and on the surface, because the MC insertion-moves place the molecules inside the cavities.

Table 1. Parameters for water and methanol models.

		ϵ (K)	σ (Å)	q (e)
Water	O _w	76.678	3.1507	-0.834
	H _w	23.186	0.4000	0.417
Methanol	C _M	110.450	3.6499	0.155
	O _M	97.775	3.1659	-0.654
	H _M	none	none	0.499

The interaction parameters for the solvents are in Table 1. Noteworthy that H_w includes LJ parameters, unlike typical simulations where no long-range interaction is considered. These models match well

experimental densities and vapor-liquid coexistence curves of the solvents.

The adsorption of 5FU into the same ZIF-8 unit cell and under the same conditions, but from methanol solution via GMC simulations, was almost invariant to mole fractions between 0.01 and 0.30. The average loading was 6.0 ± 0.1 mg g⁻¹ (only 1 molec. uc⁻¹). Note that inclusion of the solvent reduces the 5FU adsorption on ZIF-8 at standard conditions.

By restricting the ZIF-8 cavities for 5FU and allowing the methanol to enter, the loading increases with mole fraction from 0.01 to 0.30, reaching 38.4 ± 1.6 mg g⁻¹. This is better result than the former, with all pores available. Therefore, considering the surface improves the ZIF-8 affinity for 5FU in solution. This can be rationalized by new strong interactions between the “free” Zn²⁺ ions and the drug (Figure 1), revealed when simulating the ZIF-8 surface as finite by nature and the periodicity is restricted.

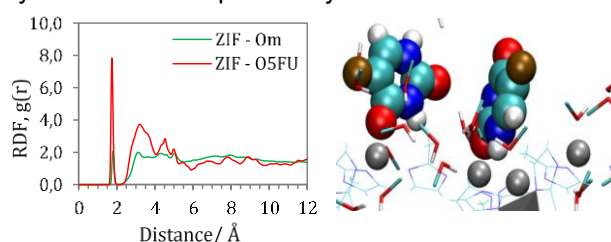


Figure 1. Average radial distribution function (RDF) of relevant atoms into ZIF-8, and capture of crystal surface after loading.

CONCLUSIONS

By simulating the adsorption of 5FU into ZIF-8, in solution and considering the crystal surface, we improved the description of these processes and discovered new interaction sites on Zn²⁺ centers that act as anchoring points for the drug.

REFERENCES

- J.Y.R. Silva, *et al.*, Mater. Sci. Eng. C, 2019, 102, 578.
- R. Semino, *et al.*, Microp. Mesop. Mater., 2017, 254, 184.
- A. Samokhvalov, Chem. Eur. J., 2015, 21, 16726.
- D. Dubbeldam, *et al.*, Mol. Simul., 2016, 42, 81.

ACKNOWLEDGMENTS

PPG-Química-UFPE (PNPD fellowship), CAPES and FACEPE for financial support, CETENE for computational support.



Reoptimization of the CH_n dispersive terms of the 2016H66 force field for compatibility with lattice-summation of Lennard-Jones interactions

Yan M. H. Gonçalves (PG),¹ Bruno A. C. Horta (PQ).^{1*}

yanmarques@gmail.com; bruno@iq.ufrj.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ

Palavras Chave: *Molecular dynamics, Classical force field, Lattice-sum, Alkanes.*

INTRODUCTION

Despite its success in several contexts of classical molecular dynamics, such as simulations of surfactant monolayers¹ and dendrimers², the 2016H66 force field³ relies on an approximate and non-universal representation of the physical interactions. In its recommended simulation setup, the long-range dispersive interactions are ignored, while the long-range electrostatic interactions are computed based on a homogeneous dielectric medium. This approach involves a clear simplification of the underlying interactions (hence approximate) and is evidently not suitable for non-homogeneous systems (hence non-universal). Under the assumption of periodic boundary conditions, these limitations can be circumvented by the use of lattice-summation (LS) methods, where both the electrostatic⁴ and the Lennard-Jones⁵ (LJ) interactions can be computed in their entirety, without relying on a physical cutoff distance or on the invocation of simplifying assumptions. Compared to the above, the LS approach is then less approximate and more universal. In spite of these advantages, we recently verified⁶ that the 2016H66 force field is not fully compatible with the LS scheme. In particular, the additional dispersive interactions introduced in the LJ component leads to excessively attractive systems. To achieve compatibility with this approach, a reoptimization of the force field parameters is necessary. In this work, we take the first steps towards this goal, focusing on the reoptimization of the LJ parameters of saturated-aliphatic-chain atom types.

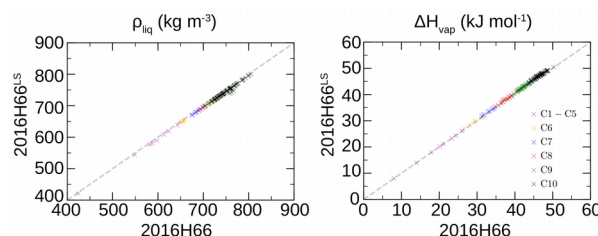
METHODS

All simulations were carried out using the GROMACS 2018.6 simulation package and the 2016H66 parameters (except for the reoptimized ones). The non-bonded interactions were calculated using the PME^{4,5} implementation of the LS scheme. Other computational details followed typical protocols for liquid simulations⁶.

The validation of the reoptimized parameters was conducted based on liquid simulations of 150 aliphatic saturated alkanes, corresponding to all structural isomers from CH_4 up to $C_{10}H_{22}$. The values of the pure liquid density, the enthalpy of vaporization, the

surface-tension and the self-diffusion coefficient were calculated as usual⁶ and compared to experimental data.

PRELIMINARY RESULTS



The preliminary results concerning the pure-liquid density (ρ_{liq}) and the enthalpy of vaporization (ΔH_{vap}) show very good compatibility between the original (2016H66) and the reparameterized (2016H66^{LS}) force fields.

PRELIMINARY CONCLUSIONS

The reoptimized parameter set is at least as accurate as its predecessor in reproducing the thermodynamic and transport properties considered. In addition, it is compatible with methodological choices which are less approximate and more universal, thus providing an improved physical model for the simulation of organic (bio)molecules in the condensed phase.

REFERENCES

- ¹Ortiz-Collazos *et al*, Coll. Surf. A, 2016, 498, 50-57.
- ²Ramos, M.C., Horta, V.A.C, Horta, B.A.C. J. Chem. Inf. Model., 2019, 59, 1444-1457.
- ³Horta *et al*, J. Chem. Theory. Comput., 2016, 12, 3825-3850.
- ⁴Essmann *et al*, J. Chem. Phys., 1995, 103, 8577-8593.
- ⁵Wennberg *et al*, J. Chem. Theory Comput., 2013, 9, 3527-3537.
- ⁶Gonçalves *et al*, J. Chem. Theory. Comput., 2019, 15, 1806-1826.

ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge CNPQ and FAPERJ for financial support and LOBOC/NACAD/COPPE for computational resources. We also acknowledge professor Philippe Hünenberger (ETH-Zürich) and Ms. Salomé Walthard for providing the topology and configuration files of the 150 alkanes, as well as access to most of their corresponding experimental data.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Aplicação da teoria G3(MP2)//B3-SBK para cálculos de entalpia de formação de compostos de iodo

Ysa B.D. Marinho (IC),^{1*} Régis C. Leal (PQ)¹.

ysa.beatriz.dantas@gmail.com; regis.casimiro@ifrn.edu.br

¹Campus Nova Cruz, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Nova Cruz-RN.

Palavras Chave: Teoria G3(MP2)//B3-SBK, Entalpia de formação, Iodo.

INTRODUÇÃO

A teoria G3(MP2)//B3-SBK¹ foi formulada através da substituição das funções de base P31G utilizadas no método G3(MP2)//B3-CEP² pelo conjunto de base 31G desenvolvido por Stevens, Basch, e Krauss. E foi testada, inicialmente, para um conjunto de 446 sistemas contendo elementos até o 4° período [H-Kr] da tabela periódica, excluindo-se os elementos de transição. A melhor combinação de ajustes produziu um erro absoluto médio para todas as propriedades testadas de 1,43 kcal mol⁻¹. Este desvio é essencialmente igual àquele apresentado pela teoria correspondente que leva em consideração todos os elétrons, G3(MP2)//B3.³ Além disso, o domínio de aplicação da teoria G3(MP2)//B3-SBK foi ampliado para permitir o cálculo da entalpia de formação de compostos contendo elementos além do 4° período, como o Sn e Sb. Isso motivou o desenvolvimento desse trabalho, com o objetivo de empregar a teoria G3(MP2)//B3-SBK em cálculos de entalpia de formação de compostos envolvendo outro elemento importante, do 5° período, como é o caso do iodo.⁴

MÉTODOS

Foi realizada uma busca na WebNIST⁵ pelos valores experimentais de entalpia de formação ($\Delta_f H^\circ$) em fase gasosa de compostos de iodo, excluindo-se íons e compostos envolvendo elementos de transição. Sabe-se que as funções de base SBK ou CEP-31G(d) não foram desenvolvidas com funções de polarização.¹ Para o átomo de iodo, a função de polarização foi ajustada variacionalmente minimizando simultaneamente as energias, em nível B3LYP/CEP-31G(d), de um subconjunto de 14 moléculas previamente selecionadas com precisão na faixa de ± 1 kcal mol⁻¹: HI, CH₃I, C₂H₅I, CIN, CH₃IS, C₃H₅I, C₂H₅IS, C₄H₉I, C₂H₄ICI, C₂H₃IO, C₄H₇IO, C₇H₅IO, CF₃I e C₂H₂F₃I. O valor ótimo encontrado para o expoente da função de polarização do átomo de iodo foi 0,270.

A $\Delta_f H^\circ$ dos compostos de iodo foram calculadas através da teoria G3(MP2)//B3-SBK,¹ a 298,15 K, de acordo com procedimento bem estabelecido na literatura⁶. Todos os cálculos foram executados através do software Gaussian 09.

RESULTADOS

A Tabela 1 mostra os resultados dos menores erros obtidos, entre valor experimental e calculado, para $\Delta_f H^\circ$ de alguns compostos de iodo.

Tabela 1. Entalpias de formação experimentais ($\Delta_f H^\circ exp.$)⁵ e erros ($\Delta_f H^\circ exp. - \Delta_f H^\circ G3(MP2)//B3-SBK$) obtidos para alguns compostos de iodo. Dados em kcal mol⁻¹.

Molécula	$\Delta_f H^\circ exp.$	erro	Molécula	$\Delta_f H^\circ exp.$	erro
C ₃ H ₅ I	20,7	-52,5	C ₇ H ₅ IO ₂	-52,6	-144,4
C ₂ H ₂ F ₃ I	-155,7	-93,0	C ₇ H ₅ IO ₂	-48,7	-140,2
C ₂ H ₃ F ₂ I	-98,4	-73,8	C ₂ H ₃ IO	-31	-50,4
C ₂ H ₄ ICI	31,9	-17,4	CIN	53,9	-6,5
C ₂ H ₃ IN ₂ O ₄	8,16	-135,0	C ₂ H ₅ I	-2,1	-37,1
C ₇ H ₇ I	31,9	-109,1	HI	6,4	3,4
C ₇ H ₇ I	31,9	-109,9	C ₇ H ₅ IO	2,6	-118,9
C ₃ H ₅ IO	-31,3	-70,2	Brl	9,8	-16,5
C ₁₀ H ₇ I	56,2	-149,1	F ₇ I	-230,7	-131,6
C ₃ H ₇ I	-7,4	-57,6	CII	4,2	-17,9
C ₁₀ H ₇ I	56,4	-148,6	FI	-22,7	-19,0
C ₃ H ₅ I	21,6	-52,5	F ₅ I	-201,7	-146,1

Foram avaliadas 4 alternativas: (a) sem a inclusão da correção spin-órbita (E_{SO}) para o átomo de iodo e sem a inclusão da correção empírica de alto nível (E_{HLC}), (b) com E_{SO} e sem E_{HLC} , (c) com E_{HLC} e sem E_{SO} , (d) com E_{HLC} e com E_{SO} . Os resultados apresentados na Tabela 1 correspondem aos menores desvios obtidos, equivalentes a alternativa (a) sem E_{SO} e sem E_{HLC} . O valor da correção spin-órbita (E_{SO}) utilizada para o átomo de iodo foi de 0,011548 hartree.⁵

CONCLUSÕES

Embora os testes iniciais apresentem uma elevada margem de erro deve-se levar em consideração a importância desse trabalho como pesquisa de base devido à reduzida literatura envolvendo cálculos de propriedades termoquímicas envolvendo átomos do 5° período. O uso de uma combinação de correções mais sofisticadas podem melhorar os resultados alcançados. Novos testes encontram-se em andamento.

REFERÊNCIAS

- 1 R.C. Leal, R. Custodio, ComputTheoChem, 2019, 1149, 1.
- 2 C.M.R. Rocha, D.H. Pereira, N.H. Morgon, R. Custodio, JCP, 2013, 139, 184108.
- 3 A.G. Baboul, L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, JCP 1999, 110, 7650.
- 4 V.M. Santos, J.C. Afonso, QNEsc, 2013, 35, 297.
- 5 P.J. Linstrom, W.G. Mallard, NIST CHEMISTRY WebBook, NIST standard reference database number 69, (2018).
- 6 L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, JCP 1997, 106, 1063.

AGRADECIMENTOS

Ysa B.D. Marinho agradece ao programa institucional de apoio à pesquisa e inovação do IFRN pela bolsa de pesquisa, EDITAL N° 01/2019 – PROPI/IFRN. E, ao CCES-UNICAMP pelo acesso e facilidades computacionais.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Efeitos de campo elétrico, polaridade do solvente e *bond-length alternation* em moléculas do tipo cianinas

Ysmailyn Siqueira (PG)^{1,2*}, Vinícius Manzoni (PQ)², Marcelo Lyra (PQ)².

ysiqueira@gmail.com

¹ Colegiado de Química, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Serra da Capivara, São Raimundo Nonato-PI; ²Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL.

Palavras Chave: *Solvatocromismo Reverso; Merocianina de Brooker, Polarizabilidade Linear, Hiperpolarizabilidades Não-Lineares*

INTRODUÇÃO

Algumas moléculas orgânicas, como os corantes do tipo merocianinas são amplamente conhecidos por serem muito sensíveis às mudanças no espectro de absorção em função da mudança na polaridade do solvente, apresentando solvatocromismo positivo (*red shift*) ou negativo (*blue shift*)¹. Entretanto, algumas apresentam um solvatocromismo reverso, que é a mudança de solvatocromismo positivo para negativo com o aumento da polaridade do solvente²⁻⁸. Esse efeito ainda é controverso na literatura e o presente trabalho traz resultados de simulações feitas nessas moléculas em fase gasosa, num modelo que mimetiza o efeito solvente.

MÉTODOS

As moléculas de merocianinas foram construídas no programa *Gaussian 09*⁹. Após isso, as geometrias foram otimizadas com o funcional DFT BHandHLYP, base 6-311++G(d,p). Após isso, foram aplicados valores variáveis de campo eletrostático, de 0 a 200 . 10⁻⁴ au, na mesma direção do vetor momento de dipolo da molécula. Para cada valor aplicado de campo foram analisados os comprimentos de ligação das moléculas em questão, bem como o parâmetro BLA (*bond-length alternation*). Também foram feitos cálculos de espectros de absorção UV-Vis pelo método TD DFT BHANDHLYP/6-311++G(d,p).

RESULTADOS

Com relação à geometria, as moléculas apresentaram-se na forma canônica neutra quando otimizadas sem a presença de campo elétrico. Entretanto, com o aumento do campo, a forma canônica destas migrou para zwitteriônica. O parâmetro

BLA passou por uma transição de valores positivos para negativos, indicando uma inversão nas ligações e, conseqüentemente, demarcando a mudança da estrutura do tipo neutra para a do tipo zwitteriônica.

Também foi analisado que o módulo do momento de dipolo das moléculas cresceu linearmente com o aumento do campo elétrico. Já os espectros de absorção indicaram como é possível analisar os resultados já citados considerando-se o efeito cooperativo entre a transferência de carga e a mudança de geometria.

CONCLUSÕES

Nossa principal conclusão é de que através de nosso modelo, o qual mimetiza o efeito solvente através da aplicação de campo elétrico, foi possível observar o efeito do solvatocromismo reverso em moléculas tipo cianinas, resultando de uma competição entre mudanças de estrutura e efeitos de transferência de carga.

REFERÊNCIAS

- 1 C. G. Venturini, Estudos do comportamento de corantes solvatocromicos em soluções de ciclodextrinas. Dissertação de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau-FURB, Blumenau, SC, 2005.
- 2 C. Reichardt. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Reviews*, v. 94, p. 2319-2358 (1994)
- 3 V. Manzoni, M. L. Lyra, K. Coutinho, S. Canuto, *J. Chem. Phys.* 135, 144103 (2011).
- 4 V. Manzoni, M. L. Lyra, R. M. Gester, K. Coutinho, S. Canuto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 14023 (2010).
- 6 V Manzoni, K Coutinho, S Canuto, *Chemical Physics Letters* 655, 30-34 (2016)
- 9 M.J. Frisch, *et. al.*, *Gaussian 09*, Revision D.01, 2004.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos às agências de fomento CNPq, CAPES, FAPEAL. Também ao LMMRQ/UFPB.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Geometry of the set of all possible Slater determinants: Finding the point that is closest to a correlated wave function

Yuri Alexandre Aoto (PQ),^{1*} Márcio Fabiano da Silva (PQ)¹

yuri.aoto@ufabc.edu.br

¹Center for Mathematics, Computing and Cognition, Federal University of ABC (UFABC), Santo André - SP.

Keywords: Slater determinants, Grassmannian, Geometry.

INTRODUCTION

Given an electronic system and a finite basis set, the set of all wave functions that can be represented by a single Slater determinant determines a mathematical structure named Grassmannian.¹ Although Grassmannians are well known in mathematics, and Slater determinants are central in the theory of electronic structure, the geometry of Grassmannians is rarely explored in quantum chemistry.^{2,3} In this work we point out how Grassmannians are connected to the Slater determinants, and how we can determine a point of this set that locally minimises the distance to a correlated wave function (that does not belong to the Grassmannian). We also give an interpretation to this wave function.

METHODS

We developed two procedures to optimise the point of the Grassmannian ($\psi_{\min D}$) closest to a correlated wave function. The first one uses the Newton method and the standard parametrization of the Slater determinants based on occupied-virtual rotations.⁴ The Jacobian and Hessian are simple to calculate, as long as the correlated wave function is represented as a CI expansion in the same basis of molecular orbitals of the Slater determinant. Thus, full transformation of the correlated wave function (that involves the calculation of a large number of determinants) has to be performed in every step of the optimisation procedure (because the Slater determinant changes), what makes the method very demanding. The second method is based on the Riemannian geometry of the Grassmannian,⁵ and the final equations, although more complicated, require the evaluation of fewer determinants, and lead to a linear system of equations in each optimization step.

RESULTS

The current calculations on small systems suggest the following interpretation to the wave function $\psi_{\min D}$: The distance between $\psi_{\min D}$ and the unrestricted Hartree-Fock is large when the system is strongly correlated. This happens because the presence of excited electronic states with energy close to the ground state (and thus inducing a strongly correlated/multireference character) pulls the low-energy region of the Grassmannian far from the point that is closest to the exact wave function of the ground state. This is well illustrated using a two-electron in two-orbital system, that allows the visualisation of the complete set of wave functions (using the projective space).

CONCLUSIONS

We showed how the geometry of the Grassmannian manifold, through the Hartree-Fock method, can be used to interpret strong correlation. The point of the Grassmannian that is closest to a correlated wave function is not, in general, the Hartree-Fock wave function. A large value for the distance between these two points (ψ_{HF} and $\psi_{\min D}$) indicates a strongly correlated electronic system.

REFERENCES

- ¹ W. V. D. Hodge and D. Pedoe, *Methods of Algebraic Geometry*, 1994, Cambridge Mathematical Library;
- ² P. Cassan-Chenai, *J. Math. Chem.*, 1994, 15, 303;
- ³ A. I. Panin, arXiv:0707.3796v1;
- ⁴ T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, 2000, Wiley;
- ⁵ P.-A. Absil, R. Mahony, and R. Sepulchre, *Acta. Appl. Math.*, 2004, 80, 199.

ACKNOWLEDGEMENTS

FAPESP, grants #17/21199-0 and #18/04617-6.
UFABC for the support.

Elucidação da Perda de Massa de Concretos sob Condições Chuvosas a partir de Propriedades Físico-Químicas

Rogério V.A. Júnior (PG)* e Nathalia B.D. Lima(PQ)

rogerio.vaz@ufpe.br

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

Palavras Chave: concreto, ligação de hidrogênio, métodos semiempíricos, reação de hidratação.

INTRODUÇÃO

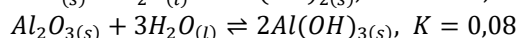
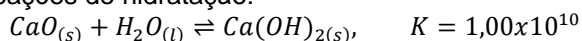
Aditivos como o metacaulim, composto inorgânico formado essencialmente por SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , têm sido alvo de interesse por pesquisadores da academia e por indústrias da construção civil. Isto porque o seu uso pode intensificar determinadas propriedades do concreto, tal como a resistência à compressão¹. Entretanto, Rezende e colaboradores², reportaram que o uso do metacaulim em quantidades maiores ou iguais a 15% da massa da mistura do concreto pode levar a perda de massa do material sob condições chuvosas, o que pode resultar na ocorrência de manifestações patológicas. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é elucidar propriedades físico-químicas associadas à perda de massa de concretos sob condições chuvosas, bem como elucidar aspectos sobre a natureza da interação química entre os principais componentes desse material compósito e *clusters* de água.

MÉTODOS

Foram realizados cálculos de equilíbrio químico das principais reações de hidratação associadas à preparação de 12 tipos de concretos. Em seguida, foram feitos cálculos de química quântica em fase gasosa (PM7) e em solução (PM7-COSMO) para estudar as propriedades estruturais e termodinâmicas de possíveis complexos de ligação de hidrogênio (LH) formados entre os compostos inorgânicos presentes no concreto e *clusters* de água ($(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=2-5$) proveniente da chuva.

RESULTADOS

Os resultados revelaram que dentre os materiais precursores utilizados na preparação do concreto, apenas o CaO e o Al_2O_3 são capazes de realizar reações de hidratação:



As constantes de equilíbrio (K) indicam que a perda de massa do concreto pode estar associada ao Al_2O_3 que não reagiu no processamento do material. Assim, dois fenômenos podem ocorrer quando os concretos são submetidos a condições chuvosas: (i) hidratação do Al_2O_3 que não reagiu, levando à perda de massa do material e (ii) formação de LHs entre os

compostos inorgânicos Ca(OH)_2 , Al(OH)_3 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 e *clusters* de água (figura 1).

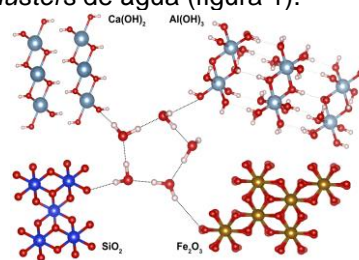


Figura 1. Interação do *cluster* de água (H_2O)₅ com os principais componentes do concreto via LH.

A tabela 1 apresenta as propriedades estruturais e termodinâmicas associadas à formação de LHs mais estáveis entre partes representativas dos principais sólidos que compõem o concreto e os *clusters* de água. Os resultados revelaram que o hidróxido de cálcio, que está presente no concreto principalmente devido ao cimento, é o composto que interage mais fortemente com *clusters* de água.

Tabela 1. Valores da entalpia de reação ($\Delta_r H$) e distância de ligação (δ) de LH's formadas entre componentes do concreto e *clusters* de água.

Interações	PM7		PM7-COSMO	
	$\Delta_r H$ (kJ/mol)	δ (Å)	$\Delta_r H$ (kJ/mol)	δ (Å)
$\text{Ca(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O}$	-45,4	1,70	-25,7	1,62
$\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	-25,2	1,76	-9,5	1,73
$\text{Al(OH)}_3 - \text{H}_2\text{O}$	-23,2	1,78	-17,2	1,76
$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$	-12,9	2,06	-3,0	2,04

CONCLUSÕES

As constantes de equilíbrio revelaram que a perda de massa do concreto sob condições chuvosas pode estar associada ao Al_2O_3 que não reagiu durante a preparação do material. Além disso, o Ca(OH)_2 é o composto do concreto predito para ser capaz de interagir mais fortemente moléculas de água a partir de ligações de hidrogênio.

REFERÊNCIAS

- P. Dinakar, S.N. Manu, Mater. Des. 2014, 60, 661-668.
- M.L. de S. Rezende J.W.B. do Nascimento, G. de A. Neves, H. C. Ferreira. Rem Rev. Esc. Minas. 2015, 68, 21-27.

AGRADECIMENTOS

CAPES, FACEPE e L'Oréal-UNESCO-ABC.

DFT Investigation of Acid-Activated Montmorillonite as Adsorbent for Organoarsenic Molecules from Oil fractions

Carla G Fonseca (PQ),^{1*} Viviane S Vaiss (PQ),¹ Florence P N Antunes (PQ),¹ Wladimir F Souza (PQ),² Sandra S X Chiaro (PQ),² Alexandre A Leitão (PQ)¹

carla.grijo@ice.ufjf.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil.;

²PETROBRAS-CENPES, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ 21941-915, Brazil.

Keywords: Adsorption, Cationic Clay, Arsenic poisoning, Petroleum, DFT.

INTRODUCTION

The presence of arsenic as arsine and organoarsenic compounds in petroleum has been recognized to have a significant impact on catalyst activity. The significance of arsenic deactivation can be evidenced by the fact that an arsenic sorbent material is often installed in a guard reactor in order to prevent arsenic contacting the NiMoS and CoMoS hydrotreating catalysts.¹ Adsorption is an alternative process to remove arsenic containing compounds and clays can be promising adsorbents for this removal. Acid treatment is widely applied to clay minerals such as montmorillonite (Mt) for preparation of functional materials with high catalytic and absorptive capacity.^{2,3} In this work, the adsorption and dissociation performance of the acid activated Mt for the organoarsenic molecules (AsH₃, As(CH₃)₃, AsPhO, As(CH₃)₂OOH, As(OCH₃)₃, and As(SCH₃)₃) have been done.

METHODS

The quantum mechanical calculations were performed using the Quantum ESPRESSO (QE) package.⁴ Electronic structure calculations were based on density functional theory (DFT) implemented with periodic boundary conditions using plane wave functions as basis set.

RESULTS

The Mt acid-activation process was studied in a previous work³, and both (110) and (010) Mt edge models were used. The preferred sites and the adsorption energy (ΔE_{ads}) for all molecules were obtained. The energies are summarized in Table 1 and Figure 1 shows the AsPhO adsorption complexes in both surfaces. The dissociation of the AsH₃ was verified and the energy was 35.5 kcal mol⁻¹. The ΔE_{diss} shows that the process is not spontaneous. On the contrary, the dissociation of As(CH₃)₂OOH molecule was spontaneous in both (010) and (110) surfaces and the respective energies were -1.81 (O-H bond break) and -16.83 (As-CH₃ bond break) kcal mol⁻¹.

Table 1: Adsorption energies of the most stable adsorption complexes.

Molecule	$\Delta E_{\text{ads}} / \text{kcal mol}^{-1}$	
	(010)	(110)
AsH ₃	-4.68	-5.31
As(CH ₃) ₃	-8.72	-8.89
As(OCH ₃) ₃	-14.27	-14.83
As(SCH ₃) ₃	-12.32	-8.92
As(CH ₃) ₂ OOH	-11.24	-12.34
AsPhO	-14.56	-30.01

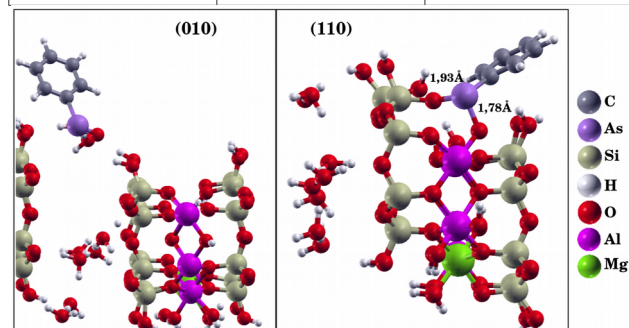


Figure 1: Optimized configurations of Sup:AsPhO

CONCLUSIONS

AsPhO was the molecule more stabilized by Mt, on the other hand, AsH₃ and AsCH₃ interacted weakly with the surfaces. Thermodynamics analysis are being done to evaluate the temperature and pressure effect.

REFERENCES

- S. Yang, J. Adjaye, *et al.*, J. Mol. Catal. A, 2010, 321, 83-91.
- L. Zatta, L. Ramos, F. Wypych, *Appl. Clay Sci.*, 2013, 80-81, 236.
- C. Fonseca, V. Vaiss, F. Wypych, *et al.*, *Appl. Clay Sci.*, 2018, 165, 170-178.
- P. Giannozzi, S. Baroni, N., *et al.*, J. Phys. Condens. Matter., 2009, 21, 395502.

ACKNOWLEDGMENTS

UFJF, CNPq, CAPES, FAPEMIG, PETROBRAS-CENPES, CENAPAD-SP.

Computational Exploration of the Catalytic Degradation of Sarin and Its Simulants by a Titanium Metal-Organic Framework

Carla V. Soares (PG),^{1,2} Guillaume Maurin (PQ),² Alexandre Amaral Leitão (PQ).^{1*}

carlavieira@ice.ufjf.br; alexandre.leitao@ufjf.edu.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG; ²Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, Montpellier

Keywords: (MOFs, Chemical Warfare Agents, Density Functional Theory calculations).

INTRODUCTION

Metal Organic Frameworks (MOFs), have been recently envisaged as an alternative solution to the standard porous materials for the capture¹ and the catalytic degradation of a broad range of Chemical Warfare Agents (CWAs) owing to their unique degree of variability in terms of chemical features, e.g. nature of metal active sites and organic linkers, as well as shape/size of porosity. However, the catalytic degradation of CWAs into nontoxic products by MOFs have been exclusively focused on Zr-based materials so far although Ti-MOFs, might be also of interest due to the well-known capacity of Ti-compounds to efficiently hydrolyze CWAs. We simulated three hydrolysis mechanisms on the activated Ti site of MIP-177(Ti) (Fig. 1a), in the presence/absence of water, considering Sarin and its simulants dimethyl methylphosphonate (DMMP) and diisopropyl phosphorofluoridate (DIFP).

METHODOLOGY

Density Functional Theory calculations were performed using Quantum-Espresso package under periodic boundary conditions and plane wave functions as basis set². The structure was considered in its formate-free form (Fig. 1a), the corresponding linkers connecting two Ti sites being replaced by one terminal -OH and -H₂O respectively. The simulated minimum-energy paths were calculated for C₄H₁₀FO₂P (Sarin), C₃H₉O₃P (DMMP) and C₆H₁₄FO₃P (DIFP) degradation using the climbing image nudged elastic band³.

RESULTS

The first investigated mechanism corresponds to the nucleophilic addition of the -OH function, initially bridging two neighbors Ti sites, to the P atom of Sarin⁴. This activates the phosphate ester function and further leads to the formation of a phosphonate product and the release of HF (Fig.1b). We further examined a second degradation mechanism corresponding to a scenario where the Ti active site binds to the F atom of Sarin leading to the formation of the deactivated isopropyl methyl phosphonic acid

(IMPA) (Fig.1c). Finally, since the catalyst is expected to operate under atmospheric condition, Fig.1d illustrates the degradation mechanism of Sarin in the presence of H₂O confined in the pore of MIP-177(Ti).

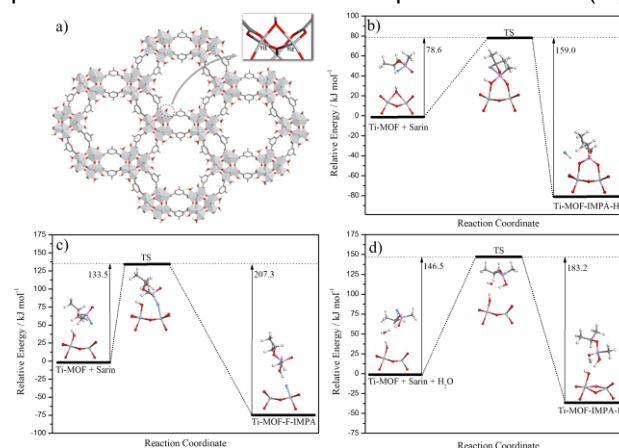


Figure 1: (a) Crystal structure of MIP-177(Ti). Reaction Path of the degradation mechanism of Sarin on the Ti activated site: in the absence (b and c) and (d) in the presence of water.

CONCLUSION

The most probable degradation mechanism proceeds with a coordination of Sarin towards the activated Ti site via its O atom, leading to the formation of IMPA coordinated in a bidentate manner to the inorganic node of the Ti-MOF and the release of HF. The resulting product was shown to be highly stable and associated with a high energy required to desorb the so-formed IMPA. This observation emphasizes that MIP-177(Ti) is able to strongly retain the IMPA molecule once fixed to the Ti site. Furthermore, the exploration of the degradation mechanism for two standard simulants of Sarin, revealed that DIFP reproduces much better the catalytic behavior of Sarin than DMMP.

REFERENCES

- Soares, C. V.; *et al.* Micro. Meso. Mater. 2019, 280, 97-104.
- Giannozzi, P.; *et al.* J. Phys. Condens. Matter. 2009, 21, 395502.
- Henkelman, G.; *et al.* J. Chem. Phys. 2000, 9901-9904.
- Soares, C. V.; *et al.* J. Phys. Chem. C. 10.1021/acs.jpcc.9b05838

ACKNOWLEDGEMENT

CAPES, COFECUB, FAPEMIG and CINES.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Efeito da dopagem por cátions de metais de transição em Ti-MOF.

Larissa L. Lima (PG),^{1*} Guillaume Maurin (PQ),² Alexandre A. Leitão (PQ).¹

larissa.lavorato@ufjf.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG; ²Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, Montpellier-FR.

Palavras Chave: Redes Metalorgânicas, *Doping* metálico, Energia do Gap de Banda, DFT.

INTRODUÇÃO

O *doping* de metais já demonstrou ser uma ferramenta eficaz para modular as propriedades eletrônicas de diversos materiais semicondutores. As redes metalorgânicas (MOF) podem ser construídas a partir de oxo-aglomerados de metais, interconectados por ligantes orgânicos polidentados. A substituição parcial de cátions metálicos em MOF, também pode levar à formação de unidades de secundárias de construção (SBU) contendo dois ou mais centros metálicos distintos. Se comparados a outros tipos de materiais semicondutores, estes conjuntos apresentam maior flexibilidade e capacidade de ajuste, haja vista sua diversidade estrutural e composição química. A presença de dois ou mais metais pode promover efeitos sinérgicos e assim, melhorar o desempenho das MOF em aplicações, tais como: armazenamento e separação de gás, catálise e construção de materiais fotoativos¹. Por exemplo, a introdução de um segundo metal nos nós da SBU pode resultar em uma melhoria da eficiência da transferência de carga, entre dos estados excitados dos ligantes e os centros metálicos, aumentando a atividade fotocatalítica².

MÉTODOS

A simulação foi desenvolvida com o pacote Quantum ESPRESSO, através de cálculos DFT+U. O modelo estrutural da MIP-177 foi construído a partir dos dados cristalográficos do arquivo CIF³. O efeito de troca e correlação foi incluído com um funcional PBE⁴ com a aproximação GGA e pseudopotenciais *ultrasoft*⁵ foram utilizados para descrever os elétrons internos. A energia de corte utilizada foi de 60 Ry e o cálculo foi feito no ponto Γ .

RESULTADOS

A SBU da MIP-177 assemelha-se à estrutura do TiO₂ devido a sua alta razão oxo/Ti (1,25)³. A substituição de um cátion de Ti(IV) por Fe(III), Ru(III), Ru(IV) e Zr(IV) foi realizada para compreender os efeitos da presença de um segundo elemento metálico sobre a estrutura e propriedades eletrônicas da MOF. Para todas as

configurações possíveis de substituição destes metais na MOF, foram feitos os cálculos de otimização de geometria e, conseqüentemente, a determinação da energia eletrônica total de cada estrutura. Por meio desta análise, observou-se que a substituição do Ti(IV) pelo segundo elemento metálico sempre ocorre no mesmo sítio de Ti da SBU. A análise estrutural dos sistemas dopados com elementos contendo estados *d* fortemente correlacionados mostrou que a correção de Hubbard afeta levemente os parâmetros de rede e promove uma pequena diferença local nas distâncias de ligações (M- μ_n O). Para investigar o efeito do *doping* metálico, foi realizada uma análise detalhada da projeção das densidades de estados (PDOS). Os PDOS da MIP-177 e MIP-177 dopada com Zr foram similares. Contudo, a substituição pelos demais dopantes resultou em mudanças nas projeções da banda de valência próximas ao nível de Fermi. A incorporação destes metais contribuíram significativamente para a redução da energia do *gap* de banda. Desse modo, pode-se prever uma ordem decrescente da energia de *gap* pela dopagem: Ru(IV) < Ru(III) < Fe(III) < Zr(IV).

CONCLUSÕES

Os cálculos DFT permitiram inferir sobre a composição, energia e propriedades eletrônicas para o *doping* metálico na MIP-177. A modulação da energia do *gap* de banda pode ser alcançada a partir da inserção de uma segunda espécie metálica na SBU, em que a dopagem com Ru(IV) promoveu a redução mais drástica na energia.

REFERÊNCIAS

- 1 S. Abednatanzi *et al.* Chem. Soc. Rev., 2019, 48, 2535–2565.
- 2 T.-H. Xie *et al.* J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 9753–9759.
- 3 S. Wang *et al.* Nature Communication, 2018, 9, 1660, 1–9.
- 4 J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., 1996, 77, 3865-3868.
- 5 D. Vanderbilt. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 1990, 41, 7892–7895.

AGRADECIMENTOS

UFJF, CNPq, CAPES, FAPEMIG, CENAPAD-SP, CENPES/PETROBRAS.



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Estudo da Energia e Natureza de *Gap* de Banda em Hidróxidos Duplos Lamelares M-Al-X onde M = Mg, Zn e X = Cl⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, OH⁻

Pedro Ivo R. Moraes (PG),^{1*} Rodrigo B. Capaz (PQ),² Alexandre A. Leitão (PQ).¹

pedroivo@ice.ufjf.br;

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG; ²Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ.

Palavras Chave: Hidróxidos Duplos Lamelares, DFT, Gap de banda, GW.

INTRODUÇÃO

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) também conhecidos como compostos tipo hidrotalcita são formados quando parte dos cátions M²⁺ de compostos tipo-brucita (Mg(OH)₂) são substituídos por cátions trivalentes M³⁺ criando lamelas carregadas positivamente¹. As cargas são balanceadas através da intercalação de ânions e moléculas de água formando um composto de fórmula geral [M²⁺_(1-x)M³⁺_x(OH)₂A^{m-}_(x/m-)·nH₂O]. Na literatura são encontrados trabalhos com o uso de HDL para degradação fotocatalítica de compostos orgânicos². Nesse contexto o estudo da estrutura de banda dos HDL com diferente composição lamelar e aniônica pode auxiliar na determinação do HDL a ser utilizado no processo.

MÉTODOS

Os cálculos foram realizados utilizando o pacote Quantum-Espresso³, baseado na DFT com condições de contorno periódicas. O funcional utilizado foi o PW91. A energia de corte utilizada foi 50Ry e uma amostragem de pontos k de 2x2x2 para supercélula (2√3 x √3)R30 e 3x3x3 para a supercélula (√3 x √3)R30. Os cálculos G₀W₀ foram realizados utilizando o código BerkleyGW⁴.

RESULTADOS

Todas estruturas dos HDL foram otimizadas o espaçamento basal calculado para algumas estruturas pode ser visto na Tabela 1. O gap de banda eletrônico DFT e GW é mostrado na Tabela 2 e a estrutura de banda na Figura 1.

Tabela 1: Espaçamento basal dos HDL simulados.

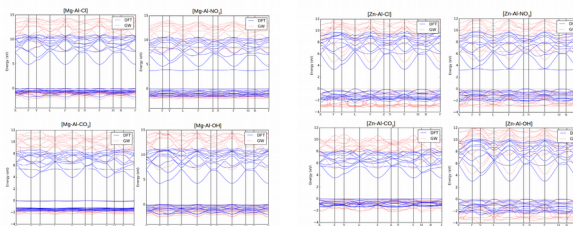
Estrutura	Calculado (Å)	Experimental (Å)	Erro (%)
Mg-Al-CO ₃	7,58	7,60	0,26
Mg-Al-NO ₃	8,94	8,99	0,55
Zn-Al-Cl	7,79	7,83	0,51

Zn-Al-OH	7,49	7,26	3,16
----------	------	------	------

Tabela 2: Gap de banda eletrônico dos HDL.

Estrutura	DFT	GW
Mg-Al-CO ₃	3,75	7,08
Mg-Al-NO ₃	3,97	6,35
Mg-Al-Cl	4,83	7,47
Mg-Al-OH	4,25	6,99
Zn-Al-CO ₃	3,16	4,71
Zn-Al-NO ₃	3,53	5,10
Zn-Al-Cl	3,28	4,71
Zn-Al-OH	2,91	4,03

Figura 1: Estrutura de bandas DFT e GW dos HDL.



CONCLUSÕES

As estruturas otimizadas estão de bom acordo com experimental, a diferença de energia entre o maior e menor gap em cada tipo de lamela foi de 1 eV no cálculo GW. Somente o HDL Mg-Al-OH apresentou gap de banda eletrônico direto.

REFERÊNCIAS

- ¹Cavani, F., et al., Catal. Today, 1991, 11, 173-301.
- ²Valente, J. S. et al. Appl. Catal. B-Environ., 2009, 90, 330-338.
- ³Giannozzi, P. et al., J. Phys.: Condens. Matter 2009, 21, 395502–395521.
- ⁴Deslippe, J. et al., Comput. Phys. Commun. 183, 1269 (2012).

AGRADECIMENTOS

FAPEMIG, CNPq, CAPES, CENAPAD-SP, Petrobras



XX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

10 a 14 de novembro de 2019
Centro de Convenções de João Pessoa
Paraíba - Brasil

Novel 2D Materials from Exfoliation of Layered Hydroxide Salts

Sérgio R. Tavares (PQ),¹ Pedro I. R. Moraes (PG),¹ Rodrigo B. Capaz (PQ),² Alexandre A. Leitão (PQ)¹

sergiorodriguestavares@ice.ufjf.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, 36036-330, Brazil; ²Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68528, Rio de Janeiro, RJ 21941-972, Brazil

Keywords: (Exfoliation, Layered Hydroxide Salts, DFT, Energy Gap, Defects).

INTRODUCTION

2D materials hold the promise to provide truly disruptive applications, with the potential to revolutionize many different fields, such as energy, health, electronics, space and many other more.

Many 2D materials can be obtained by exfoliation of layered materials. Interesting classes of layered materials which have not been extensively explored as platforms for 2D materials are layered double hydroxide (LDHs) and LHSs. Many LDHs have been successfully exfoliated into 2D form, but 2D LHSs have been less studied.

Herein, DFT calculations were used to explore different properties, such as the exfoliation energy and the band structure, of the 2D forms of four representative structures of Zn-based LHSs: $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $NaZn_4(OH)_6SO_4Cl \cdot 6H_2O$.

METHODS

All *ab initio* calculations were performed using the codes available in the Quantum Espresso package, which implements the DFT under periodic boundary conditions with plane wave functions as a basis set. The exfoliated forms of these structures were simulated by the insertion of a vacuum layer along the z-direction. Each of these 2D forms was studied by considering 1, 2 and 3 layers for each structure and also by the optimization of the layer parameters in the lateral directions, while the cell size along the z-direction was kept frozen during the geometry optimizations.

RESULTS

The exfoliation energies of the multilayer structures presented the following energetic order: $NaZn_4(OH)_6SO_4Cl \cdot 6H_2O$ and $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O > Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$. The exfoliation energies fall near $30 \text{ meV}/\text{Å}^2$, which sets the boundary between “easily exfoliable” and “potentially exfoliable” materials, according to the classification of Mounet *et al.*¹ This is also suggestive of the important contribution of electrostatic interactions - and not only van der

Waals - in determining the strength of layer binding in these systems.

The band structures of the studied materials show that the bulk forms of the investigated compounds present an indirect band gap. In the case of $NaZn_4(OH)_6SO_4Cl \cdot 6H_2O$, even the exfoliated forms present this type of band gap. On the other hand, the monolayer structures of $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ and $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ present direct band gaps. The band structures of these dehydrated structures were also constructed in order to verify if the gaps are direct or indirect. In the case of $NaZn_4(OH)_6SO_4Cl$ and $Zn_5(OH)_8Cl_2$, the gaps are direct at Γ , while the gap of $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$ is indirect. LHSs may also offer the flexibility of tuning the electronic structure upon removal of cations and anions. LHSs may also offer the flexibility of tuning the electronic structure upon removal of cations and anions. The calculations showed that the cation/anion removal substantially altered the electronic bands, leading to the formation of metallic states.

CONCLUSIONS

All four investigated compounds can be classified in the boundary between “easily exfoliable” and “potentially exfoliable” materials based on their exfoliation energies. Monolayer zinc hydroxide structures are 2D semiconductors and their gap energy and character (direct or indirect) can be tuned by thickness and dehydration. Finally, we found that these monolayer structures can be doped with electrons or holes by means of anion or cation removal from the interlayer region. Hopefully, these promising features will promote further experimental investigations in these systems.

REFERENCES

Mounet, N.; Gibertini, M.; Schwaller, P.; Campi, D.; Merkys, A.; Marrazzo, A.; Sohier, T.; Castelli, I. E.; Cepellotti, A.; Pizzi, G.; Marzari, N. *Nature Nanotechnology* 2018, 13, 246 - 252.

ACKNOWLEDGMENTS

Ex.: UFJF, CNPq, CAPES, FAPEMIG, CENAPAD-SP, CENPES/Petrobras

Estimative of the Lifetime of Buckyballs Dimers from the Solutions of the Nuclear Schrödinger Equation

Luciano Ribeiro (PQ),^{1*} Rodrigo A. L. Silva (PG),² Daniel F. S. Machado (PQ),³ Heibbe C. B. de Oliveira (PQ).⁴

lribeiro@ueg.br

¹Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, UEG, Anápolis, GO; ²Grupo de Semicondutores Orgânicos, Instituto de Física, Câmpus Darcy Ribeiro, UnB, Brasília, DF; ³Laboratório de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular I (LEEDMOL I), Instituto de Química, UnB, Brasília, DF; ⁴LEEDMOL II, Instituto de Química, UFG, Goiânia, GO, Brazil

Palavras Chave: Fullerene dimers, Spectroscopic Properties, Dunham, DVR, QTAIM, Lifetime.

INTRODUCTION

In this work, we modeled the interaction between two fullerenes with a minimalist approach considering the dimer as a pseudo-diatomic problem. Within this approach, we estimated the lifetime of $(C_{20})_2$, $(C_{24})_2$, $(C_{36})_2$, $(C_{60})_2$, $(C_{70})_2$ and $(C_{84})_2$ fullerenes dimers. To fit the potential energy curve (PEC) for the intermolecular interaction potential, we utilized the Extended Rydberg function. The values of the spectroscopic constants, equilibrium vibrational harmonic constant ω_e , anharmonic constant $\omega_e x_e$ and rotational constants B_e and α_e was obtained through Dunham's and confirmed by the Discrete Variable Representation's methods which solves the nuclear Schrödinger equation.

METHODS

For all dimers we performed a rigid scan, spanning in intervals of 0.1 Å (see Fig. 1). Under the Density Functional Theory framework at the level ω B97xD/6-31G(d) with Grimme's D2 empirical dispersion model¹. All calculation was implemented in the software Gaussian 09.

To assess the stability of the systems studied here, we employed Slater's theory to calculate the lifetime of such fullerene dimers,

$$\tau(t) = \frac{1}{\omega_e} e^{\frac{D_e - E_{0,0}}{RT}}, \quad (1)$$

where, $\tau(t)$ is the lifetime, ω_e that is associated with the harmonic equilibrium frequency, $E_{0,0}$ is the rovibrational energy for ν and J equal to zero, R is ideal gas constant. According with Slater's theory, the values obtained employing Eq. 1 are only valid for high and intermediate pressure values.

RESULTS

Figure 1 presents the PECs for all dimers, and shows that as the number of carbon atoms increases, the intermolecular interaction is magnified. This fact can be observed by increasing the depth of the PECs, presented in Figure 1.

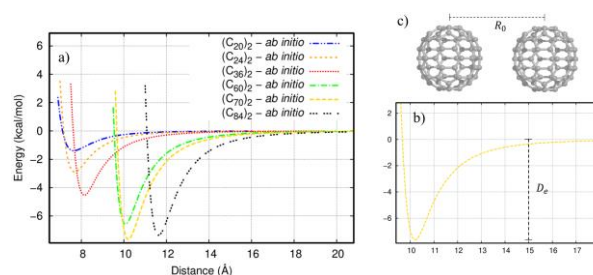


Figure 1 - a) *Ab initio* PECs for buckyballs dimers; b) Dissociation energy D_e indication and c) equilibrium distance R_0 between monomers of for the $(C_{70})_2$ dimer.

CONCLUSIONS

The fitting procedure of the PECs proved to be satisfactory, since the errors point by point, is close to 0,01 kcal·mol⁻¹ in the equilibrium region. We performed a lifetime calculation, and the results showed that the systems studied here present a lifetime larger than 1 ps. This fact is an evidence that these van der Waals fullerene dimers are stable structures. In addition, it was observed that the lifetime curves have the same tendency of the D_e value.

The larger D_e the larger interaction area is presented by C_n monomers, when they are in the configuration studied here. As it was mentioned earlier, this configuration was chosen because it is the more stable configuration for the $(C_{70})_2$ dimer².

REFERENCES

- Grimme, S. ; *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- Silva, R. A. L.; de Brito, S. F.; Machado, D. F. S.; Carvalho-Silva, V. H.; de Oliveira, H. C. B.; Ribeiro, L. ; *J. Mol. Model.* **2018**, *24*, 235.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the following Brazilian agencies for financial support: CNPq, CAPES and FAPEG.



LISTA DOS PARTICIPANTES

LISTA DOS PARTICIPANTES

Código	Participante	Instituição	E-mail
FL.01	ACASSIO ROCHA SANTOS	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	acassioroch@gmail.com
FL.02	ADALBERTO VASCONCELOS SANCHES DE ARAÚJO	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	adalberto.araujo@usp.br
PA.08	ADELIA JUSTINA AGUIAR AQUINO	TEXAS TECH UNIVERSITY – USA	adelia.aquino@univie.ac.at
	ADEVÂNIA JUSTINO DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCAR)	adevaniajustino@hotmail.com
PA.03	AGNIESZKA KUC	HZDR INSTITUTE OF RESOURCE ECOLOGY – GERMANY	a.kuc@hzdr.de
PN.001	ALAN GUILHERME FALKOWSKI	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)	agf18@ifi.unicamp.br
PN.002	ALBERT JORGIVAN FILHO WESLEY HESS DE SOUSA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	albertwesleyhess@gmail.com
PN.003	ALDINEIA PEREIRA DA SILVA	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	aldineiapereira@hotmail.com
PA.14	ALEXANDRE AMARAL LEITÃO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA (UFJF)	alexandre.leitao@ufjf.edu.br
PA.10	ALEXANDRE BRAGA DA ROCHA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	rocha@iq.ufrj.br
PN.004	ALEXSANDER CARVALHO VENDITE	INSTITUTO DE FÍSICA DA USP	alexsander.vendite@usp.br
PL.09	ALFREDO MAYALL SIMAS	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	simas.ufpe.br@gmail.com
PN.005	ALISON DE SOUSA REBOUÇAS	UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ (UFC)	alisonreboucas@gmail.com
PL.07	ALVARO RAFAEL MUÑOZ CASTRO	UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHILE	armunozc@gmail.com
PN.006	AMANDA DORNELA TORRES	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	dornelaamanda@gmail.com
PN.007	AMANDA ZIVIANI DE OLIVEIRA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO (UFES)	amanda_ziviani@hotmail.com
FL.03	AMAURI FRANCISCO DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	amauriquimica@gmail.com
PN.008	AMIR LIPMAN PERLIN	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	a.mir.l@hotmail.com
PN.009	ANA ALICE MANO SAMPAIO	SERVIÇO SOCIAL DA INDÚSTRIA	analice_mano@hotmail.com
PN.010	ANA CAROLINA FERREIRA DE ALBUQUERQUE	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	anacarol_albuquerque@hotmail.com
	ANA CAROLINA LONGONI DE CASTRO VICENTE	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)	anacarol.longoni@gmail.com
PN.011	ANA ELIZABETE DE ARAÚJO MACHADO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	aeam@ufpe.br
PN.012	ANA GABRIELA COELHO OLIVEIRA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)	anagabrielacoelho90@gmail.com
PN.013	ANA VIRGINIA FROTA GUIMARAES	INSTITUTO CARLOS CHAGAS - FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ	virginiafguimaraes@gmail.com
PA.18	ANDRÉ FARIAS DE MOURA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCAR)	moura@ufscar.br
FL.04	ANGELE AJA-FOWE	INSTITUTE OF PHYSICS UNIVERSITY OF SAO PAULO	afowe@if.usp.br

Código	Participante	Instituição	E-mail
PN.014	ANNE KÉLLEN DE NAZARÉ DOS REIS DIAS	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	annekellenreis@gmail.com
	ANTONIO CARLOS BORIN	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	ancborin@iq.usp.br
	ANTONIO EDUARDO DA HORA MACHADO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)	aehmachado@gmail.com
PN.015	ANTONIO HENRIQUE DA SILVA FILHO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO (UFMT)	antoniosilva@politec.mt.gov.br
CO.01	ANTONIO JOÃO DA SILVA FILHO	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	antonio.sjf@gmail.com
PN.016	ANTONIO LEVI FELIZARDO DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	felizardolevi@gmail.com
PN.017	ANTONIO RICARDO BELINASSI	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	arbelinassi@usp.br
FL.05	ARNALDO CARLOS LUCAS	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	arnaldo.carlos.lucas@gmail.com
PN.018	ARTHUR DA CUNHA PAES GIL VENTURA	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	arthurventura@id.uff.br
	ATAUALPA ALBERT CARMO BRAGA	INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO	ataualpa@iq.usp.br
PN.019	AUGUSTO CESAR AZEVEDO SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCAR)	augustoc537@gmail.com
CO.02	AUGUSTO FARIA OLIVEIRA	TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN	augustof.chem@gmail.com
PN.020	AZIZ ABRÃO FILHO	UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB)	aziz_abrao@hotmail.com
PN.021	BÁRBARA MARIA TEIXEIRA COSTA PELUZO	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)	bmpeluzo@ifi.unicamp.br
PN.022	BASSIM MOUNSSEF JR.	INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO	bassim.mounssef@usp.br
PN.023	BEATRIZ COSTA GUEDES	UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB)	beatrizcostagguedes@gmail.com
PN.024	BRENDA KATHLEEN DE ALMEIDA	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)	brendakathleen@id.uff.br
PN.025	BRENO ALMEIDA SOARES	UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)	basoares@ufg.br
PN.026	BRENO RODRIGUES LAMAGHERE GALVÃO	CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS (CEFET/MG)	brenogalvao@gmail.com
PN.027	BRUNA LUANA MARCIAL	INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO (IF Goiano)	bruna.marcial@ifgoiano.edu.br
	BRUNO ARAÚJO CAUTIERO HORTA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	bruno.horta@gmail.com
CO.03	BRUNO BERCINI DE ARAUJO	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)	bruno.bercini@gmail.com
PN.028	CAMILA MARIA BENEVIDES MACHADO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	ppgcamila@gmail.com
PN.029	CAMILLE DE MELLO BEZERRA	UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (UERJ)	camillebezerra1@gmail.com
	CAMILO DE ARAUJO NASCIMENTO	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	camilo_nascimento@yahoo.com.br
PN.213	CARLA GRIJÓ FONSECA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA (UFJF)	carla.grijo@ice.ufjf.br
PN.214	CARLA VIEIRA SOARES	UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA (UFJF)	carlavieira@ice.ufjf.br
PN.030	CARLOS ALBERTO MOREIRA DE MELO NETO	UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB)	cammneto@gmail.com

Código	Participante	Instituição	E-mail
PN.031	CARLOS VITAL DOS SANTOS JÚNIOR	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	carlos1995junior@gmail.com
PN.032	CATHERINE RODRIGUES SIQUEIRA DE SOUZA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	catherinesiqueira1@hotmail.com
	CLEBIO SOARES NASCIMENTO JR.	UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI (UFSJ)	clebio@ufsj.edu.br
PN.033	CLEITON DOMINGOS MACIEL	INSTITUTO FEDERAL DE SÃO PAULO	cleiton.maciell@gmail.com
PN.034	CLEUTON DE SOUZA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS (UFAM)	cleutonsouza@ufam.edu.br
PN.035	CRISTIANO DE SOUZA ALMEIDA	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	crismolar@bol.com.br
PA.01	DANA NACHTIGALLOVÁ	THE CZECH ACADEMY OF SCIENCES	dana.nachtigallova@marge.uochb.cas.cz
PN.036	DANIEL DE CASTRO ARAUJO VALENTE	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	danielcastrovalente@gmail.com
	DANIEL FRANCISCO SCALABRINI MACHADO	UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB)	daniel_scalabrini@outlook.com
PN.037	DANIEL GABRIEL DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	danielgabriel.s@outlook.com.br
	DANIELE VAL ROCHA	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	daniele.dvr@outlook.com
PN.038	DAVID WILIAN OLIVEIRA DE SOUSA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	david.sousarj@yahoo.com.br
PA.17	DEMETRIO ANTONIO DA SILVA FILHO	UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB)	dasf@unb.br
PN.039	DIEGO EDUARDO DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	diegoeduardo018@gmail.com
PN.040	DIEGO JOSÉ PIMENTA DE CARVALHO	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)	diego.pimenta.carvalho@gmail.com
	DIEGO JOSÉ RAPOSO DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	sherlockmang@yahoo.com.br
PN.041	DIEGO NASCIMENTO DE JESUS	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	diego.n.jesus@gmail.com
PN.042	DIULLIO PEREIRA DOS SANTOS	UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB)	diullio@hotmail.com
PN.043	DOUGLAS CRISTIANO GOMES NEVES	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	douglas cristiano@id.uff.br
PN.044	DOUGLAS DE SOUZA GONÇALVES	UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS (UFAM)	douglas.ufam@gmail.com
PN.045	DOUGLAS LOPES BERNARDO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	profdouglaslopesb@gmail.com
PN.046	EDILSON BESERRA DE ALENCAR FILHO	FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO (UNIVASF)	edilson.beserra@univasf.edu.br
	EDNILSOM ORESTES	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	ednilsono@hotmail.com
CO.04	EDSON FIRMINO VIANA DE CARVALHO	UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA)	edfcar@yahoo.com.br
PN.047	EDUARDO DE CASTRO AGUIAR	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO (UFRPE)	castro.eduardo@gmail.com
PN.048	EDUARDO LEMOS DE SA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ (UFPR)	edulsa@quimica.ufpr.br
PN.049	EDUARDO VICTOR SANTANA DOS ANJOS	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO (UFRPE)	dudivictor.ea@gmail.com
CO.05	ÉGIL DE BRITO SÁ	UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ (UFPI)	egil.sa@ufpi.edu.br

Código	Participante	Instituição	E-mail
PL.03	ELFRIEDE MARIA ELIZABETH CREMER	SOUTHERN METHODIST UNIVERSITY	ekraka@gmail.com
	ELIZETE VENTURA DO MONTE	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	elizete@quimica.ufpb.br
PN.050	ELY GIANCOLI FERREIRA DE MIRANDA	INSTITUTO DE FÍSICA DA USP	ely.miranda@usp.br
PN.051	ERIC BRAZIL LINDGREN	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	ericlindgren@id.uff.br
	ÉRIKA PAIVA DE MOURA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	erikapaivascc@hotmail.com
PN.052	ERIOSVALDO FLORENTINO GUSMÃO	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	eriosvaldo.gusmao@gmail.com
PN.053	ESTELA MARIANA GUIMARÃES LOURENÇO	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)	estela.mariana@hotmail.com
PN.054	EUDES ETERNO FILETI	UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO (UNIFESP)	fileti.fileti@gmail.com
PA.13	EUGENE MURATOV	UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA - USA	murik@email.unc.edu
PN.055	EWERTON MATIAS DE LIMA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	ewerton.m.lima@hotmail.com
	EZEQUIEL FRAGOSO VIEIRA LEITÃO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE (UFCG)	fq.ezequiel@gmail.com
PN.056	FELIPE MARINHO FERNANDES	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	felipemnandes@hotmail.com
PN.057	FELIPE SILVA CARVALHO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	felipe.s.carvalho_qui@hotmail.com
PN.058	FELIPE VIEIRA ZAUITH ASSAD	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	assad.felipe@usp.br
	FERNANDO GEORGETTI	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	ferpriest@hotmail.com
PN.059	FERNANDO MARQUES CARVALHO	UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB)	fernandomcar@gmail.com
PN.060	FERNANDO STEFFLER	INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO	fernando.steffler@gmail.com
PN.061	FILIPE BELARMINO DE LIMA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	filipebelima52@hotmail.com
FL.06	FLÁVIO OLÍMPIO SANCHES NETO	UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB)	flavio_olimpio@outlook.com
PN.062	FRANCIELLE CAROLINNE MACHADO SANTOS	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	franmachadosantos.20@gmail.com
PN.063	FRANCILIO RIBEIRO JUNIOR	UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB)	franciliojunior@gmail.com
PN.064	FRANCISCO BOLIVAR CORRETO MACHADO	INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA (ITA)	fmachado@ita.br
PN.065	FRANCISCO FERNANDES FRIGHETTO	UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ (UFPR)	frankhetto@hotmail.com
PN.066	FRANKLIN FERREIRA DA SILVA FILHO	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO (UFRPE)	franklinlq1@gmail.com
	FREDERICO BARROS DE SOUSA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI (UNIFEI)	fredbsousa@gmail.com
PN.067	GABRIEL DE ALBUQUERQUE BARROS	UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS (UFAM)	gabrieldealbuquerquebarros@gmail.com
FL.07	GABRIEL FERNANDO DE MELO	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	gabrielmelo@usp.br
PN.068	GABRIEL FREIRE SANZOVO FERNANDES	INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA (ITA)	gabrielsanzovo@hotmail.com
PN.069	GABRIEL HEERDT	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	gabheerdt@gmail.com

Código	Participante	Instituição	E-mail
FL.08	GABRIEL KOSSAKA MACEDO	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	kossaka.iqsc@usp.br
PN.070	GABRIELA CRISTINA SOARES RODRIGUES	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	gaby.ecologia@gmail.com
PN.071	GENISSON DOS REIS SANTOS	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	genisson_reis@hotmail.com
PA.15	GERD BRUNO DA ROCHA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	gbr@quimica.ufpb.br
PN.072	GERLÂNIA FRANCELINO RODRIGUES	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO (UFRPE)	gerlania.bel@gmail.com
PN.073	GESSENILDO PEREIRA RODRIGUES	FACULDADE REBOUÇAS	gessenildoquimica@gmail.com
PN.074	GISELY RIBEIRO CHAGAS		giselychagas@gmail.com
PN.075	GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	bauerfeldt@ufrj.br
PN.076	GUILHERME DE SOUZA TAVARES DE MORAIS	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)	gui_tmorais@hotmail.com
	GUILHERME FERREIRA DE LIMA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	guilhermeferreira2@gmail.com
PN.077	GUILHERME ZAINOTTI MIGUEL FAHUR BOTTINO	FACULDADE BARDDAL DE CIÊNCIAS CONTÁBEIS (FB-CC)	gfahurbottino@gmail.com
PN.078	GUSTAVO DE MAGALHÃES BARBOSA	UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB)	gustavobbosa@gmail.com
	GUSTAVO DIONISIO MESQUITA DOS SANTOS	UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (UERJ)	gustavo.mesquita2709@gmail.com
FL.09	GUSTAVO HENRIQUE CASSEMIRO DE SOUZA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	gustacassemiro@gmail.com
PN.079	GUSTAVO JULIANI COSTA	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	cjgustav@iq.usp.br
PN.080	GUSTAVO LAUREANO COÊLHO DE MOURA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	gustavo.moura@ufpe.br
PN.081	GUSTAVO NASCIMENTO DE OLIVEIRA	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	gustavoo@id.uff.br
PL.05	HANS LISCHKA	TEXAS TECH UNIVERSITY	hans.lischka@univie.ac.at
PN.082	HAROLDO CANDAL DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	haroldocandal@id.uff.br
	HEIBBE CRISTHIAN BENEDITO DE OLIVEIRA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)	heibbe@ufg.br
	HEITOR AVELINO DE ABREU	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	heitorabreu@ufmg.br
PL.04	HELIO ANDERSON DUARTE	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	helioaduarte@gmail.com
PN.083	HÉLIO FERREIRA DOS SANTOS	UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA (UFJF)	helio.santos@ufjf.edu.br
	HEMILLY OLIVEIRA SOUZA	UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA (UEPB)	hemillyoliveirasouza@gmail.com
PN.084	HENRIQUE BRANDÃO CERQUEIRA DE AZEVEDO	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	henrique.cerqueira94@gmail.com
PN.085	HENRIQUE MUSSELI CEZAR	INSTITUTO DE FÍSICA DA USP	henrique.musseli@gmail.com
PA.07	HERBERT DE CASTRO GEORG	UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)	hcgeorg@ufg.br
	HERMES FERNANDES DE SOUZA	UNIVERSIDADE DE FORTALEZA (UNIFOR)	hermesfm@gmail.com
	HIGO DE LIMA BEZERRA CAVALCANTI	INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA PARAÍBA (IFPB)	higo.lima@gmail.com

Código	Participante	Instituição	E-mail
PN.086	HISLA DA SILVA CAVALCANTE	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO (UFRPE)	hislacavalcante@gmail.com
PA.20	HUBERT STASSEN	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)	hubert.stassen@ufrgs.br
PN.087	HUGO DE OLIVEIRA BATAEL	UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO (UNESP)	hugobatelll@gmail.com
	IAGO LYRA HAMMES	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	iagohammes@gmail.com
PN.088	IGOR ARAUJO LINS	UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA (UFBA)	igoralins@gmail.com
PN.089	IGOR BARDEN GRILLO	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	barden.igor@gmail.com
PN.090	INÁCIO ALVES DOS SANTOS	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO (UFRPE)	inacioalvs@gmail.com
PN.092	INGRID GUARNETTI PRANDI	UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS (UFLA)	ingrid.prandi@gmail.com
	IRAN FERREIRA DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	iran.quimica@hotmail.com
FL.10	ISABELLA DE MELO SILVA ROSADO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	isabella.rosado11@gmail.com
	ITALO CURVELO DOS ANJOS	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO (UFMT)	italocurvelo@gmail.com
PN.091	ITALO NUTA RIBEIRO	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS (UEG)	italonuta@gmail.com
PA.16	ITAMAR BORGES JUNIOR	INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA (IME)	itamar@ime.eb.br
PN.093	IVANNA GISELE ROSENDA DOMINGOS	INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO	ivanna@iq.usp.br
PN.094	JAKLER NICHELE NUNES	INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA (IME)	jakler.ime@gmail.com
PN.095	JANIEL JAKSON DE OLIVEIRA	UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA (UEPB)	janiel.quimica@gmail.com
PN.096	JEAN MONIZ BRAGA AMARAL DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	jeanmoniz@outlook.com
	JEFFERSON RICHARD DIAS DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS (UFG)	jrichardquimica@gmail.com
PN.097	JESSICA ITAIANE RAMOS DE SOUZA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	jeitaiane@gmail.com
PN.098	JHONATAS RODRIGUES DE CARVALHO	UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ (UTFPR)	jhol-rc@hotmail.com
PN.099	JHONATHAN ROSA DE SOUZA	FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC (UFABC)	jhonathan.souza@ufabc.edu.br
PN.100	JHONY RIBEIRO ALVES	INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA PARAÍBA (IFPB)	jhonyribeiro-17@hotmail.com
PN.101	JHULIE ALEXANDRE DE OLIVEIRA	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO (UFRPE)	jhulie.ab@outlook.com
PN.102	JOAO BOSCO PARAISO DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	paraiso@ufpe.br
PN.103	JOÃO GABRIEL FARIAS ROMEU	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	joao.romeu@usp.br
PN.104	JOÃO GUILHERME SIQUEIRA MONTEIRO	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	joao_guilherme@id.uff.br
CO.06	JOAO MANUEL MARQUES CORDEIRO	UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO (UNESP)	joao.cordeiro@unesp.br

Código	Participante	Instituição	E-mail
PN.105	JOAO PEDRO BRAGA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	jppbraga@gmail.com
PA.11	JORGE ALBERTO MORALES	TEXAS TECH UNIVERSITY – USA	jorge.morales@ttu.edu
PN.106	JOSE ADRIANO DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS (UFAL)	jose.adriano.ds@gmail.com
PN.107	JOSÉ GERALDO MENDES CASTRO JÚNIOR	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	juniorcastro1986@gmail.com
FL.11	JOSE GUTEMBERGUE DE MENDONÇA	UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA (UEPB)	gutembergue.13@gmail.com
PN.108	JOSE OTALICIO DA COSTA MENDES	UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA (UEPB)	Otalicio.akatsuki@gmail.com
	JOSÉ ROBERTO ARAÚJO	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	jrpolimar@yahoo.com.br
	JOSE WALKIMAR DE MESQUITA CARNEIRO	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	jose_walkimar@id.uff.br
PN.109	JOSEFREDO RODRIGUEZ PLIEGO JUNIOR	UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI (UFSJ)	pliego@ufsj.edu.br
PN.110	JUDITH DE PAULA ARAUJO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA (UFJF)	judith.araujo@ifsudestemg.edu.br
PN.111	JULIA DE CARVALHO SANTOS	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	juliadcasantos@gmail.com
PN.112	JÚLIA MARIA ARAGON ALVES	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	aragon.alves@gmail.com
PN.113	JULIANA ANGEIRAS BATISTA DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	juangeiras@yahoo.com.br
	JULIANA FEDOCE LOPES	UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI (UNIFEI)	jfedoce@unifei.edu.br
PN.114	JULIO CESAR RUIVO COSTA	INSTITUTO DE FÍSICA DA USP	ruivo@if.usp.br
PN.115	JULIO COSME SANTOS DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS (UFAL)	juliodcsasilva@gmail.com
	JULIO SANTOS REBOUCAS	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	jsreboucas@gmail.com
PN.116	JURACY REGIS DE LUCENA JUNIOR	UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA (UEPB)	jruepb@yahoo.com.br
PN.117	KAIO HEMERSSON OLIVEIRA ROMÃO	INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA PARAÍBA (IFPB)	kainromao@gmail.com
PA.09	KALINE RABELO COUTINHO	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	kaline@if.usp.br
	KAREN CACILDA WEBER	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	karen@quimica.ufpb.br
PN.118	KARINE NASCIMENTO DE ANDRADE	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	karineandrade@id.uff.br
PN.119	KATHIA MARIA HONORIO	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	kmhonorio@usp.br
FL.12	KELLY FERNANDES PESSOA LAEBER	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	fpkelly@hotmail.com
PL.08	KENNETH MERZ	MICHIGAN STATE UNIVERSITY	merzjrke@msu.edu
CO.07	KEYLA MIRELLY NUNES DE SOUZA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	keyla.mirelly@gmail.com
PN.120	LAIS PETRA MACHADO	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	lais.petra@hotmail.com
PN.215	LARISSA LAVORATO LIMA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA (UFJF)	larissa.lavorato@ice.ufjf.br
PN.121	LARISSA PEREIRA NOGUEIRA MACHADO	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	lpn.machado@hotmail.com
PN.122	LEANDRO REZENDE FRANCO	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	leofrancofisica@gmail.com

Código	Participante	Instituição	E-mail
PN.123	LEONARDO BAPTISTA	UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (UERJ)	leobap@gmail.com
PN.124	LEONARDO BITENCOURT VETRITTI	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	leonardo.vetritti@usp.br
PN.125	LEONARDO LAÉRCIO DOS SANTOS	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	leoufpe.br@gmail.com
PN.126	LEONARDO MIGUEL FARIAS DE OLIVEIRA	INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO	leonardomfoliveira@gmail.com
PN.127	LETÍCIA ALVES DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA (UFU)	alves.chem@gmail.com
PL.02	LETICIA GONZÁLEZ	UNIVERSITY OF VIENNA	leticia.gonzalez@univie.ac.at
FL.13	LETICIA MAIA PRATES	UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (UERJ)	leticiamaiapr@gmail.com
PN.128	LISANDRA PAULINO DOS SANTOS	UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (UERJ)	lisandrapaulinosantos@gmail.com
PN.129	LUAN GABRIEL FONSECA DOS SANTOS	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	sfonsecaluan@gmail.com
FL.24	LUCAS CHUMAN SANTANA	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)	lucas_chumansantana@hotmail.com
FL.14	LUCAS GIAN FACHINI	UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ (UFPR)	lgfachini@ufpr.br
PN.130	LUCELMA PEREIRA DE CARVALHO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	lucelmacarvalho@gmail.com
	LUCIANA GUIMARAES	UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI (UFSJ)	lucianaguimaraes@ufs.edu.br
PN.131	LUCIANA SCOTTI	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	luciana.scotti@gmail.com
PN.132	LUCIANO COSTA	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	lccosta@id.uff.br
PN.218	LUCIANO RIBEIRO	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS (UEG)	lribeiro@ueg.br
PN.133	LUIS OCTAVIO DE ARAUJO	UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ (UTFPR)	luisoct_@hotmail.com.br
CO.08	LUIZ ANTÔNIO SODRÉ COSTA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA (UFJF)	luiz.costa@ufjf.edu.br
PN.134	LUIZ EDUARDO GOMES DA CRUZ	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	luiz_eduardo_gc@hotmail.com
PN.135	LUIZ FELIPE GOMES REBELLO FERREIRA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	felzrt@gmail.com
PN.136	LUIZ FELIPE GUAIN TEIXEIRA	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	lfguaint@iq.usp.br
PN.137	LUIZ FERNANDO DE ARAUJO FERRÃO	INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA (ITA)	ferrao@ita.br
PN.138	MAIARA OLIVEIRA PASSOS	UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA (UFBA)	maipassos05@gmail.com
PN.139	MAICON PIERRE LOURENÇO	UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO (UFES)	maiconpl01@gmail.com
PN.140	MARCELO ANDRÉ PETRY PONTES	INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA (ITA)	marceloappontes@gmail.com
PN.141	MARCELO MONTENEGRO RABELLO	FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO (UNIVASF)	montenegro.rabello@gmail.com
PN.142	MARCELO VIEIRA ALVES	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	marcelovieraalves@gmail.com
	MARCO ANTONIO CHAER DO NASCIMENTO	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	chaer01@gmail.com

Código	Participante	Instituição	E-mail
	MARCOS ROBERTO LOURENZONI	FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ	marcos.lourenzoni@gmail.com
PN.143	MARCUS TULLIUS SCOTTI	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	mtscotti@gmail.com
FL.15	MARIANA DA SILVA GOMES	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	gomesmariana997@gmail.com
	MARIANA GUEDES BEZERRA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	marianaguedez0298@gmail.com
PN.144	MARIANA TORETTI CALDEIRA	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)	marytoretti@gmail.com
PL.01	MARIO BARBATTI	AIX MARSEILLE UNIVERSITY	mario.barbatti@univ-amu.fr
PN.145	MARISA CARVALHO DE OLIVEIRA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)	marisa-coliveira@hotmail.com
FL.16	MATEUS AUGUSTO MARTINS DE PAIVA	CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS (CEFET/MG)	mts381@gmail.com
PN.146	MATEUS COSTA E SILVA BICHELS DE OLIVEIRA	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	mat.csbo@gmail.com
PN.147	MATEUS FERNANDES VENÂNCIO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	mateusfvenancio@gmail.com
PN.148	MATEUS MACEDO QUINTANO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	mateus-mq@hotmail.com
PN.149	MATEUS RIBEIRO LAGE	UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA)	mateusrlage@hotmail.com
PN.150	MATHEUS MORATO FERREIRA DE MORAES	FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC (UFABC)	matheusmorat@gmail.com
PN.151	MAURICIO DOMINGUES COUTINHO NETO	FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC (UFABC)	mauricio.neto@ufabc.edu.br
	MAURÍCIO TAVARES DE MACEDO CRUZ	UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (UERJ)	cruzmtmr@gmail.com
PN.152	MAYARA DOS SANTOS MAIA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	mayarasmaia@hotmail.com
CO.09	MAYK CALDAS RAMOS	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	maykcaldas@gmail.com
PN.153	MAYZZA MÁRCIA ARAUJO DO NASCIMENTO	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	mayzzaaraujo.quim@hotmail.com
PN.154	MICHELL DE OLIVEIRA ALMEIDA	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	michell.almeida@usp.br
PN.155	MILENA DE AGUIAR PEREIRA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	milenaaguiarj18@gmail.com
PN.156	MILENA DINIZ LESSA	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	milenadin@gmail.com
PN.157	MILENA PALHARES MARINGOLO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO (UFMT)	maringolomp@gmail.com
PN.158	MURILO DE OLIVEIRA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ (UFPR)	murilo.duel@gmail.com
PN.159	NATÁLIA FERNANDES FROTA OLIVEIRA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ (UFC)	frotanff@hotmail.com
PN.160	NATALIA FERREIRA DE SOUSA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	nataliaferreira.nfs@gmail.com
PN.161	NATALIA LUSSARI VRECH	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	nlussari@iq.usp.br
	NATHALIA BEZERRA DE LIMA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	nathaliabl@yahoo.com.br
PN.162	NATIELI ALVES DA SILVA	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	natieli.iqsc@usp.br

Código	Participante	Instituição	E-mail
PN.163	NEILA CRISTINA FONSECA MACHADO	FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC (UFABC)	neilamachado@gmail.com
PN.164	NELSON HENRIQUE MORGON	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)	nhmorgon@unicamp.br
PN.165	NEUBI FRANCISCO XAVIER JUNIOR	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	neubijr@gmail.com
PN.166	NICOLA LEONE DA ROCHA	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)	nicola.rleone@gmail.com
PA.12	OSCAR VENTURA	UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA – URUGUAY	oscar.n.ventura@gmail.com
PN.167	OSMAIR VITAL DE OLIVEIRA	INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO (IFSP)	osmair@ifsp.edu.br
	OTÁVIO LUIS DE SANTANA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	otavio.quimica@gmail.com
CO.10	PATRICK RODRIGUES BATISTA	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	patrick@iq.usp.br
PA.05	PAULA HOMEM DE MELLO	FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC (UFABC)	paulahmello@gmail.com
PN.169	PAULO AUGUSTO NETZ	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL (UFRGS)	paulo.netz@gmail.com
PN.170	PAULO HENRIQUE DE SANTANA MIRANDA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)	paulxvii@hotmail.com
PN.216	PEDRO IVO RODRIGUES MORAES	UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA (UFJF)	pedroivo@ice.ufjf.br
PL.06	PETER TAYLOR	AARHUS UNIVERSITY - DENMARK	pete@tju.edu.cn
PN.171	PRESCILA GLAUCIA CHRISTIANINI BUZOLIN	UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO (UNESP)	prescila.buzolin@unesp.br
	PUSPITAPALLAB CHAUDHURI	UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS (UFAM)	puspito@ufam.edu.br
PA.02	RAFAEL C. BERNARDI	UNIVERSITY OF ILLINOIS	rcbernardi@ks.uiuc.edu
PN.172	RAFAEL MAIFREDE MOTTA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO (UFMT)	rafaelmaifrede@gmail.com
PN.173	RAFAEL SOUZA MATTOS	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	rafaelcp93@gmail.com
PN.174	RAFAELA MOLINA DE ANGELO	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	rafaela.molina.angelo@usp.br
PN.175	RAFAELA ROMÃO DE SÁ	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	rafaela.rom@hotmail.com
PN.176	RAILTON BARBOSA DE ANDRADE	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	railtoncg@gmail.com
PN.177	RÁVILLA HERRERA FERREIRA DE SOUZA	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS (UEG)	ravillaherrera@hotmail.com
PN.178	RÉGIS CASIMIRO LEAL	INSTITUTO FEDERAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO GRANDE DO NORTE	regis.casimiro@ifrn.edu.br
PN.179	RENALDO TENORIO DE MOURA JUNIOR	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	renaldotmjr@gmail.com
PN.180	RENAN AUGUSTO PONTES RIBEIRO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCAR)	ribeiroapr@gmail.com
	RENATA DINIZ	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	dinizr@ufmg.br
FL.17	RENE ALBERTO ALVAREZ DONADO	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)	renealbertofmc@gmail.com
PN.181	RENE FELIPE KEIDEL SPADA	INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA (ITA)	rfkspada@ita.br

Código	Participante	Instituição	E-mail
PN.182	RICARDO ALMIR ANGNES	INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO	ricardo_almir@hotmail.com
FL.18	RICARDO DE LIMA	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	ricardo2.lima@usp.br
	RICARDO LUIZ LONGO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	longo@ufpe.br
PN.183	RITA YANKA PEREIRA DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)	yanka.ps@hotmail.com
PN.184	ROBERTA PEREIRA DIAS	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	rdiasufpe@gmail.com
FL.19	ROBERTA SIQUEIRA SOLDAINI DE OLIVEIRA	INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA (IME)	maropela@gmail.com
PN.185	ROBERTO LUIZ ANDRADE HAIDUKE	INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS	haiduke@iqsc.usp.br
PA.19	ROBERTO RIVELINO DE MELO MORENO	UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA (UFBA)	rivelino@ufba.br
PN.186	RODOLFO GOETZE FIOROT	INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO DE JANEIRO (IFRJ)	rodolfo.fiorot@ifrj.edu.br
	RODRIGO OLIVEIRA MALHEIROS	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	roolimal.ufmg@gmail.com
	RODRIGO VEIGA TENÓRIO DE ALBUQUERQUE	UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA (UESB)	rvtalbuquerque@uesb.edu.br
PN.212	ROGÉRIO VAZ DE AZEVEDO JÚNIOR	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	rogeriovaz_quimica@hotmail.com
PA.04	ROY EDWARD BRUNS	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)	bruns@unicamp.br
PN.187	SAMILA DA SILVA GABRIEL	UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE (UFCG)	samila.sgabriel@gmail.com
PN.188	SANDERSON HUDSON DA SILVA MALTA	INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE PERNAMBUCO (IFPE)	sanderson.malta@gmail.com
FL.20	SARAH EMANUELLE PEREIRA DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	manu_sarinah@hotmail.com
PN.189	SELMA FABIANA BAZAN	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	sfbazan@hotmail.com
PN.190	SÉRGIO EMANUEL GALEMBECK	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	segalemb@usp.br
PN.217	SERGIO RODRIGUES TAVARES FILHO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA (UFJF)	sergiorodriguestavares@ice.ufjf.br
	SIDNEY RAMOS DE SANTANA	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	santanasidey@cca.ufpb.br
	SILMAR ANDRADE DO MONTE	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	silmar@quimica.ufpb.br
PN.191	SOFIA SANTOS DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)	sofiassilvam@gmail.com
PN.192	SOPHIA BEZERRA DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	sophiabs.04@gmail.com
PN.193	TAÍS FELICIA DE CARVALHO BANDEIRA DE ANDRADE	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	felicia_uned@yahoo.com.br
PN.194	TATIANE NICOLA TEJERO	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	tatiane.nicola@hotmail.com
PA.06	TERRY PAUL LYBRAND	VANDERBILT UNIVERSITY - USA	terry.p.lybrand@vanderbilt.edu
PN.195	THAYNÁ BORGES DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS (UFAM)	bs.thayna@gmail.com

Código	Participante	Instituição	E-mail
PN.196	THIAGO GOMES MENZONATTO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI (UNIFEI)	thiago.menzonato@gmail.com
	THIAGO MESSIAS CARDOZO	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	thiago.cardozo@gmail.com
	THIAGO OLIVEIRA LOPES		thiago.o.lopes@outlook.com
	TIAGO VINICIUS ALVES	UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA (UFBA)	tvinialves@gmail.com
PN.197	VERLUCIA AMANDA MACHADO DE FREITAS	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	verluciamanda@hotmail.com
PN.198	VERÔNICA MARIA DO NASCIMENTO	INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO	vero.mnascimento@gmail.com
PN.199	VICTOR AUGUSTO SANTANA DA MATA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCAR)	victorssantana.93@hotmail.com
FL.21	VICTOR HUGO MALAMACE DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	victormala22@yahoo.com.br
FL.22	VINÍCIUS HENRIQUE DA CRUZ NASCIMENTO	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	viniciuscruz1998@gmail.com
PN.200	VINICIUS NUNES DA ROCHA	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO (UFRRJ)	viniciusnunes.qi@gmail.com
PN.201	VINICIUS PICCOLI	UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS (UNICAMP)	viniciuspicoli2008@hotmail.com
PN.202	VIRGINIA CAMILA RUFINO	UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI (UFSJ)	virginiacamila12@gmail.com
FL.23	VITOCLEY BEZERRA DE MORAES	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO (UFRPE)	vitocley84@gmail.com
CO.11	VYTOR PINHEIRO OLIVEIRA	INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA (ITA)	vytor3@gmail.com
	WAGNER BATISTA DE ALMEIDA	UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE (UFF)	wbdealmeida@gmail.com
PN.203	WALBER GONÇALVES GUIMARÃES JÚNIOR	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	juniorcavs@hotmail.com
	WALLACE DUARTE FRAGOSO	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	wallace.fragoso@gmail.com
PN.204	WALLISON DOS SANTOS DIAS	UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA (UFPB)	w4llis0ndias@gmail.com
PN.205	WASHINGTON DE ALMEIDA PEREIRA	UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA (UNB)	was.a.pra@gmail.com
PN.206	WESLEY DOS SANTOS KAWAFUNE	UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO (USP)	wesley.kawafune@usp.br
	WILLIAM DANIEL ALVES BEZERRA DA SILVA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS (UFAL)	williamdaniel212@gmail.com
	WILLIAN RICARDO ROCHA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS (UFMG)	wrochauufmg@gmail.com
PN.207	YAICEL GE PROENZA	UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)	ygeproenza@gmail.com
PN.208	YAN MARQUES HENRIQUES GONÇALVES	UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (UFRJ)	yanmarques@gmail.com
PN.209	YSA BEATRIZ DANTAS MARINHO	INSTITUTO FEDERAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO GRANDE DO NORTE	ysa.beatriz.dantas@gmail.com
PN.210	YSMAILYN SIQUEIRA COSTA	FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO (UNIVASF)	ysiqueira@fis.ufal.br
PN.211	YURI ALEXANDRE AOTO	FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC (UFABC)	yuri.aoto@ufabc.edu.br

